

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Желтоножская Марина Викторовна

**Новые методические подходы к определению активности радионуклидов,
распадающихся без испускания гамма-излучения,
для решения задач радиационного мониторинга**

1.5.1. Радиобиология

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
Черняев Александр Петрович,
доктор физико-математических наук
профессор

Москва – 2025

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Радиационный мониторинг. Современное состояние	13
1.1. Система и задачи радиационного мониторинга	13
1.2. Технические средства обеспечения радиационного мониторинга	21
1.3. Методы анализа содержания радионуклидов в образцах окружающей среды	25
1.4. Радиационный мониторинг на действующих АЭС	28
1.5. Снятие реакторов с эксплуатации. Контроль радиоактивных отходов и его место в системе мониторинга	31
1.6. Радиобиологические исследования в системе радиационного мониторинга	42
Глава 2. Определение активности изотопов плутония в образцах	48
2.1. Радиобиологическое значение изотопов плутония	50
2.2. Традиционные методы измерения содержания плутония в образцах	56
2.3. Неразрушающий метод измерения содержания изотопов плутония в образцах по характеристическому излучению	65
Глава 3. Спектрометрические методы определения ^{90}Sr	83
3.1. Радиобиологическая опасность ^{90}Sr	85
3.2. Традиционные методы измерения радиостронция	91
3.3. Новые спектрометрические методы определения активности ^{90}Sr	112
Глава 4. Фотоактивационные методы определения активности долгоживущих радиоизотопов, распадающихся без испускания γ -излучения в конструкционных материалах и РАО АЭС	136
4.1. Существующие методы определения долгоживущих радиоизотопов в облученных конструкционных материалах АЭС	139
4.2. Новый фотоактивационный метод определения активности долгоживущих радиоизотопов, распадающихся без испускания γ -квантов в конструкционных материалах и РАО АЭС по активности ^{60}Co	161
4.3. Новый способ определения активности ^{10}Be в конструкционных материалах АЭС по активности ^{94}Nb	188
Глава 5. Апробация разработанных методов	195
5.1. Исследование поведения аварийных топливных выпадений в окружающей среде	195
5.2. Исследование топливных выпадений пруда-охладителя ЧАЭС	226

5.3. Изучение влияния почвенных микромицетов на деструкцию горячих частиц чернобыльского происхождения	233
5.4. Оценка дозовых нагрузок мышевидных грызунов загрязненных территорий ближней зоны ЧАЭС	258
Заключение	271
Выводы	274
Список литературы	276

Введение

Актуальность и степень разработанности темы

Важной задачей защиты окружающей среды является создание и развитие системы экологического мониторинга, способной определять и оценивать степень воздействия антропогенных факторов на здоровье населения и качество окружающей среды [1]. В связи с интенсивным развитием ядерных технологий, одним из актуальных направлений экологического мониторинга является радиационный мониторинг.

В настоящий момент можно выделить две большие категории систем радиационного контроля – постоянный контроль радиоактивного загрязнения и аварийный радиационный мониторинг. Программа аварийного радиационного мониторинга включает в себя целый ряд задач, целью которых является получение данных об источниках ионизирующего излучения, их распределении, путей их транспорта в окружающей среде, накоплении и воздействии на население в пределах территории исследования [2–4].

Отдельной проблемой радиационного мониторинга является характеристика радиоактивных отходов в отрасли ядерной энергетики. Число выводимых из эксплуатации ядерных реакторов во всем мире увеличивается в связи с тем, что первые поколения реакторов достигли конца своего расчетного срока эксплуатации. По данным [5] на 2022 г. выведены из эксплуатации 200 энергетических реакторов, более 500 исследовательских реакторов и топливных сборок. С учетом всех типов ядерных установок, количество радиоактивного металлолома оценивается ~30 млн т [6–8].

Следует отметить, что каждая из этих задач требует проведения масштабных измерений концентрации всех основных радиологически значимых радионуклидов антропогенного происхождения. Мониторинг γ -излучающих радионуклидов является относительно простым процессом, и измерения могут быть выполнены практически во всех радиохимических и физических лабораториях, оборудованных современными полупроводниковыми спектрометрами. Однако,

контроль α - и β -излучающих радионуклидов в масштабах, необходимых для решения вопросов радиационного мониторинга, представляет собой технически сложную задачу.

Загрязнение окружающей среды, вызванное испытаниями ядерного оружия, авариями на атомных электростанциях и предприятиях ядерного топливного цикла, а также их текущая деятельность требуют постоянного контроля со стороны соответствующих государственных и общественных организаций. Поэтому существует настоятельная необходимость в совершенствовании системы организации и проведения радиационного мониторинга.

Радиоактивное загрязнение окружающей среды и технологических объектов в результате аварии на Чернобыльской АЭС по-прежнему остается одной из критических задач радиационного мониторинга в связи со значительными масштабами аварии и необходимостью исследований путей переноса долгоживущих радиологически опасных радионуклидов в окружающей среде между местом выброса и человеком. Одновременно в окружающую среду попали: фрагменты облученного ядерного топлива с различным содержанием долгоживущих трансурановых нуклидов (α -излучателей); продукты деления ядерного топлива, включая один из наиболее радиобиологически опасных чистых β -излучателей – ^{90}Sr ; фрагменты облученных конструкционных материалов и графита с неизвестным радионуклидным составом. Радиус выпадений составил десятки километров. Несмотря на накопившийся к настоящему времени обширный методический опыт организации систем радиационного мониторинга, и в связи с тем, что в настоящее время на территориях, пострадавших в результате аварии на Чернобыльской АЭС, наибольший вклад в суммарную активность выпадений дают трансурановые нуклиды и долгоживущие продукты деления ^{90}Sr и ^{137}Cs , по-прежнему актуальными остались вопросы разработки оперативных неразрушающих методов массовых измерений сложно контролируемых радионуклидов, распадающихся без испускания γ -излучения, таких как чистые β -излучатели и трансурановые нуклиды.

Целью данного исследования является разработка и апробация новых методических подходов к определению содержания долгоживущих радионуклидов, распадающихся без испускания гамма-излучения, для решения задач радиационного мониторинга и контроля. Для достижения цели необходимо было решить следующие основные задачи:

1. Разработать методические подходы измерения содержания долгоживущих антропогенных радионуклидов $^{238-240}\text{Pu}$ и ^{90}Sr с использованием характеристического рентгеновского излучения, исключаяющие процедуры радиохимического разделения, но обеспечивающие необходимую точность и надежность результатов в том числе при проведении масштабных радиоэкологических исследований.

2. Разработать метод определения активности ^{90}Sr и ^{137}Cs в организме мелких животных для использования как в полевых, так и в стационарных лабораторных условиях *in vivo*.

3. Разработать комплекс новых фотоактивационных методов определения содержания долгоживущих радионуклидов, распадающихся без испускания гамма-квантов (^{10}Be , ^{36}Cl , ^{41}Ca , $^{59,63}\text{Ni}$, ^{93}Mo , ^{93}Zr), в облученных конструкционных материалах АЭС, оптимизирующий экономические и временные затраты на проведение мониторинговых исследований.

4. Провести апробацию новых разработок на территориях, загрязненных в результате радиационной аварии на Чернобыльской АЭС и промплощадке Чернобыльской АЭС, для оценки радиоэкологической обстановки, в частности для:

- изучения вертикального распределения антропогенных радионуклидов в почвах загрязненных территорий и донных отложениях пруда-охладителя Чернобыльской АЭС,
- исследования радионуклидного состава облученных конструкционных материалов 4-го энергоблока Чернобыльской АЭС,
- сравнительного анализа состава и размера топливных частиц, отобранных в почвах загрязненных территорий,
- изучения роли почвенной микробиоты в процессах деструкции топливных частиц,

- исследования *in vivo* особенностей накопления антропогенных радионуклидов в биологических видах-маркерах, обитающих на загрязненных территориях, и оценивания дозовых нагрузок биоты от внешнего и внутреннего излучения,
- на основании полученных комплексных данных расчета параметров вертикальной миграции антропогенных радионуклидов в профилях почв и прогнозной оценки развития радиоэкологической ситуации на территориях, пострадавших в результате аварии на ЧАЭС.

Методология и методы исследования:

α -, β -, γ -спектрометрические и радиохимические исследования активности радионуклидов в образцах почв, донных отложений, биоты, облученных конструкционных материалах АЭС; фотоактивационный анализ; систематизированный отбор образцов почв и отловы животных; статистическая обработка данных; математическое моделирование радиоэкологических и ядерно-физических процессов.

Объектами исследования были: радиоактивное загрязнение окружающей среды и технологических объектов в результате радиационной аварии на Чернобыльской АЭС, почва, донные отложения пруда-охладителя ЧАЭС, биота, промплощадка ЧАЭС, облученные конструкционные материалы, радиоактивные отходы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новый методический подход к определению содержания в образцах изотопов $^{238-240}\text{Pu}$ по характеристическому излучению, сопровождающему распад этих изотопов при использовании полупроводниковых спектрометров с HPGe-детекторами с тонким входным окном позволяет определять их концентрацию с погрешностью 10–15% для образцов, содержащих топливные выпадения, с активностью более 100 Бк, и 20–30% для образцов с активностью менее 100 Бк. Для ^{90}Sr точность предложенного подхода составляет 5% (для образцов с удельным содержанием $\geq 10^5$ Бк/образец) и 15–20% (при удельном содержании $\sim 10^2$ Бк/образец).

2. Разработанный метод одновременного определения в образцах активности ^{137}Cs и ^{90}Sr , основанный на измерении всего энергетического спектра β -частиц в

образце, позволяет определять активность ^{90}Sr в гомогенных образцах почв, донных осадков с точностью 10–15%, а при проведении прижизненных измерений в мелких особях погрешность не превышает 20%.

3. Фотоактивационная методика определения активности ^{10}Be , ^{36}Cl , ^{41}Ca , $^{59,63}\text{Ni}$, ^{93}Mo , ^{93}Zr в конструкционных материалах реакторов и радиоактивных отходов АЭС в зависимости от массы и времени облучения исследуемых образцов и при условии использования полупроводниковых спектрометров с HPGe-детекторами позволяет определять их содержание с точностью $\sim 10^{-3}$ – 10^{-9} Бк/г.

4. Долгоживущие антропогенные радионуклиды чернобыльского выброса в минеральных почвах с нормальным водным режимом можно расположить в следующий ряд в соответствии с их миграционной подвижностью $^{90}\text{Sr} > ^{137}\text{Cs} > ^{241}\text{Am} > ^{154,155}\text{Eu} \sim \text{Pu}$.

5. Периоды получищения корнеобитаемых слоев (0–5 см почв) для долгоживущих антропогенных радионуклидов чернобыльского выброса в болотных минеральных глинисто-песчаных почвах составляют ~ 30 лет для ^{137}Cs и ^{90}Sr , ~ 55 – 75 лет для ^{241}Am и изотопов плутония. Аналогичные периоды для дерново-слабоподзолистых пылевато-песчаных почв составляют ~ 40 – 60 лет для ^{137}Cs и ^{90}Sr , ~ 55 – 65 лет для ^{241}Am и изотопов плутония.

6. Облученные поколения некоторых видов почвенных микромицетов разрушают горячие частицы чернобыльского происхождения. Штаммы вида *Cladosporium cladosporioides* обладают наибольшей способностью к аккумуляции изотопов плутония и ^{241}Am из топливных частиц в мицелий, что может ускорять деструкцию топливных частиц.

7. Вклад внешнего β -излучения в суммарную дозу облучения мышевидных грызунов, обитающих на загрязненных территориях ближней 5-км зоны Чернобыльской АЭС сравним, либо превышает дозу, сформированную за счет внутреннего β -излучения.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. Разработаны новые неразрушающие методические подходы и методы радиационного мониторинга экосистем на поздней фазе радиационной аварии, в том

числе, новые подходы к измерению содержания радиоизотопов $^{238-240}\text{Pu}$ и ^{90}Sr , не требующие процедур радиохимического анализа, метод одновременного определения активности ^{137}Cs и ^{90}Sr в образцах почв и *in vivo* в организмах мелких животных.

2. Предложен новый подход и разработан комплекс фотоактивационных методов по определению активности долгоживущих радионуклидов, распадающихся без испускания γ -квантов (^{10}Be , ^{36}Cl , ^{55}Fe , $^{59,63}\text{Ni}$, ^{93}Mo , ^{93}Zr) в облученных конструкционных материалах реакторов и радиоактивных отходах АЭС.

3. На основе экспериментальных исследований с использованием разработанных методов изучены образцы почвы, донных отложений и биоты, отобранных на территориях, пострадавших в результате аварии на Чернобыльской АЭС: Брянской области Российской Федерации, Гомельской области и Полесского государственного радиэкологического заповедника Республики Беларусь, Чернобыльской зоны отчуждения, и уточнены параметры вертикальной миграции техногенных радионуклидов в почвенных профилях территорий с разным уровнем радиоактивного загрязнения.

4. Проведены расчеты эффективных периодов полуочищения от техногенных радионуклидов чернобыльского происхождения для различных типов почв с использованием модифицированной модели вертикальной миграции радионуклидов, учитывающей конвективный перенос и диффузию.

5. Проведены исследования топливных горячих частиц чернобыльского происхождения, предложена их новая систематика по соотношению $K\alpha$ -излучения урана и γ -лучей ^{155}Eu .

6. Впервые продемонстрирована роль почвенных микромицетов в разрушении горячих частиц различного состава на территориях, пострадавших в результате аварии на ЧАЭС.

7. Изучены особенности накопления ^{90}Sr в мышевидных грызунах, обитающих на территориях с высоким уровнем загрязнения топливными выпадениями. Впервые получены данные о вкладе внешних электронов в суммарную дозу облучения

мышевидных грызунов, обитающих на загрязненных топливными выпадениями территориях.

Практическая значимость работы заключается в том, что:

1. Разработанные методические подходы нерадиохимического определения содержания активности радиостронция и α -излучающих изотопов плутония позволяют существенно ускорить и облегчить масштабные измерения их концентрации в объектах окружающей среды, а также существенно снизить экономические затраты, что важно для организации и проведения радиационного мониторинга и оценки экологической безопасности населения пострадавших районов.

2. Метод одновременного прижизненного измерения содержания ^{90}Sr ^{137}Cs в мелких живых организмах открывает принципиально новые возможности для радиобиологических исследований биоты загрязненных территорий. С помощью разработанного метода возможно изучение накопления ^{90}Sr в живых организмах, что исключает необходимость умерщвления животных и облегчает проведение радиобиологических исследований не только на распространенных видах, но и на охраняющихся национальным или международным законодательством.

3. Разработанный фотоактивационный подход к определению активности долгоживущих радионуклидов, распадающихся без испускания гамма-излучения в облученных конструкционных материалах реакторов и радиоактивных отходах АЭС позволит значительно удешевить и повысить успешность классификации облученных конструкционных материалов реакторов, запланированных к снятию с эксплуатации, и радиационно-опасных РАО, что позволит выбрать наиболее безопасный и экономически выгодный вариант обращения с ними. В свете значительного объема радиоактивных отходов, образующихся на АЭС, предлагаемый подход является более эффективным по сравнению с традиционными радиохимическими методами.

4. Уточненные параметры вертикальной миграции техногенных радионуклидов ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{241}Am , $^{154,155}\text{Eu}$ и изотопов Pu важны не только для прогнозных оценок экологических рисков, связанных с загрязнением окружающей среды этими

радионуклидами, но и для разработки мер по их локализации и минимизации их воздействия на окружающую среду и человека.

Личный вклад соискателя заключается в определении актуальности проблемы исследования, составлении аналитического обзора информации по развитию научных подходов к развитию системы радиационного мониторинга, оптимизации и разработке неразрушающих методов обеспечения радиационного мониторинга и измерений. Автор самостоятельно определил цели и разработал программу исследования. При проведении работ, результаты которых представлены в диссертации, автор принимал участие на всех этапах исследования: в постановке задач и выборе метода их решения, выполнении спектрометрических и радиометрических измерений, получении экспериментальных данных, выполнении модельных расчетов и статистической обработке полученных данных, проведении анализа ограничений в применении предлагаемых им методов. Материалы рукописи подготовлены лично диссертантом путем авторского осмысления и обобщения существующих опубликованных материалов. Личный вклад автора в совместных публикациях – основополагающий.

Апробация результатов диссертации

Результаты диссертации были представлены на конференциях: ежегодная международная конференция по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра NUCLEUS 2011, 2015, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024; «Terrestrial Radioisotopes in Environment. International Conference on Environmental Protection» (Veszprém, Hungary, 2020, 2022); «International Conference on Radiation Applications, RAP 2021» (Serbia, 2021); «ICRP International Conference on Recovery After Nuclear Accidents Radiological Protection Lessons from Fukushima and Beyond» (Tokio, Japan 2020); «Global Nuclear Physics Innovation» (Warsaw, Poland 2020); «6th International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research, RAD 2018» (Ohrid, Macedonia, 2018); «Радиобиология: актуальные проблемы» (Гомель, Республика Беларусь, 2016, 2018) и российской конференции «Радиоэкологические

последствия радиационных аварий: к 35-ой годовщине аварии на ЧАЭС» (Обнинск, 2021).

Связь работы с научными темами

Работа выполнялась в рамках НИР «Радиационные технологии» 2017-2025 Лаборатории пучковых технологий и медицинской физики НИИЯФ МГУ, грантов РФФИ №22-29-01013 «Разработка новых методов регистрации некоторых долгоживущих радионуклидов в конструкционных материалах АЭС», РФФИ №20-57-00009 Бел_а «Глубокие нейронные сети для автоматизации измерения низких активностей радионуклидов в образцах», РФФИ №19-05-50095 Микромир «Радиоактивные микрочастицы в атмосфере, педосфере и гидросфере: экологический риск и здоровье населения».

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.5.1. Радиобиология, физико-математические науки, п. 13: «Радиационная экология: изучение закономерностей поведения радиоактивных веществ в окружающей среде и действия ионизирующего излучения на растения и животных, разработка защитных мероприятий. Последствия ядерных аварий и катастроф, чрезвычайных ситуаций. Принципы и методы радиационного мониторинга. Методы реабилитации и ведения хозяйства на загрязненных радионуклидами территориях. Миграция радионуклидов. Действие ионизирующего излучения на организмы, популяции и экосистемы. Радиоэкологические и радиобиологические последствия радиоактивного загрязнения, в том числе в результате радиационных аварий».

Публикации. Основные результаты диссертации отражены в 40 публикациях, в том числе в 21 статье в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Структура и объем диссертации. Материалы диссертации изложены на 304 страницах. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Диссертация содержит 36 таблиц и 68 рисунков.

Глава 1. Радиационный мониторинг. Современное состояние

1.1. Система и задачи радиационного мониторинга

Интенсивное развитие ядерной физики в прошлом столетии привело к широкому внедрению и применению ядерных технологий в производстве энергии, радиационной медицине и других отраслях промышленности и сельского хозяйства. Тем не менее одновременно с повсеместным распространением этих технологий человечество сталкивается с рисками крупномасштабных или мелких радиационных аварий и инцидентов, при которых персонал или население в целом потенциально подвергаются внешнему облучению и/или внутреннему поражению радиоактивными материалами. На протяжении десятилетий государственные учреждения по чрезвычайным ситуациям и здравоохранению, международные организации и научные сообщества по всему миру работали над созданием системы управления окружающей средой, наращиванием потенциала для своевременного и эффективного реагирования на краткосрочные и долгосрочные последствия для здоровья населения от воздействия ионизирующих излучений и радиоактивных материалов.

Система управления окружающей средой может быть представлена как ряд организационных структур, предназначенных для планирования, реализации, и постоянного совершенствования деятельности, направленной на сохранение и защиту окружающей среды, эффективное и бережное использование природных ресурсов. Такие системы внедряются на всех уровнях управления начиная от отдельной организации до отрасли в целом, а также на отдельных территориях различного иерархического уровня от локального до государственного.

Определяющее значение в управлении окружающей средой занимает организация и проведение мониторинга её состояния, т.е. создания системы, способной определять основные характеристики состояния биосферы. Подобная система должна устанавливать наличие и уровень содержания вредных веществ в окружа-

ющей среде и пути их миграции, источники антропогенного воздействия на экосистему, здоровье населения и биоты, устанавливать уязвимые элементы экосистем, а также собирать базы данных и анализировать полученную информацию с целью оценки прогнозного развития ситуации [1].

В настоящее время систему радиационного контроля можно разделить на две крупных подкатегории [9], а именно контроль радиоактивного загрязнения и аварийный радиационный мониторинг. Масштабы загрязнения окружающей среды, возникающие в результате штатной эксплуатации объектов атомной энергетики, ядерного топливного цикла, промышленных и медицинских источников требуют постоянного контроля со стороны соответствующих государственных и общественных организаций. С другой стороны, для оценки радиационного загрязнения в результате ядерных аварий необходимы другие методы контроля и реагирования. Также выделяют глобальные, национальные, региональные и локальные мониторинговые системы по уровню обобщения накопленных данных. В свою очередь по объекту исследований выделяют классы мониторинга: атмосферный, воздушный, водный, почвенный, растительности, животного мира, здоровья населения и т.д.

Исторически первая сеть метеорологических станций начала развиваться еще в середине 19 века. В современном виде система мониторинга окружающей среды была сформирована во второй половине прошлого столетия, а в 70-х годах в связи с проведениями атмосферных испытаний ядерного оружия встал вопрос о создании глобальной сети мониторинга биосферы [10,11]. Интенсивный прогресс ядерных технологий и возрастающее внимание к охране окружающей среды потребовало активного развития радиоэкологического направления мониторинга. Начало ускоренному развитию системы радиационного мониторинга положило радиоактивное загрязнение окружающей среды в результате проведения большого количества атмосферных ядерных испытаний в 1950-1970 гг. Именно тогда были получены основные данные о распространении и накоплении радионуклидов во всех основных природных средах, путях их миграции к человеку, а также разработаны требования к организации контроля за радиоактивным загрязнением территорий прилегающих

к радиационно-опасным предприятиям. К концу 1990-х гг. радиационный мониторинг стал играть важнейшую роль в управлении радиационно-загрязненными территориями, такими как: полигоны испытаний ядерного оружия, площадки предприятий ядерного топливного цикла, военно-промышленного производства, очаги радиоактивного загрязнения в результате крупных радиационных аварий, например, таких как авария на АЭС Фукусима Дайичи в 2011 г., авария на ЧАЭС в 1986 г., Кыштымская авария на заводе «Маяк» в 1957 г. и т.д.

Основные требования к организации радиационного мониторинга и научные подходы к программам его проведения изложены в целой серии рекомендаций Международной комиссии по радиационной защите (МКРЗ/ICRP) и Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ/IAEA), которые основаны на более чем полувековом опыте решения задач радиационного мониторинга в разных странах [2–4]. В Российской Федерации разработана обширная нормативно-правовая база, включающая целый перечень законодательных актов, санитарных правил и норм, методических руководств и рекомендаций, ГОСТов, строительных норм, инструкций и приказов, и т.д.

В 2014 году была создана единая система государственного контроля за радиационной обстановкой на территории Российской Федерации (ЕГАСМРО) [12]. В сеть радиационного контроля входят пункты наблюдения и посты измерения мощности амбиентного эквивалента дозы, а также пункты наблюдения за содержанием радионуклидов в воздухе, атмосферными осадками, пресноводными и морскими водами. Посты наблюдения расположены на всей территории РФ, в первую очередь в районах, где расположены предприятия, связанные с ядерным топливным циклом и городах-спутниках АЭС. Координация деятельности системы мониторинга осуществляется Федеральной службой по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, анализ и обработку полученной информации обеспечивает Главный информационно-аналитический центр Росгидромета.

В 1995 году МАГАТЭ создала сеть аналитических лабораторий по измерению радиоактивности окружающей среды (ALMERA). На март 2022 г. она состоит из 195 лабораторий, представляющих 90 стран. МАГАТЭ является центральным

координатором деятельности сети лабораторий ALMERA и осуществляет разработку стандартизированных методов пробототбора и анализа образцов, организацию межлабораторных сличений и метрологических измерений для контроля качества результатов.

Следует отметить, что в первую очередь система радиационного мониторинга создавалась для целей радиационной защиты человека, поэтому и ее главные задачи направлены на решение вопросов радиационной безопасности персонала и населения. В соответствии с рекомендациями МАГАТЭ [2,3] задачи радиационного мониторинга определены следующим образом:

1) Контроль соответствия допустимым уровням выбросов источников при их штатной эксплуатации и нормативам воздействия на персонал, население и окружающую среду.

2) Получение всей необходимой информации для оценки доз потенциального облучения персонала и населения, анализа влияния на окружающую среду радиоактивных или делящихся материалов, использующихся на предприятиях как при штатной эксплуатации, так и в случае аварийных ситуаций.

3) Проверка условий эксплуатации и соответствия уровня выбросов источника, предупреждение непредвиденных инцидентов, разработка и внедрение программ радиационного мониторинга для различных нештатных ситуаций.

Помимо подтверждения соответствия условий эксплуатации радиационно-опасного объекта критериям радиационной защиты, частью процесса радиационного контроля является ведение непрерывного учета соответствующих баз данных, включающих характеристики влияния предприятия/установки на уровни радионуклидов в окружающей среде, а также разработка и верификация прогностических моделей оценки состояния окружающей среды для снижения неопределенности в оценке дозовой нагрузки на персонал и население.

Радиационная защита предусматривает три типа радиационного мониторинга [3]:

1) Мониторинг источника – мониторинг уровня активности радиоактивных материалов, выбрасываемых в окружающую среду, или оценка мощности дозы от источника (результат деятельности предприятия).

2) Мониторинг окружающей среды – мониторинг мощности внешней дозы в окружающей среде и/или определение концентрации радиоактивных веществ в различных компонентах экосистемы.

3) Индивидуальный мониторинг – мониторинг с помощью носимых приборов контроля, или измерение содержания радионуклидов в теле отдельного человека.

Программа мониторинга независимо от его конечных целей включает следующие процедуры:

- определение территориальных границ зоны мониторинга и перечня источников загрязнения, подлежащих наблюдению;
- установление радиологически опасных радионуклидов и критических путей их транспорта в окружающей среде между местом выброса и человеком;
- анализ и определение критических групп населения и объектов контроля в окружающей среде;
- формирование сети наблюдательных пунктов и точек отбора проб;
- определение перечня измеряемых параметров (объектов пробоотбора и исследуемых характеристик);
- создание аппаратного комплекса и разработка соответствующих методик пробоотбора и измерений;
- формирование базы данных и математического аппарата анализа и интерпретации полученной информации, включая математические модели воздействия радионуклидов на население и объекты окружающей среды (в том числе и миграционные модели).

Предметом радиационного мониторинга являются, в первую очередь, радионуклиды антропогенного происхождения.

Основным источником антропогенных радионуклидов – продуктов деления, обнаруженных в окружающей среде, являются атмосферные испытания ядерного оружия. Человечество подвергалось интенсивному воздействию этих радионуклидов с конца 1940-х гг. по середину 1980-х гг., но после введение моратория на проведение ядерных испытаний и последующего принятия Договора о всеобъемлющем запрещении ядерных испытаний основным источником продуктов деления в окружающей среде в последние годы были ядерные аварии. Расплавление ядерного реактора может привести к выбросу радионуклидов, по изотопному составу аналогичного выпадениям после взрыва ядерной бомбы, но соотношение радионуклидов в этих случаях будет сильно различаться. Причина различий в изотопных отношениях заключается в том, что во время работы реактора долгоживущие радионуклиды имеют тенденцию к прогрессивному накоплению, тогда как короткоживущие радионуклиды стремятся достичь равновесного состояния, при котором скорость распада равна скорости образования. Соотношение различных радионуклидов, образующихся при работе ядерного реактора, изменяется в зависимости от времени работы и выгорания топлива. В масштабах программ радиационного мониторинга [2–4, 10–12] предусматривается контроль следующих продуктов деления в образцах окружающей среды: ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{99}Mo , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{103}Ru , $^{103\text{m}}\text{Rh}$, ^{106}Ru , ^{106}Rh , $^{129\text{m}}\text{Te}$, ^{132}Te , ^{131}I , ^{132}I , ^{137}Cs , $^{137\text{m}}\text{Ba}$, ^{140}Ba , ^{140}La , ^{144}Ce , ^{144}Pr и др.

Радионуклиды, относимые к продуктам активации, образуются в ядерных реакторах в результате взаимодействия нейтронов с материалами активной зоны. Продукты активации включают множество радионуклидов, многие из которых следует распознавать и учитывать при определении радиоэкологических путей их воздействия на человека. В рамках программ радиационного мониторинга предусматривается контроль следующих продуктов активации: ^3H , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{59}Fe , ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{134}Cs , ^{154}Eu , ^{155}Eu , ^{239}Np , ^{241}Pu , ^{241}Am , ^{242}Cm , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu и др.

Направленность мониторинга и перечень критических радионуклидов могут меняться в зависимости от специфики объекта мониторинга. В первую очередь радиоэкологический мониторинг связан с изучением загрязнения тех объектов

окружающей среды, которые выступают в качестве промежуточного звена между местом радиоактивного выброса и человеком [13]:

- для воздуха ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs
- для воды ^3H , ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs
- для почвы ^{90}Sr , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{242}Cm
- для растительности ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{141}Ce , ^{144}Ce
- для пищевых продуктов:
 - молоко ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs
 - мясо ^{134}Cs , ^{137}Cs
 - другие продукты ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{134}Cs , ^{137}Cs

Предельно допустимые концентрации (ПДК) радионуклидов в окружающей среде и пищевых продуктах детально представлены в документации НКДАР ООН [14–16].

Также с точки зрения радиационной защиты населения в перечень мониторинговых задач входит и контроль за содержанием радионуклидов естественного происхождения, в частности ^{222}Rn , ^{226}Ra в воздухе и воде в регионах с выходами на поверхность горных пород с высокой концентрацией урана и тория.

Продукты животного происхождения обычно вносят существенный вклад в дозу, получаемую населением в результате радиоактивного загрязнения окружающей среды. Разработка и систематизация мероприятий по снижению дозы внутреннего облучения, в первую очередь, связана с возникновением и масштабностью аварийных выбросов. В 1950-1970-х гг. в связи с разработкой и наземными испытаниями ядерного оружия, а также Кыштымской и Виндскейлской (Windscale fire, 1957 г.) авариями, был проведен целый ряд исследований, посвященных поведению радиоактивных изотопов йода, цезия и стронция в окружающей среде, однако, наибольший толчок к разработке мер противодействия их влияния на человека связан с чернобыльской аварией [17]. В первые несколько лет после аварии на ЧАЭС

основное внимание уделялось исследованию поведения ^{137}Cs в сельскохозяйственных и лесных экосистемах [18,19]. Затем в результате большой серии проектов, финансируемых Европейской комиссией и МАГАТЭ, был достигнут значительный прогресс в развитии эффективных методов противодействия не только в отношении ^{137}Cs , но и других радиобиологически значимых радионуклидов [20,21]. Более того, новые данные о поведении этих радионуклидов в организме животных позволили включить эффект некоторых контрмер в прогностические модели [22,23].

Разработанные меры по снижению дозы внутреннего облучения от продуктов животного происхождения (за исключением действий, направленных на снижение загрязнения кормов для животных) в основном делятся на три основные категории [24,25].

- 1) Ограничения на использование зараженных продуктов животного происхождения людьми. Эта категория мер подразумевает запрет на попадание зараженных продуктов в пищевую цепочку, мониторинг продуктов животного происхождения (мониторинг живых животных и/или молока и тканей после убоя), опубликование рекомендаций по питанию для населения (изменить привычки потребления или использовать рекомендуемые методы приготовления пищи) и т.д.
- 2) Содержание животных. В качестве основных мероприятий предусматривается предоставление незагрязненных или менее загрязненных кормов, в первую очередь животным, содержащимся в помещении, особенно незадолго до убоя; перемещение животных с загрязненных земель на менее загрязненные, выпас на доступных «чистых» пастбищах; переход с производства молока на производство мяса; замена животных на те виды, у которых коэффициент перехода радионуклидов ниже (например, от коз к коровам).
- 3) Использование добавок для уменьшения или предотвращения попадания радионуклидов в организм животных (введение компонентов, которые предотвращают или уменьшают поглощение радионуклидов кишечником, использование стабильных аналогов для замещения).

Для эффективного управления в случае нештатных ситуаций и аварий требуется подробная информация об основных источниках поступления радионуклидов в рацион сельскохозяйственных животных, для чего необходимо развитие оперативных методов радиационного мониторинга.

Следует отметить, что проблема контроля поведения антропогенных радионуклидов носит глобальный характер и является актуальной для всего мирового сообщества в целом. Структура и изотопный состав загрязнений, вызванных источниками различного происхождения, значительно отличается друг от друга. При этом для них свойственны «пятнистые» выпадения, радионуклиды могут находиться в разнообразных средах и физико-химических формах, а характер загрязнения постоянно изменяется с течением времени под воздействием процессов миграции и распада радионуклидов.

Радионуклиды, применяемые в ядерной медицине, также могут попадать в окружающую среду, но большинство из них являются короткоживущими.

В целом можно сформулировать, что при разработке программы мониторинга должны учитываться: активность и радионуклидный состав источника; уровень санкционированных выбросов; пространственные и временные характеристики радиационных полей вокруг источника; пути поступления радионуклидов во внешнюю среду; пути облучения населения и биоты; возможный вклад от производственной деятельности или других источников загрязнения окружающей среды; экологические особенности региона, в том числе и ландшафтно-географические; особенности и привычки населения, подвергающегося облучению.

1.2. Технические средства обеспечения радиационного мониторинга

Реализация мониторинговых исследований осуществляется, в основном, следующими методами: химическими, дозиметрическими/спектрометрическими, биологическими с помощью биоиндикаторов, дистанционными (использование авиации, спутников или наземных пунктов стационарного наблюдения).

Первым и зачастую определяющим этапом любой программы мониторинга является планирование и отбор образцов для исследований. Разработке процедур пробоотбора и методов определения и измерения радионуклидов в различных средах посвящено немало исследований. [1,26–31]. В лабораториях, занимающихся проведением мониторинга окружающей среды, уделяется большое внимание строгой регламентации этого процесса, начиная от выбора объектов исследования, процедур отбора, хранения и транспортировки проб и проведения анализов и хранения данных. В некоторых странах, например в США, странах Евросоюза и др. разработаны межотраслевые руководства, регламентирующие радиоаналитические процедуры, рекомендуемые к применению в любых, не только мониторинговых программах и проектах, где необходимо выполнение исследований содержания радионуклидов [32]. Результаты этих исследований и обобщений легли в основу целого ряда международных и национальных стандартов и руководств [26,32,33].

В частности, очень подробно вопросы разработки программ пробоотбора при исследованиях радиоактивности объектов окружающей среды рассмотрены в 75 докладе Международной комиссии по радиационным единицам и измерениям [34]. Доклад представляет подробное концептуальное руководство по подготовке статистически обоснованных решений по выбору методических подходов и практике отбора проб объектов внешней среды (почвы, отложений, воды, растений, водных организмов и животных). Представлено описание случаев и примеров оценки величины ошибки, обусловленной пробоотбором. Описаны методы и общие принципы статистического обоснования проекта пробоотбора, включая оценку случайной и систематической ошибки, даны рекомендации по планированию отбора образцов для оценки поверхностного распределения и временных трендов распределения радиоактивного загрязнения.

Изучению проблем оптимизации радиационного мониторинга, отбора проб были посвящены исследования и целого ряда отечественных авторов [35–37].

Развитие мониторинга как технологической системы началось с начала 1950-х гг. Огромное количество радиоактивных и делящихся материалов попало в окру-

жающую среду в результате проведения атмосферных испытаний ядерного оружия, по некоторым оценкам до 10^{22} Бк (10 Тки) [38–40], которые стали предметом многих исследований и пристального внимания научной общественности. Для организации масштабных работ по оценке распределения и поведения радионуклидов в окружающей среде необходимо было создание и развитие соответствующей измерительной техники. В конце 1950-х гг. были созданы первые мониторинговые сети постоянного радиационного контроля в США, СССР, Великобритании и Франции. На тот момент они еще не были автоматическими, не могли измерять низкие концентрации активности и были предназначены, главным образом, для военных целей и задач гражданской обороны.

Авария на Три-Майл-Айленде в 1979 г. и Чернобыльская катастрофа в 1986 г. еще раз подчеркнули необходимость развития аварийного радиационного мониторинга. Например, во время последней крупной ядерной аварии в 2011 г. на станции Фукусима Дайичи была применена несвоевременная стратегия аварийного реагирования: несмотря на то, что воздушный мониторинг был проведен сразу после аварии, на обработку и предоставление первоначальных результатов ушло одиннадцать дней [41], а наземный мониторинг был проведен только через четыре дня после катастрофы [42], что привело к несвоевременной организации аварийной эвакуации и увеличению числа пострадавшего персонала и населения.

С тех пор автоматизация мониторинга шагнула далеко вперед. Автоматизированные системы радиационного контроля (АСМРО) предназначены для непрерывного мониторинга радиационной обстановки с целью раннего обнаружения опасных уровней радиации (в случае аварийной ситуации) и последующего оповещения соответствующих организаций [13]. В рабочем автоматическом режиме АСМРО может выполнять целый ряд измерений. К ним относятся мониторинг мощности эквивалентной дозы γ -излучения, атмосферного давления и влажности, температуры окружающего воздуха и почвы, направления и скорости ветра, активности аэрозольных фильтров, установленных на станциях контроля воздушной среды, и объемной активности радионуклидов в воде и др. Они являются достаточно чувствительными установками, а передача данных по УКВ радиочастотному

каналу и/или сети GSM/GPRS и современные средства обработки информации дают возможность создавать карты оперативной обстановки, охватывающие всю территорию России.

Одновременно с развитием автоматических систем контроля радиационной обстановки активно развивались и лабораторные методы исследований. В 1950-х гг. были разработаны основные принципы детектирования ионизирующих излучений с использованием газоразрядных счетчиков типа Гейгера-Мюллера, пропорциональных счетчиков, ионизационных камер и др. В начале 1960-х гг. появились первые сцинтилляционные детекторы (монокристаллы с повышенным содержанием тяжелых элементов, которые сделали γ -спектрометрию наиболее популярным методом измерения активности), и наконец, к концу 1960-х гг. появились первые Ge(Li) полупроводниковые детекторы. В семидесятые годы активно продолжали совершенствоваться и методы радиохимического анализа радионуклидов. Дальнейшее развитие спектрометрическая техника получила в результате внедрения передовых компьютерных технологий, позволившая легко выполнять обработку сложных спектров и получать результаты с очень высокой точностью. Если погрешность дозиметрических и радиометрических исследований ранее составляла 30-50%, то точность современных γ -спектрометрических исследований с помощью полупроводниковых спектрометров составляет 5-10%.

Задачи радиационного мониторинга и разнообразие исследуемых характеристик, требуют и большого разнообразия достаточно чувствительных аналитических методов. Так, например, фактические концентрации некоторых искусственных радионуклидов, обнаруживаемых в объектах окружающей среды при штатной эксплуатации ядерных объектов, в настоящее время настолько низки, что сравнимы с концентрациями нуклидов космогенного происхождения, например ^{22}Na (10^{-7} Бк/м³) [34]. На первый взгляд, развитие методик точного определения фактических уровней таких низких концентраций искусственных радионуклидов, кажется не совсем востребованным в настоящее время, кроме как в научных целях. Ведь значения уровней их предельно допустимых концентраций, которые могут привести к превышению дозовых пределов, находятся на несколько порядков

выше. Развитие оперативных и высокоточных методов выполнения подобных измерений оправдывается в случае нештатных инцидентов и запроектных аварий. К тому же попадание радиоактивных и делящихся материалов в окружающую среду и риск, связанный с радиацией, как правило, воспринимаются в общественном мнении крайне иррационально [34]. Отмечая этот факт, радиоэкологи считают необходимым предпринимать все возможные шаги, чтобы своевременно информировать органы контроля и население. Для этого необходимы как высокая точность результатов измерений и последующих из них аналитических оценок, так и оперативное предоставление населению всей возможной информации в доступной форме.

Особого внимания требуют мониторинговые и научные исследования, проводимые на территориях, подвергшихся послеаварийному загрязнению и загрязнению в результате проведения атмосферных испытаний ядерного оружия: отдельные районы Брянской, Калужской и Тульской областей Российской Федерации, Гомельская область Республики Беларусь, Чернобыльская зона отчуждения; загрязненные в результате Кыштымской аварии территории, впоследствии объединенные в Восточно-Уральский заповедник Российской Федерации, отдельные районы префектуры Фукусима (авария на АЭС «Фукусима Дайичи», Япония); полигоны: Семипалатинский (Республика Казахстан), «Новая земля» (Российская Федерация), Маршалловы острова и т.д. Здесь ввиду огромной площади очагов загрязнений от аналитических методов исследований требуется не только высокая точность, но и достаточная простота, оперативность и минимальная стоимость выполнения измерений, поскольку объем мониторинговых исследований в таких случаях многократно увеличивается.

1.3. Методы анализа содержания радионуклидов в образцах окружающей среды

Оснащение современных аналитических лабораторий и наиболее часто применяемые методы исследования хорошо изложены в документах [2,28,29,32,33] и детально рассмотрены в последующих главах диссертационной работы.

В настоящее время детекторы γ -излучения являются основой системы оперативного радиационного контроля. В зависимости от поставленных задач применяются все три основных типа детекторов: газонаполненные детекторы (счетчики и ионизационные камеры), сцинтилляционные детекторы и полупроводниковые спектрометры. При проведении радиационного мониторинга γ -спектрометрические измерения проводятся, в основном, в диапазоне энергий от 0.01 до 2.5 МэВ. Для большинства радиологически значимых радионуклидов нижний предел чувствительности γ -спектрометрических методов составляет примерно $1 \text{ Бк} \times \text{Кг}^{-1}$ [43].

В представленной диссертационной работе использовались:

- сцинтилляционные спектрометры с NaI(Tl) и CsI детекторами;
- полупроводниковые спектрометры CanberraTM и OrtecTM с детекторами из сверхчистого германия (HPGe-детекторы) и тонким входным бериллиевым окном различного объема: 1 см^3 с энергетическим разрешением 300 эВ для γ -перехода с энергией 17 кэВ; 150 и 250 см^3 с энергетическим разрешением 1,8–2,0 кэВ для γ -перехода с энергией 1332 кэВ. Эффективность регистрации спектрометров составляла 10-40% по сравнению с сцинтилляционным $3'' \times 3'$ NaI(Tl) детектором.
- антикомптоновский спектрометр, состоящий из полупроводникового спектрометра с HPGe-детектором, окруженного пятью сцинтилляционными NaI(Tl)-детекторами активной защиты [44] использовался при проведении измерений в области низких энергий. Энергетическое разрешение спектрометра составляло 1.9 кэВ для γ -линий ^{60}Co 1173 кэВ и 1333 кэВ и 350 эВ для γ -излучения 59 кэВ ^{241}Am , эффективность регистрации – 20% по сравнению с сцинтилляционным $3'' \times 3'$ NaI(Tl) детектором. Применение схемы антисовпадений в процессе измерений привело к значительному уменьшению комптоновского фона в γ -спектрах с коэффициентами подавления от 8 до 10, что позволило проводить исследования в низкоэнергетической области с исключительно высокой степенью точности.

Анализ α -излучающих радионуклидов традиционно проводится с помощью альфа-спектрометрии, которая требует отдельных этапов подготовки проб, включая извлечение радионуклидов из раствора с последующим изготовлением тонких счетных источников для прямых измерений на α -спектрометрах. Ряд международных организаций разработали рекомендации и стандарты для измерения α -излучающих радионуклидов, например [45,46]. Наиболее часто при подобных исследованиях применяются полупроводниковые спектрометры с кремниевыми детекторами и многоканальными анализаторами. В данной работе использовался альфа-спектрометр Alpha Analyst производства Canberra™ с кремниевым детектором с площадью поверхности 300–600 мм² и толщиной 100 мкм. Энергетическое разрешение спектрометра было 17–25 кэВ, эффективность счета 15–30 % при расстоянии от источника до детектора 5–10 мкм, рабочий диапазон энергий от 3 до 10 МэВ.

Идентификация чистых β -излучателей в образцах окружающей среды обычно осуществляется с помощью радиометрических методов, в том числе и для количественного определения общей β -активности. В этих методах используются различные типы детекторов, включая газовые ионизационные детекторы, такие как пропорциональные счетчики и счетчики Гейгера-Мюллера, а также твердые или жидкие сцинтилляционные детекторы, черенковские счетчики или полупроводниковые поверхностно-барьерные детекторы. Поскольку энергетическое распределение β -излучения непрерывно, для определения активности чистых β -излучателей необходимо сначала отделить их от других β -излучающих нуклидов и матрицы образца. В представленной диссертационной работе верификация разработанных спектрометрических методов определения ⁹⁰Sr радиохимическими методами проводилась по стандартным протоколам [47] с использованием жидкостного сцинтилляционного спектрометра TRI-CARB 2500 TR.

Достаточно широко используемым методом измерения концентрации радионуклидов при проведении экологических исследований является масс-спектрометрия долгоживущих радионуклидов особенно, таких как ¹⁰Be, ¹⁴C, ²⁶Al, ³⁶Cl, ⁴⁰Ca, ⁵³Mn, ⁶⁰Fe, ⁵⁹Ni, ¹²⁹I, ¹³⁵Cs, а также изотопов америция, урана и плутония. Этот метод измерения также требует химического отделения нуклида от матрицы и

трудоемкой пробоподготовки для измерений. В настоящее время хорошо разработаны такие масс-спектрометрические методы, как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), ускорительная масс-спектрометрия (AMS), и масс-спектрометрия с резонансной ионизацией (RIMS), но несмотря на очень высокую чувствительность этих методов, вследствие их исключительной дороговизны для проведения массовых измерений они не годятся.

Хотелось бы отметить невозможность использования только стандартных методик измерений для всего многообразия радиоактивных осадков, попавших в окружающую среду от различных источников и содержащих сложные сочетания α -, β - и γ -излучающих радионуклидов. Как видно из вышесказанного, при измерении содержания в образце многих α - и β -излучателей применение радиохимического выделения является неременным этапом анализа. Как правило, этот этап требует больше всего времени и ресурсов. В диссертационной работе представлены разработанные методы для некоторых радиологически важных радионуклидов, позволяющие обойти этот сложный этап. Несмотря на это, для подтверждения результатов использовались стандартные радиохимические методики и процедуры.

1.4. Радиационный мониторинг на действующих АЭС

Во многих странах атомные электростанции являются важной частью национальной энергетической системы. Атомная энергетика экономически конкурентоспособна и экологически чиста по сравнению с большинством других форм энергии, используемых для производства электроэнергии. Очевидно, что и в среднесрочной перспективе, и в дальнейшем растущий вклад ядерной энергии в национальное энергоснабжение будет по-прежнему необходим для поддержки уровня жизни в промышленно-развитых странах мира и удовлетворения энергетических потребностей развивающихся стран.

Эксплуатационные радиоактивные отходы, образующиеся в процессе повседневной эксплуатации АЭС, возникают при замене определенных компонентов во

время планового технического обслуживания и при загрузке активной зоны реактора. В эту категорию входят активированная сталь и сплавы, фильтры, ионообменные смолы и концентрированные жидкости, образующиеся в системах водочистки реактора. Кроме того, в эксплуатационные отходы станции входят различные материалы, такие как средства индивидуальной защиты и одежда персонала, которые загрязняются в результате технического обслуживания реактора. Они содержат целый ряд радионуклидов, образовавшихся в активированных конструкционных и коррозионных материалах, в замедлителе и теплоносителе реактора. Кроме того, в отходах присутствуют в значительном количестве продукты деления ядерного топлива. Конкретный характер и количество образующихся радиоактивных отходов зависят от типа реактора, его конструктивных особенностей, условий эксплуатации и целостности топлива.

Радиационный мониторинг атомной электростанции, как источника ионизирующих излучений и мониторинг окружающей промплощадку среды составляют важнейшую часть системы организации радиационной защиты на АЭС и описаны в серии международных рекомендаций [2–4]. В Советском Союзе система контроля за загрязнением окружающей природной среды и ее состоянием в районе расположения атомных электростанций начала развиваться с началом программы строительства атомных электростанций и предусматривалась еще на этапе проектирования АЭС [48,49]. В Российской Федерации кроме общих положений безопасности АЭС [50] действует еще огромный перечень федеральных норм, правил и методических указаний, детально изложенный на сайте научно-технического центра по ядерной и радиационной безопасности Ростехнадзора.

Основной целью радиационного контроля окружающей среды является обеспечение безопасной эксплуатации ядерных энергетических установок [50]. Система мониторинга должна обеспечивать благополучие людей, проживающих в непосредственной близости от объекта, а также соблюдать требования природоохранного законодательства при строительстве, эксплуатации и последующем выводе объекта из эксплуатации, как в нормальных, так и в аварийных условиях. Это подразумевает поддержание уровней загрязнения, соответствующих

экологическим нормам и достаточных для обеспечения безопасности населения и окружающей среды [51].

Программа радиационного контроля на станции включает в себя два основных направления [50,51]. Первое – мониторинг самих установок, включающий наблюдение и контроль за газоаэрозольными выбросами, сбросами жидкостей, образованием и характеристикой радиоактивных отходов в реакторе и т.д. Второе направление – это радиационный мониторинг промплощадки АЭС, санитарно-защитной зоны и прилегающих территорий наблюдения. Радиационный контроль включает в себя несколько ключевых параметров, в том числе регулярное определение мощности эквивалентной дозы γ -излучения в помещениях и на пунктах контроля прилегающих территорий, измерение и анализ содержания радиоактивных материалов в различных образцах окружающей среды, включая осадки, почву, растительность, воду и биологические образцы.

Для реализации программы радиационного мониторинга формируется сеть стационарных контрольных пунктов. В методических рекомендациях [2,51] детально регламентируются требования к выбору объектов контроля, точек контроля, процедурам пробоотбора, а также радиохимические и γ -спектрометрические методики анализа радиоактивности на объектах внешней среды. Несколько точек наблюдения должны располагаться на территории промплощадки АЭС. Отдельно устанавливается, так называемая «фоновая» точка наблюдения, на расстоянии 30 км от промплощадки АЭС с наветренной стороны. Остальные точки наблюдения равномерно расставляются во всех направлениях в радиусе 10-12 км от промплощадки АЭС.

Радиационный мониторинг, проводимый на зарубежных АЭС, принципиально не отличается от российского. Например, в Швеции программа мониторинга также включает контроль источника выбросов и сбросов и мониторинг окружающей среды, в том числе и пробоотбор биотических и абиотических объектов – на 5 площадках АЭС расположено 160 пунктов отбора проб [52].

Более того для снижения профессионального облучения и ограничения выделения и поглощения потенциально радиоактивных веществ при повседневном

техническом обслуживании в середине энергоблока, при капитальном ремонте или выводе из эксплуатации объектов использования атомной энергии, оборудование и детали (корпуса реакторов, парогенераторы, трубы, насосы, клапаны и т. д.), загрязненные радиоактивными веществами, необходимо своевременно характеризовать и дезактивировать.

Программы мониторинга окружающей среды вокруг АЭС существенно изменяются в случае возникновения аварийной ситуации и на различных ее стадиях, и в процессе ликвидации последствий. При этом если на ранних стадиях ликвидации последствий аварии на первом плане находятся вопросы обеспечения радиационной защиты персонала, принимающего участие в работах на загрязненных территориях [25], то на поздних стадиях возникает необходимость оценки долгосрочных прогнозов развития радиоэкологической ситуации, что требует существенных дополнений в стандартные программы мониторинга.

Опыт эксплуатации АЭС и организации радиационного мониторинга в районах их размещения, показывает, что проводимый мониторинг в целом выполняет возложенные на него задачи и дает возможность достаточно полно оценить радиационное воздействие от АЭС на население и окружающую среду в районе их размещения [53].

1.5. Снятие реакторов с эксплуатации.

Контроль радиоактивных отходов и его место в системе мониторинга

В контексте устойчивого развития, защиты окружающей среды и безопасности энергоснабжения технологии атомной энергетики часто сталкиваются с определенным противодействием. После аварии на японской АЭС «Фукусима-дайичи» ядерно-энергетические программы развития в некоторых странах (например, Германия и некоторые другие страны Евросоюза) находятся либо под вопросом, либо на этапе сворачивания. Тем не менее, целый ряд развивающихся стран продолжают строительство новых атомных электростанций или рассматривают подобную перспективу.

Несмотря на «ядерный ренессанс» в развивающихся странах, число ядерных энергетических реакторов, выводимых из эксплуатации, во всем мире продолжает увеличиваться, в связи с тем, что первые поколения реакторов достигли конца своего расчетного срока эксплуатации. По данным МАГАТЭ [54,55], средний срок эксплуатации энергетического ядерного реактора составляет 27 лет, при этом многие из них имеют продленные лицензии и их первоначальный проектный срок работы уже превышен. В соответствии с [5] на 2022 г. были выведены из эксплуатации 200 энергетических реакторов, из них 12 – после повреждения в результате аварии или серьезного инцидента, 46 – преждевременно по политическим соображениям, 139 – признаны нерентабельными или выработавшими расчетный срок эксплуатации, а также более 500 исследовательских реакторов и несколько топливных сборок, тогда как полностью утилизированы только ~25 установок.

В России в рамках Федеральной целевой программы по ядерной и радиационной безопасности выводятся из эксплуатации шесть энергетических реакторов [56]: три первых РБМК реактора, исследовательский реактор ВК-50 в Димитровграде и два блока ВВЭР-440 в Нововоронеже. Большинство из них было остановлено в 1981–1990 годах, топливо вывезено, и теперь они ожидают демонтажа, который пока начинается только в Нововоронеже.

Радиоактивные отходы, образующиеся при работе реактора, обладают специфическими свойствами. Они содержат значительное количество радионуклидов с длительными периодами полураспада, наработанных в активированных конструкционных материалах реакторов и технологического оборудования активной зоны. В них присутствует широкий спектр β - и рентгеновских излучателей. Тем не менее большая часть облученных материалов реактора может быть повторно использованы после соответствующей переработки.

Обзор современных методов характеристики РАО АЭС наиболее широко представлен в технических докладах МАГАТЭ [57] и подробно обсуждается в последующих главах диссертации. Тем не менее в связи с большим разнообразием образующихся радионуклидов (см. Табл. 1.1) и большой массой облученных конструкционных материалов реактора и технологического оборудования активной

зоны, инвентаризация накопленных в них радионуклидов с помощью существующих методов является чрезвычайно сложной задачей.

Таблица 1.1 – Продукты деления и активации, образующиеся в активной зоне реактора с периодом полураспада больше 1 года [58,59]

Радионуклид	Период полураспада, лет	Исходное ядро	Ядерная реакция
^3H	12,3	^6Li	n, α
		^2H	n, γ
		U	$n, 3f$
^{10}Be	$1,6 \times 10^6$	^9Be	n, γ
		^{10}B	n, p
^{14}C	$5,7 \times 10^3$	^{13}C	n, γ
		^{14}N	(n, p)
		^{17}O	(n, α)
^{26}Al	$7,2 \times 10^5$	^{27}Al	$(n, 2n)$
^{36}Cl	$3,01 \times 10^5$	^{35}Cl	(n, γ)
^{39}Ar	269	^{39}K	(n, p)
^{41}Ca	$1,03 \times 10^6$	^{40}Ca	(n, γ)
^{53}Mn	$3,7 \times 10^6$	^{54}Fe	(n, d)
^{55}Fe	2,74	^{54}Fe	(n, γ)
^{59}Ni	8×10^4	^{58}Ni	(n, γ)
^{60}Co	5,272	^{59}Co	(n, γ)
^{63}Ni	100	^{62}Ni	(n, γ)
		^{62}Cu	(n, p)
^{79}Se	$6,5 \times 10^4$	$^{78}\text{Se}/^{80}\text{Se}$	$(n, \gamma)/(n, 2n)$
		^{79}Br	(n, p)
		U	(n, f)
^{81}Kr	$2,1 \times 10^5$	^{84}Sr	(n, α)
^{85}Kr	10,7	U	(n, f)
		^{85}Rb	(n, p)
^{90}Sr	29	U	(n, f)
^{93}Zr	$9,5 \times 10^5$	^{92}Zr	(n, γ)
		U	(n, f)
^{92}Nb	$3,47 \times 10^7$	^{93}Nb	$(n, 2n)$
		^{92}Mo	(n, p)
$^{93\text{m}}\text{Nb}$	12	^{93}Nb	(n, n')
^{93}Mo	$3,5 \times 10^3$	^{92}Mo	(n, γ)
^{94}Nb	2×10^4	^{93}Nb	(n, γ)
		^{94}Mo	(n, p)
^{97}Tc	$2,6 \times 10^6$	Ru	(n, γ)

Радио- нуклид	Период полураспада, лет	Исходное ядро	Ядерная реакция
⁹⁸ Tc	4,2×10 ⁶	Ru	(n, p)
⁹⁹ Tc	2,13×10 ⁵	Mo	(n, γ)
		U	(n, f)
¹⁰⁶ Ru	1	U	(n, f)
¹⁰⁷ Pd	6,5×10 ⁶	¹⁰⁶ Pd	(n, γ)
^{108m} Ag	130	¹⁰⁷ Ag	(n, γ)
^{113m} Cd	14,6	¹¹³ Cd	(n, n')
^{121m} Sn	50	¹²⁰ Sn	(n, γ)
		¹²¹ Sb	(n, p)
¹²⁵ Sb	2,76	¹²⁴ Sn	(n, γ)
¹²⁹ I	1,59×10 ⁷	¹²⁸ Te	(n, γ)
¹³³ Ba	10,4	¹³² Ba	(n, γ)
¹³⁵ Cs	2,3×10 ⁶	¹³⁵ Ba	(n, p)
		U	(n, f)
¹³⁷ Cs	30,1	¹³⁷ Ba	(n, p)
		U	(n, f)
¹³⁷ La	6×10 ⁴	Ce	(n, γ)
¹⁴⁴ Ce	0,8 (284,9 дн)	U	(n, f)
¹⁴⁵ Pm	18	Sm	(n, γ)
¹⁴⁶ Sm	1,0×10 ⁸	Sm	(n, 2n)
^{150m} Eu	36	Eu	(n, 2n)
¹⁵⁰ Gd	1,8×10 ⁶	Eu	(n, 2n)
¹⁵¹ Sm	93	Sm	(n, γ)
¹⁵² Eu	13	Eu	(n, γ)
¹⁵⁴ Eu	8,6	Eu	(n, γ)
¹⁵⁸ Tb	150	Tb	(n, 2n)
¹⁶³ Ho	33	Er	(n, 2n)
^{166m} Ho	1,2×10 ³	Ho	(n, γ)
^{178m} Hf	30	Hf	(n, γ)
^{192m1} Ir	241	Ir	(n, γ)
¹⁹³ Pt	50	Pt	(n, γ)
		Pt	(n, 2n)
²⁰⁵ Pb	1,4×10 ⁷	Pb	(n, γ)
		Pb	(n, 2n)
²⁰⁸ Bi	3,68×10 ⁵	Bi	(n, 2n)
^{210m} Bi	3,5×10 ⁶	Bi	(n, γ)
²³³ U	1,58×10 ⁵	Th	(n, γ)
²³⁵ U	7,04×10 ⁸	<i>Природный</i>	
²³⁸ U	2,3×10 ⁷	<i>Природный</i>	
²³⁷ Np	2,14×10 ⁶	²³⁵ U	(n, 2n) (β ⁻)

Радио- нуклид	Период полураспада, лет	Исходное ядро	Ядерная реакция
^{238}Pu	87,7	^{237}Np	$(n, \gamma) (\beta^-) (\alpha)$
^{239}Pu	$2,4 \times 10^4$	U	(n, γ)
^{240}Pu	6561	<i>Множественный нейтронный захват</i>	
^{241}Pu	14,3	<i>Множественный нейтронный захват</i>	
^{241}Am	432,6	^{241}Pu	(β^-)
^{242}Pu	$3,75 \times 10^5$	<i>Множественный нейтронный захват</i>	
^{242}Cm	0,4 (162,8 дн)	<i>Множественный нейтронный захват с последующим $^{242}\text{Am} (\beta^-)$</i>	
^{243}Cm	29,1	<i>Множественный нейтронный захват</i>	

Атомные электростанции являются одним из крупнейших источников радиоактивного металлолома и главным потребителем вторично используемых радиоактивно-загрязненных металлов [60–62]. Огромное количество доступного металла и его, в основном, низкий уровень радиоактивности предполагают возможность его применения в будущих энергоблоках. С учетом всех типов ядерных установок, которые будут выведены из эксплуатации, количество металлолома, полученного в результате вывода из эксплуатации в ближайшие десятилетия, оценивается в ~30 млн т [7]. В виду ряда причин, существующие хранилища РАО, не могут вместить такое количество отходов.

Вывод из эксплуатации ядерных установок требует оценки радиоактивного состава облученных материалов, которые затем классифицируются в соответствии с правилами, установленными для захоронения ядерных отходов. В процессе работы реакторов значительные количества радиоактивных материалов образуются в результате активации конструкционных материалов и технологического оборудования, при этом образуются в том числе и долгоживущие радионуклиды, распадающиеся без испускания γ -излучения. При переработке облученных конструкций и оборудования для сведения к минимуму вновь образующихся РАО имеет важное значение разделение радиоактивных и нерадиоактивных материалов и увеличение

возможности повторного использования материалов. Отдельным важным фактором является учет дозовых нагрузок на персонал, участвующий в проведении работ по демонтажу.

Как видно из Таблицы 1 основная радиоактивность облученных материалов реактора обусловлена такими нуклидами, как ^3H ($T_{1/2}=12$ лет), ^{10}Be ($T_{1/2}=1,6\times 10^6$ лет), ^{14}C ($T_{1/2}=5,7\times 10^3$ лет), ^{36}Cl ($T_{1/2}=3\times 10^5$ лет), ^{41}Ca ($T_{1/2}=9,9\times 10^4$ лет), ^{55}Fe ($T_{1/2}=2,7$ лет), ^{60}Co ($T_{1/2}=5,3$ лет), ^{63}Ni ($T_{1/2}=10^2$ лет), ^{90}Sr ($T_{1/2}=28$ лет), ^{93}Mo ($T_{1/2}=4\times 10^3$ лет), ^{93}Zr ($T_{1/2}=1,6\times 10^6$ лет), ^{133}Ba ($T_{1/2}=10,5$ лет), ^{137}Cs ($T_{1/2}=29$ лет), ^{154}Eu ($T_{1/2}=8,6$ лет), ^{155}Eu ($T_{1/2}=4,7$ лет) и некоторые трансураниевые элементы.

Мониторинг гамма-излучающих радионуклидов, таких как ^{60}Co , ^{154}Eu , ^{155}Eu , ^{133}Ba и ^{137}Cs , является относительно простым процессом, и измерения могут быть выполнены практически во всех радиохимических лабораториях, оборудованных современными полупроводниковыми спектрометрами. Однако, контроль α - и β -излучающих радионуклидов в масштабах, необходимых для решения вопросов радиационного мониторинга, представляет собой технически сложную задачу.

Одним из наиболее распространенных легирующих компонентов металлических конструкций реакторов является никель. Содержание никеля в жаропрочных нержавеющей сталях составляет в среднем $\sim 8-10\%$ от общей массы, но может достигать и $50-75\%$. Помимо металлических конструкционных материалов, никель активируется в примесях теплоносителя и коррозионных материалах активной зоны реакторов. Кроме того, никель присутствует в качестве примеси в циркониевых сплавах в концентрации около 40 мг/кг, а также в реакторном топливе в концентрации около 20 мг/кг [63–66]. Общая масса никеля в материалах реактора и технологического оборудования может достигать несколько тонн. При этом за время эксплуатации реактора из природного никеля образуются долгоживущие радиоактивные изотопы никеля, а именно ^{59}Ni ($T_{1/2}=7,6\times 10^4$ лет) и ^{63}Ni ($T_{1/2}=10^2$ лет). Нуклид ^{59}Ni распадается путем электронного захвата, испуская характеристическое

рентгеновское излучение с энергией 6,9 кэВ. Тогда как нуклид ^{63}Ni является чистым β -излучателем с максимальной энергией электронов 67 кэВ.

Цирконий широко используется в атомной энергетике благодаря своим свойствам – высокой температуре плавления, малому сечению захвата тепловых нейтронов, химической инертностью, высокой коррозионной стойкостью к воде и пару. В активных зонах практически всех типов реакторов используются тепловыделяющие элементы в оболочках из сплавов циркония. Наибольшую радиологическую опасность при активации сплавов циркония представляет собой ^{93}Zr ($T_{1/2}=1,6\times 10^6$ лет), чистый β -излучатель с максимальной энергией электронов 60 кэВ. Это один из радионуклидов, которые образуются на АЭС в результате двух процессов: деления ядерного топлива (с выходом около 6,3% из ^{235}U) и активации нейтронами стабильного ^{92}Zr в конструкционных компонентах. Поэтому прогнозировать и измерять его концентрацию в отходах АЭС очень сложно. Вследствие длительного периода полураспада через 1000 лет его вклад в общую активность продуктов деления в отходах АЭС оказывается вторым после ^{99}Tc [67].

Оптимальное сочетание физико-механических и коррозионных свойств молибдена делает этот металл одним из важных компонентов жаропрочных конструкционных материалов и технологического оборудования реакторов. ^{93}Mo ($T_{1/2}=4\times 10^3$ лет) образуется в металлических конструкционных материалах ядерных реакторов в результате активации нейтронами стабильного ^{92}Mo [68,69]. ^{93}Mo распадается путем электронного захвата и не испускает γ -лучей, которые можно было бы легко измерить с помощью γ -спектрометрии.

Одним из основных источников радиоактивных отходов (РАО) при демонтаже реакторной установки является радиационно-тепловая (биологическая) защита, выполненная из жаростойких бетонов. По некоторым оценкам объем активированных бетонов, может составлять десятки тысяч кубических метров и составлять порядка 60% от общего количества РАО [70,71]. Особую озабоченность вызывает бетон не только из-за большого объема бетонных отходов, но и потому, что облученный бетон может содержать долгоживущие радионуклиды.

Радиоизотоп ^{41}Ca ($T_{1/2}=9,9\times 10^4$ лет) образуется в бетонах биологической защиты реакторов в результате (n, γ) -реакции из ^{40}Ca . Затем он распадается до ^{41}K путём электронного захвата, что сопровождается испусканием характеристического рентгеновского излучения с энергией $\sim 3,3$ кэВ. Учитывая высокую экологическую мобильность и биодоступность кальция, ^{41}Ca уделяется особое внимание при обращении с низко- и среднеактивными РАО, образующимися при выводе реакторов из эксплуатации [72].

Еще одним радиологически значимым радионуклидом в облученных конструкционных материалах и РАО АЭС считается ^{36}Cl из-за высокой биологической подвижности и длительного периода полураспада ($T_{1/2}=3\times 10^5$ лет) [73]. ^{36}Cl распадается путем испускания β^- -частиц с максимальной энергией 708,6 кэВ (98,1%) и электронным захватом (1,9%). Нарботке ^{36}Cl в ядерных реакторах способствует реакция $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ на естественных примесях хлора в тепловыделяющих элементах, графите, воде системы охлаждения и строительных материалах, таких как сталь и бетон.

Современные методы неразрушающего анализа не позволяют точно определить активность перечисленных долгоживущих радионуклидов в облученных конструкционных материалах и РАО АЭС, а радиохимические подходы не могут быть использованы из-за значительной массы облученных материалов, что представляет собой серьезную проблему с точки зрения стоимости анализа и трудозатрат.

Отдельной проблемой обращения с облученными конструкционными материалами активной зоны реактора является присутствие значительного количества высокотоксичного бериллия ^{10}Be , с периодом полураспада $1,5 \times 10^6$ лет. Металлический бериллий уже много лет используется в качестве замедлителя и отражателя нейтронов в конструкционных материалах целого ряда ядерных реакторов по всему миру. Еще одним источником ^{10}Be в регулирующих стержнях и теплоносителе первого контура ВВЭР-реакторов является реакция $^{10}\text{B}(n, p)^{10}\text{Be}$ в результате распространенного использования борной кислоты для регулирования уровня мощности реактора. В настоящее время облученный бериллий по международной

классификации относится к трансурановым отходам несмотря на то, что он гораздо менее радиоактивен, чем отработанное ядерное топливо. По состоянию на 2010 г. только в научных реакторах мировой запас облученного бериллия составлял — 15 кт и продолжает увеличиваться на ~600 кг/год [74].

^{10}Be является чистым β^- -излучателем с испусканием только электронов с граничной энергией 555 кэВ [75]. Поэтому в основе традиционных методов обнаружения и измерения его концентрации лежат методически сложные и дорогостоящие радиохимические процедуры выделения ^{10}Be . При демонтаже конструктивных элементов реактора для последующей утилизации и захоронения персонал подвергается воздействию переносимых по воздуху частиц, образующихся при разделении/резке конструкций, в том числе и бериллийсодержащих. В связи с этим необходим тщательный оперативный контроль за его содержанием в отходах, конструкционных материалах и помещениях атомных станций.

Вывод из эксплуатации, т.е. безопасное управление по окончании срока службы критичен не только для атомных электростанций, научных реакторов, ядерных установок подводных лодок и кораблей, но и для предприятий по обогащению и переработке ядерного топлива, радиологических лабораторий и т.д. [76]. Процедура вывода из эксплуатации реактора включает дезактивацию, демонтаж и обращение с отходами [8,77]. Основными факторами, критичными для выбора методов дезактивации и демонтажа, являются проблемы радиационной защиты и ядерной безопасности, необходимая инфраструктура, возможности дезактивации/демонтажа, финансовые затраты, образование радиоактивных отходов, время демонтажа/обслуживания и др. Было бы ошибочно считать, что вывод из эксплуатации – это только окончательная остановка ядерного реактора. Скорее, это – лишь один из этапов процесса, который начинается с удаления высокорadioактивного отработанного топлива, продолжается демонтажом зданий и сооружений, конструктивных элементов активной зоны реактора, удалением строительных материалов и в конечном итоге завершается комплексной очисткой всей станции или промплощадки, в некоторых случаях включая рекультивацию загрязненной

почвы и грунтовых вод промплощадки [78]. В зависимости от типа вывода из эксплуатации, облученные материалы, преимущественно металлические сплавы и бетоны, упаковываются, транспортируются и безопасно утилизируются/захораниваются.

Существует три принятых подхода к выводу из эксплуатации: немедленный демонтаж, отсроченный демонтаж и захоронение [54,77]. При немедленном демонтаже (Decontamination, DECON) все радиоактивные структуры, системы и компоненты установки удаляются или дезактивируются, чтобы обеспечить дальнейшее неограниченное использование промплощадки. Отсроченный демонтаж (safe enclosure, SAFESTOR) включает вывоз отработанного ядерного топлива (ОЯТ) для обеспечения безопасности установки, но демонтаж переносится на определенный срок. Если после вывоза ОЯТ реактор заключают в прочную оболочку (саркофаг) с целью его хранения, пока не снизится уровень его радиоактивности, то речь уже идет о захоронении, которое очень сложно и успешно реализовано только в отдельных случаях, например на 4-м энергоблоке ЧАЭС. Подходы к выводу из эксплуатации требуют различных стандартов безопасности персонала и приводят к разным объемам потенциально-доступных ценных ресурсов и материалов. Каждый вывод из эксплуатации связан с особыми техническими проблемами и рисками для здоровья человека и окружающей среды. С точки зрения уровня облучения персонала захоронение обеспечивает наименьший контакт с отходами, т.е. меньшую дозонагрузку, в то время как отсроченный демонтаж обеспечивает некоторое снижение радиоактивности до проведения мероприятий. При немедленном демонтаже стандарты безопасности более строгие, а из-за немедленных действий большее количество материалов классифицируется как радиоактивные отходы, что уменьшает их доступность для повторного использования и переработки.

Корпус реактора, включая бетон биологической защиты и материалы технологического оборудования внутри активной зоны, а также стержни управления защитой представляют собой наиболее радиоактивно загрязненные компоненты, требующие особого внимания на протяжении всего процесса вывода из эксплуатации.

Также продуктами деления и активации загрязнены трубопроводы, насосы и другое оборудование, которые находились в прямом контакте с водой, прошедшей через активную зону реактора или бассейн выдержки [58,61,78].

Радиоактивные отходы, образующиеся в результате немедленного и отсроченного демонтажа, можно разделить на четыре категории: очень низкоактивные (very low level, VLL), низкоактивные (low level, LL), среднеактивные (intermediate level, ILW) и высокоактивные отходы (high level waste, HLW).

Высокоактивные отходы (ВАО) обладают специфическими радиологическими характеристиками: они содержат долгоживущие радионуклиды, выделяют значительное количество тепла и связаны с отработанным ядерным топливом, отходами переработки топлива и другими отходами с аналогичными радиологическими свойствами. Эти характеристики учитываются при выборе стратегий захоронения, и, как правило, используют глубинное геологическое захоронение [79]. Среднеактивные отходы (САО) характеризуются более низким тепловыделением, но из-за присутствия значительного количества долгоживущих радионуклидов приповерхностные хранилища не подходят для их захоронения, поэтому их захоранивают на большей глубине [79]. К низкоактивным отходам (НАО) относят целый ряд отходов либо с ограниченным количеством долгоживущих радионуклидов, либо с высокой активностью короткоживущих радионуклидов. Для НАО требуется изоляция и локализация, однако их все же можно захоронить в приповерхностных хранилищах [79]. Хотя очень низкоактивные отходы (ОНАО) не соответствуют критериям радиационной безопасности, требования к их изоляции и локализации отсутствуют, поэтому ОНАО можно захоранивать на приповерхностных объектах, в том числе на объектах с ограниченным регулирующим контролем [79]. В течение срока службы станции около двух третей общего количества радиоактивных отходов относится к ОНАО, НАО и САО. ВАО являются наименьшими по объему, но содержат 95% общей радиоактивности образующихся отходов и в основном состоят из ОЯТ, при демонтаже наиболее радиоактивными оказываются компоненты реактора [80].

Проблемы обращения с радиоактивными отходами в отрасли ядерной энергетики занимает сегодня одно из центральных мест и характеристика и мониторинг образования таких отходов является предметом исследования многих научных работ. В отдельных трудах показано [5,81], что характеристика РАО на ранних этапах снятия реактора с эксплуатации может быть более полной, точной, менее затратной, и поможет избежать удорожания последующих этапов обращения с РАО.

Учитывая прогресс в развитии ядерной энергетики в последние годы, следует отметить, что совершенствование экологического контроля и обращения с отходами на ядерных установках являются жизненно важным компонентом эффективной культуры радиационной безопасности. Поэтому необходимо развивать новые неразрушающие методы характеристики облученных конструкционных материалов и РАО АЭС.

1.6. Радиобиологические исследования в системе радиационного мониторинга

Антропогенные изменения в окружающей среде можно оценить, изучив поведение и реакцию определенных видов-индикаторов в экосистеме. Как правило, в процессе биологического мониторинга используются наиболее представительные для данной экосистемы виды, у которых исследуются основные биологические характеристики: численность популяции, выживаемость, смертность, плодовитость, рождаемость и др. [82–84].

Способность некоторых живых организмов избирательно накапливать радионуклиды была обнаружена ещё в 60-х гг. прошлого века. Когда в результате накопления глобальных выпадений после атмосферных ядерных испытаний, были выявлены высокие уровни загрязнения ^{137}Cs в некоторых северных лишайниках, что привело к повышению среднегодовой дозы у северных народов по цепочке: почва-лишайник-олень-человек [85]. Избирательное накопление в живых организмах было отмечено и для ряда других химических элементов.

Поэтому измерение содержания различных токсических веществ, в т.ч. радионуклидов в биологических объектах было предложено использовать как общий

индикатор загрязнения экосистем, в том числе и радионуклидами. Выбор объектов мониторинга – биоиндикаторов осуществлялся в ходе специальных исследований [83,86].

Кроме того, в системе радиационной защиты человека были установлены критические продукты питания, загрязнение которых приводит к повышению среднегодовой дозы. Для этих продуктов разработаны рекомендации по предельно допустимым концентрациям содержания радионуклидов, рассчитанные исходя из условий не превышения установленных дозовых пределов [87,88]. Поэтому контроль содержания радионуклидов в определённых биологических объектах (продуктах сельского хозяйства, промысловых животных, рыбе) включен в программы радиационного мониторинга в районах расположения АЭС и других ядерных объектов, как при штатной эксплуатации, так и в случае аварийных ситуаций.

Развитие радиоэкологии, как науки, привело к потребности оценки воздействия радиоактивных веществ на компоненты биоты и экосистему в целом [89,90], для чего предлагается использовать различные методы, в том числе и вышеупомянутые биомаркеры [82].

Оценка стабильности развития живых организмов, характеризующаяся уровнем флуктуаций асимметрии морфологических структур, является одним из распространённых подходов к комплексной характеристике качества окружающей среды [84]. В качестве индикатора возможного радиационного воздействия на экосистему предлагается использовать морфологические характеристики различных видов, например, водных и наземных растений, водорослей [84,86].

В качестве биологических индикаторов часто используются млекопитающие, обитающие на загрязнённых территориях. Также оценивают показатели активности (содержание радионуклидов) во мхах, лишайниках, а для контроля водных систем исследуется перифитон, рыбы, моллюски [86,91,92]. Большой интерес как биоиндикатор загрязнения окружающей среды радионуклидами представляют грибы [93]. Тем не менее показатель концентрации радионуклидов в объектах

внешней среды, как правило, обладает слабой информативностью, поскольку свидетельствует только о некотором уровне влияния контролируемого источника и не даёт оценок, что недостаточно для системы мониторинга.

В последние десятилетия раздел биологического мониторинга постепенно становится существенным разделом радиационного мониторинга как элемент радиационной защиты собственно природной среды (non-human biota). Это связано с усилением требований общества к системе радиационной защиты, в связи с реализацией стратегии устойчивого развития. Кроме того, задокументированы многочисленные радиоэкологические сценарии, в которых человек не присутствует, однако сохранение биологических ресурсов остается важнейшей задачей, как например в Полесском государственном радиационно-экологическом заповеднике Республики Беларусь, Чернобыльской зоне отчуждения Украины, Восточно-Уральском заповеднике Российской Федерации, отселенных районов префектуры Фукусима, полигонах испытания ядерного оружия или в местах морского захоронения радиоактивных отходов. По оценкам на этих территориях дозы радиации, получаемые биотой, в 10-100 раз превышают контрольные уровни доз для человека [94].

Международная комиссия по радиационной защите (МКРЗ) выпустила ряд рекомендаций [94–96], в которых, исходя из полученных результатов исследований и сформировавшихся новых радиоэкологических воззрений, сочла необходимым пересмотреть основополагающий принцип [97] «соблюдение стандартов контроля окружающей среды, необходимых для защиты человека в той мере, которая признаётся в настоящее время желательной, обеспечит также отсутствие риска и для других видов живых организмов».

В рекомендациях по радиационной защите [95] указано: §16 «Комиссия продолжает полагать, что, вероятно, при планируемом облучении человека среда, окружающая человека, будет иметь довольно высокий уровень защиты, однако, существуют и другие ситуации, которые необходимо рассматривать; такие, где Рекомендации Комиссии для защиты людей не могут быть использованы или, где люди

отсутствуют, но когда экологические последствия, должны быть приняты во внимание. Комиссия также знает о потребностях некоторых национальных органов продемонстрировать, непосредственно и явно, что окружающая среда защищена в запланированных ситуациях облучения. Поэтому Комиссия полагает, что требуется развитие более ясной структуры, для оценки соотношений между облучением и дозой, между дозой и результатом, и последствиями этих результатов для нечеловеческих видов, построенной на общей научной основе». Следует отметить, что растущее внимание к экологическим проблемам не обязательно является ответом на реальный, значительный вред, наносимый радиационным облучением дикой природе, а скорее отражает появление новых общественных ценностей.

В публикации МКРЗ 108 [95] предложена система охраны окружающей среды, основанная на трех ключевых компонентах: исследование определенных референтных видов фауны и флоры; использование общеизвестных дозиметрических моделей; сбор данных для оценки эффектов воздействия и зависимости доза-эффект для выбранного комплекса референтных видов фауны и флоры. Эти данные в сочетании с другой соответствующей информацией могут быть использованы в различных контекстах принятия решений, включая практику мониторинга и случаи вмешательства.

Исходя из вышеизложенных новых принципов защиты окружающей среды, проведение всеобъемлющего радиобиологического мониторинга становится важной задачей. Современный радиобиологический мониторинг должен решать следующие задачи:

- Оценка и выбор биологических видов-индикаторов, представительных (референтных) для конкретного региона. Эти виды должны быть широко распространены являться существенным элементом экосистемы региона, достаточно чувствительны к воздействию излучения, удобны для радиэкологических исследований.
- Контроль содержания радиоактивности в организме индикаторе.

- Определение параметров накопления радионуклидов в организме, а также необходимых данных для оценки последствий облучения и соотношений доза-эффект для выбранных видов-индикаторов фауны и флоры, в т.ч. исследования жизненного цикла данного вида включая: рацион питания, продолжительность жизни, плодовитость, рождаемость заболеваемость и смертность.
- Оценку доз, получаемых индикаторными видами.
- Анализ результатов мониторинга и сравнение с рекомендованными пределами доз.

Использование определенных групп референтных живых организмов для радиационного мониторинга различных экосистем предложены в Публикации 91 МКРЗ [94,95]. МКРЗ предложила использовать десять видов в качестве референтных, в то время как для отдельных регионов могут быть выбраны другие, более репрезентативные организмы. Предполагается, что группа референтных организмов станет эталоном для оценки основных эффектов ионизирующего излучения на фауну и флору, если они будут соответствовать следующим критериям: репрезентативность в основных экосистемах мира, доминирующий вид в изучаемой экосистеме, высокая радиочувствительность, наличие большого количества доступных результатов радиобиологических исследований зависимости «доза-эффект» для этих видов. Еще одним необходимым условием является отличие по размерам и геометрии группы референтных организмов, что позволит масштабировать полученные результаты на другие виды фауны и флоры.

Радиационная защита биоты включает оценку радиологического риска, т.е. определение и анализ величин доз облучения живых организмов. Несмотря на то, что в настоящее время не существует общепринятых норм предельных доз для биоты (*non human biota*), в Публикациях 91 и 108 МКРЗ [94,95] поднимается вопрос об установлении пределов дозы, подобных тем, которые используются DOE USA [98]: 0,01 Гр/день для всех водных популяций животных и для всех наземных по-

пуляций растений, 0,001 Гр /день для всех наземных популяций животных. В публикации 108 МКРЗ [95] для таких референтных организмов, как олень, крыса и утка предлагаются величины допустимого предела дозы 0,1-1 мГр×д⁻¹.

Уточнение и опыт применения этих величин является задачей радиобиологического мониторинга. Введение в практику уровней ограничения облучения биоты нуждается не только в исчерпывающей информации о референтных организмах и характеристик накопления этими организмами радионуклидов, но и последующего постоянного мониторинга доз облучения видов-индикаторов. Организация и проведение такого мониторинга может вызвать существенное удорожание системы радиационной защиты уже действующих и строящихся объектов, поэтому необходимо разрабатывать методологические подходы, которые с одной стороны обеспечат необходимую точность оценок, а с другой не приведут к значительному повышению расходов.

Масштабы задач радиационного мониторинга демонстрируют, что для их успешной реализации требуются единые международные подходы и правила, обширное финансирование, развитие новых методов характеристики радиоактивных материалов и инновационных технологий по их переработке, расширение инфраструктуры, а также большое количество квалифицированного персонала. Принимая во внимание как тенденции так называемого «ядерного ренессанса», так и существующий в европейских странах курс на сворачивание ядерных программ, можно с уверенностью сказать, что любые сценарии развития предусматривают необходимость радиологического контроля за состоянием окружающей среды и обращение с отходами ядерных установок, что является важнейшей и существенной частью современной культуры ядерной безопасности. Несмотря на накопившийся к настоящему времени обширный опыт организации систем радиационного мониторинга по-прежнему актуальными остаются вопросы методического подхода к объектам мониторинга и разработки неразрушающих методов измерения активности радионуклидов, распадающихся без испускания γ -излучения, именно это направление и было избрано в качестве цели диссертационного исследования.

Глава 2. Определение активности изотопов плутония в образцах

Изотопы плутония считаются крайне опасными загрязнителями окружающей среды из-за их радиологической токсичности и очень длительного периода радиоактивного полураспада, приводящего к длительному накоплению в окружающей среде. Среди 20 изотопов плутония с массовыми числами от 228 до 247, в экологических исследованиях подлежат обязательному контролю следующие изотопы: ^{238}Pu ($T_{1/2}=87,7$ лет), ^{239}Pu ($T_{1/2}=2,4\times 10^4$ лет), ^{240}Pu ($T_{1/2}=6,6\times 10^3$ лет), ^{241}Pu ($T_{1/2}=14,3$ года) и изотоп америция ^{241}Am , как дочерний продукт распада ^{241}Pu ($T_{1/2}=4,3\times 10^2$ лет [99]). Перечисленные изотопы плутония и америция являются, в основном, радионуклидами антропогенного происхождения, образующимися в результате деятельности ядерного топливного цикла. Кроме того, плутоний используется в производстве ядерного оружия, в качестве источника энергии для спутников, для научных исследований и др. Изотопы плутония, в основном, нарабатываются в ядерных реакторах, работающих на низкообогащённом уране в реакциях, представленных на рис. 2.1.

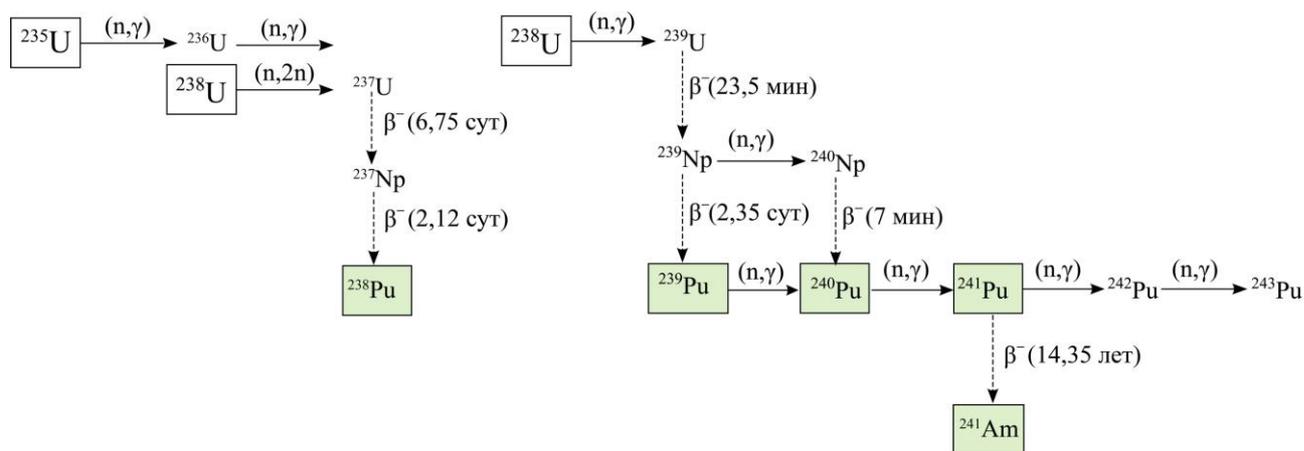


Рисунок 2.1 – Образование долгоживущих изотопов плутония и америция.

«Оружейный» плутоний состоит из 93,5 % ^{239}Pu , 6,0% ^{240}Pu и 0,5 % ^{241}Pu с незначительными примесями ^{238}Pu и ^{242}Pu . «Энергетический» плутоний содержит

относительно низкое содержание ^{239}Pu (порядка 50-60%), 11-12% ^{240}Pu и 1,4-3% ^{238}Pu , ^{242}Pu и ^{241}Pu [100]. Хотя общее количество энергетического плутония оценивается в 650 тонн, что примерно в 2,5 раза больше, чем оружейного плутония (260 ± 40 тонн), основным источником этого элемента в окружающей среде являются наземные ядерные испытания.

По данным [101] с 1945 по 1980 год во всем мире были проведены в общей сложности 543 наземных испытания ядерного оружия. Первый выброс плутония в атмосферу произошел в июле 1945 г. при детонации первого плутониевого устройства «Тринити» возле Аламогордо в Нью-Мексико, США. С тех пор примерно 330 ТБк ^{238}Pu , 7,4 ПБк ^{239}Pu , 5,2 ПБк ^{240}Pu , 170 ПБк ^{241}Pu и 16 ТБк ^{242}Pu было выброшено в атмосферу в результате испытаний ядерного оружия [102]. Разрушение на большой высоте спутника SNAP-9A над южной частью Тихого океана в 1964 г. внесло около 0,6 ПБк ^{238}Pu в глобальное содержание плутония [103]. Чернобыльская авария в апреле 1986 г., привела к выбросу около 6,1 ПБк изотопов плутония, чем увеличила концентрацию $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ в приземных слоях атмосферы в 1986-1987 гг. [104]. Крушение американского самолета с четырьмя водородными бомбами на поверхности ледника недалеко от Туле, Гренландия, в 1968 г. [105] привело к рассеиванию оружейного плутония, в результате чего в окружающую среду попало ~ 11 ТБк плутония.

Источники плутония обычно разделяют на глобальные, из которых плутоний распределяется по всему миру, и локальные или региональные источники, из которых плутоний распределяется в гораздо меньших пространственных масштабах. В целом, большая часть радиоактивных осадков, образовавшихся в результате атмосферных ядерных испытаний высокой мощности (>500 кт в тротиловом эквиваленте) и попавших в стратосферу, относится к глобальным выпадениям. К региональным источникам относятся осадки, образовавшиеся в результате маломощных атмосферных испытаний ядерного оружия (<100 кт в тротиловом эквиваленте), инжектированные в тропосферу, которые обычно выпадают с подветренной стороны от места проведения испытаний. К локальным источникам также относятся аварии

и инциденты с космическими аппаратами, аварийные ситуации на АЭС, предприятиях ядерного топливного цикла и при утилизации ядерных зарядов.

Обнаружение и измерение концентрации радионуклидов америция и плутония в пробах почвы, донных отложений и других образцах окружающей среды имеет важное значение не только во время ядерных аварий для контроля и защиты окружающей среды, но и, кроме того, для защиты населения от последствий возможного загрязнения. В аварийной ситуации только оперативные аналитические методы могут предоставить адекватную информацию для быстрого реагирования.

2.1. Радиобиологическое значение изотопов плутония

Трансурановые радионуклиды, особенно плутоний-239, америций-241 и нептуний-237, представляют серьезную опасность для здоровья человека в случае их попадания в окружающую среду. В первую очередь их радиотоксичность связана с длительным периодом полураспада, высокой удельной активностью и средней энергией α -излучения $\sim 4-5$ МэВ.

Плутоний и америций в почве отличаются крайне низкой биологической активностью. Здесь они находятся либо в форме топливных частиц (преимущественно оксиды), либо прочно связываются с коллоидами, образованными соединениями железа, либо с высокомолекулярными органическими соединениями [106].

Миграция радионуклидов из почвы в растения представляет собой важный биологический путь, по которому радионуклиды переносятся из окружающей среды в живые организмы. Более того, поглощение радионуклидов растительностью представляет собой решающий шаг в проникновении этих веществ в пищевые цепи животных и человека.

Миграционная способность и биологическая доступность трансурановых нуклидов в почвах меняется в зависимости от различных ландшафтных условий и зависит от содержания и состава органического вещества. Увеличение содержания

растворимого органического вещества способствует увеличению запасов подвижных радионуклидных форм в почвенной среде, усиливает миграцию воды в твердой фазе и порах и может способствовать переносу плутония и америция в почву и растение. В настоящее время более 99 % выпадений изотопов плутония в окружающую находится в почвах и донных отложениях. По отдельным оценкам, до 10% присутствующего в них плутония может находиться в растворимой форме, доступной для перехода в растения [107–111].

Из окружающей среды плутоний попадает в организм человека либо при вдыхании переносимых по воздуху частиц, либо при проглатывании загрязненных продуктов питания или питьевой воды, или через поврежденный кожный покров (раневой путь). В случае региональных выпадений плутония (например, чернобыльские аварийные топливные выпадения), основным путем проникновения плутония в человеческий организм будет прием загрязненной пищи или воды, тогда как для глобальных выпадений критическое значение имеет ингаляционный путь. Более того, в связи с большими объемами прокачиваемого воздуха в процессе дыхания, ингаляционный путь попадания плутония является наиболее потенциально опасным.

Экспериментальные данные о накоплении плутония в тканях и органах в организме человека и периоды его полувыведения были получены из разных источников. Во-первых, проводили исследования на пациентах, которые были (или считались) неизлечимо больными в 1940-х годах [112]. В более поздних исследованиях добровольцам вводили либо короткоживущий ^{237}Pu [113], либо незначительное количество ^{244}Pu [114]. Наиболее обширные данные о биокинетике плутония в теле человека были получены из системных наблюдений и медицинских анализов работников плутониевых предприятий, которые получали относительно известные дозы этого элемента на производстве [115].

Хотя в растворе наиболее устойчивые степени окисления плутония, америция и нептуния различны (Pu(IV) , Am(III) и Np(V)), взаимодействие этих трех элементов с составляющими жидкостей организма и клеток обнаруживают поразительное сходство. В сыворотке крови человека и всех других исследованных видах

животных все три металла переносятся трансферрином, белком-переносчиком железа в плазме крови [116–118], однако стабильность комплекса америций-трансферрин оказывается довольно низкой по сравнению с таковыми для плутония или нептуния. В печени, одном из основных органов накопления трансураниевых нуклидов, прежде чем связываться с ферритином, белком, в котором запасается железо в организме, плутоний и нептуний, по-видимому, связываются с одним и тем же белком с молекулярной массой около 200000 [119]. Этот белок, по-видимому, является основным связывающим звеном для плутония, америция, кюрия и нептуния в лизосомах печени (органеллах, которые, скорее всего, образуют основное место отложения трансураниевых соединений внутри клеток. Скорость и механизм разрушения лизосом могут быть важным фактором, лежащим в основе наблюдаемых заметных видовых вариаций удержания трансураниевых соединений в печени [120].

При вдыхании, проглатывании, раневом поступлении или (в исследованиях на животных) путем прямой внутривенной инъекции плутоний, америций и нептуний после попадания в кровоток, откладываются в двух основных органах, печени и костях. Непосредственно сопоставимые данные по всем трем элементам имеются только для крыс, они показывают, что распределение между печенью и костями может значительно различаться между животными одной и той же линии и возраста, которым вводили одни и те же трансураниевые соединения [121,122]. Причины этих вариаций, которые, по-видимому, также имеют место у человека, еще полностью не объяснены, но возраст, пол и состояние здоровья или питания могут быть важными факторами.

Некоторые значения распределения плутония в печени и костях человека рассчитывались на основе анализа материалов вскрытия, взятых у лиц, подвергшихся воздействию только изотопов плутония-239,240 из радиоактивных выпадений, или у рабочих, у которых плутониевая нагрузка возникла в результате профессионального облучения. в таблице 2.1 приведены значения содержания плутония в печени и костях человека, рассчитанные на основе этих анализов [123,124]. Для америция имеются только отдельные значения, полученные из анализа материалов вскрытия тел, переданных в Трансураниевые и урановые реестры

США (United States Transuranium & Uranium Registries, USTUR), которые позволили оценить, что спустя годы после воздействия около 3% находилось в печени и 48% в скелете [125].

Таблица 2.1 – Распределение плутония в организме человека [123,124]

Орган	Радиоактивные выпадения¹	Профессиональное облучение²
Печень	45 (764) ³	32 (138)
Скелет	35 (402)	48(138)

¹ % от общего систематического накопления.

² % от начального систематического накопления.

³ В скобках – количество вскрытий. Коэффициент вариации $\sim \pm 30\%$ от среднего.

Практически все данные, полученные на животных, свидетельствуют о том, что депонирование трансурановых соединений в печени и костях очень продолжительное и общее время полувыведения может равняться или превышать ожидаемую продолжительность жизни соответствующих видов [123]. Данные, полученные на крысах, предполагают, что период полувыведения всех трансурановых соединений в костях может быть одинаковым. Д.М. Тейлор в своих работах [126–128] проводил оценки биологических периодов полувыведения плутония из печени и костей человека и получил, что период полувыведения плутония в печени приближается к 20 годам с 95% доверительным интервалом 17-31 лет, тогда как для трабекулярной кости позвоночника был оценен период полувыведения около 8 лет с 95% доверительным интервалом 6-10 лет. Однако, другие твердые компактные кости скелета могут иметь более длительное время полувыведения, чем позвоночная кость, и текущая модель МКРЗ предполагает период полувыведения 50 лет для всех трансурановых соединений в скелете и 20 лет для печени [123,124].

Все исследования на животных показывают, что наиболее важными долгосрочными последствиями поступления плутония-239, америция-241 или нептуния-237 в организм человека могут быть канцерогенные эффекты, а именно развитие злокачественных опухолей в легких, скелете или печени. При попадании в кровоток через загрязненную рану наиболее вероятными последствиями являются появление опухолей костей и, в меньшей степени, опухолей печени.

Данные, позволяющие сравнить радиотоксичность плутония-239, америция-241 и нептуния-237, имеются только в исследованиях на крысах. Эти исследования, проведенные в российских, британских и немецких лабораториях, показывают, что для внутривенно введенного материала развитие остеосаркомы в кости является основным отдаленным эффектом. Данные показывают достаточное согласие между различными лабораториями, позволяющее объединить их для расчета факторов риска для каждого радионуклида, что позволяет сравнить вероятность возникновения опухоли на единицу усредненной дозы α -излучения на кость [115,129,130]. Значения, рассчитанные для животных, получавших усредненные костные дозы в диапазоне 3-7 Гр, следующие:

Плутоний-239 (4.4 ± 0.5)/Гр

Америций-241 (2.3 ± 0.3)/Гр

Нептуний-237 (12.0 ± 1.5)/Гр

Интересная информация о токсичности трансураниевых элементов была получена исследований на собаках, которые проводились в США в течение 30 лет [131–134]. Данные для плутония-239 и америция-241 подтвердили наблюдения на крысах и мышах, согласно которым при дозах на скелет ниже примерно 5 Гр плутоний-239 примерно в два раза эффективнее америция-241 в стимулировании развития опухолей костей, при более высоких средних дозах облучения костей этот эффект, по-видимому, исчезает. Вместе с тем, было установлено, что заболеваемость остеосаркомой, является линейной функцией средней дозы облучения костей радионуклидами плутонием-239, америцием-241 и радием-226. Сравнение с радием-226 было важно, поскольку имеются довольно обширные данные о долгосрочных эффектах влияния радия-226 на человека. Предполагая, что относительная токсичность трансураниевых соединений не зависит от вида, можно экстраполировать данные о животных на ситуацию с человеком, принимая во внимания видовые различия в естественной заболеваемости остеосаркомой у человека и собаки, или других видов животных. Такая экстраполяция была предпринята для плутония в отчете [32] и позволила предположить, что для человека риск развития рака костей

для этих радионуклидов составляет около (вероятность в %/Гр (доза облучения костей):

Плутоний-239 1-11%/Гр

Америций-241 < 1-6%/Гр

Нептуний-237 2-22%/Гр

После вдыхания крысами плутония-239, америция-241 и нептуния-237, или первых двух радионуклидов собаками наблюдались злокачественные опухоли легких или серьезный фиброз легких. Имеющиеся данные по плутонию-238,239 для собак и по плутонию-239 и нептунью-237 для крыс отмечают наличие факторов риска развития злокачественных опухолей легких в диапазоне примерно от 1 до 5%/Гр средней дозы в легком, без каких-либо специфических различий для этих радионуклидов. В отчете [135] используя данные о воздействии радона-226 на человека получено значение 7%/Гр, которое не сильно отличается от значений, полученных в исследованиях на животных.

В работе [132] сообщалось о раке печени различных типов у собак, которым вводили плутоний-239 или америций-241. Эти опухоли встречались значительно реже, чем опухоли костей. Для исследований собак фактор риска рака печени был рассчитан как ~9%/Гр поглощенной дозы α -излучения. Это значение можно сравнить со значением 3%/Гр, рассчитанным для пациентов с инкорпорированным оксидом тория (ThO_2), радиографическим контрастным агентом, использование которого было прекращено с 1954 года в связи с высоким уровнем смертности от рака печени [136].

Возможные медицинские последствия при попадании микрочастиц плутония различной активности размерами 1 мкм ингаляционным путем в организм человека были рассмотрены в работе [115]. Установлено, что уже при активности подобных частиц от $3,7 \cdot 10^4$ Бк и до $3,7 \cdot 10^7$ Бк существует значительный риск неблагоприятных детерминированных эффектов, включая пневмосклероз и повышенную вероятность развития рака, а при активности свыше $3,7 \cdot 10^7$ Бк, развитие острого интерстициального пневмонита может привести к летальному исходу в течение года.

Принимая во внимание постоянное накопление трансурановых элементов в планетарных масштабах, их высокую радиотоксичность и весьма продолжительный период полураспада, исследование взаимодействия изотопов плутония, америция и других актинидов с биологическими объектами и поведения в окружающей среде является одной из первоочередных радиэкологических задач, без решения которой невозможно безопасное развитие атомной энергетики.

2.2. Традиционные методы измерения содержания плутония в образцах

На протяжении всего периода осуществления радиационного мониторинга изотопы плутония и америция были в поле внимания исследователей, поскольку изначально было ясно, что роль этих изотопов в формировании дозы и в радиационных рисках со временем будет возрастать в связи с естественным распадом короткоживущих изотопов.

Для количественного определения содержания изотопов плутония в разнообразных экологических матрицах, включая почву, осадки, аэрозоли, грунтовые, поверхностные и сточные воды, наиболее распространенными методами являются альфа-спектрометрия и масс-спектрометрия. Активность ^{241}Pu можно измерить по β -излучению. Как правило, процедуры альфа-спектрометрических (масс-спектрометрических) измерений можно разделить на четыре основных этапа (Рис. 2.2) [137].

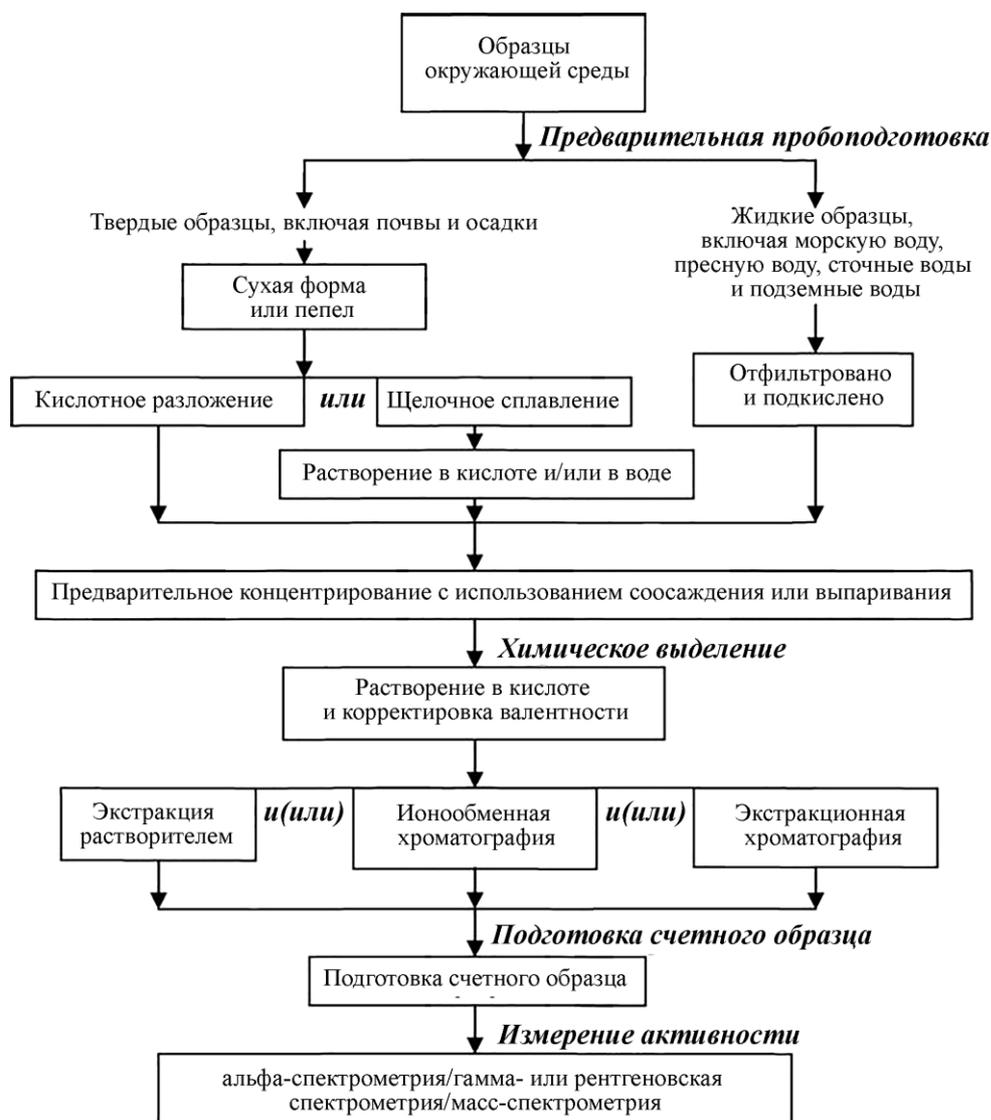


Рисунок 2.2 – Блок-схема аналитических методов определения Pu в образцах окружающей среды [137].

Процесс начинается предварительной обработкой исходного образца с последующим разделением или химической очисткой, а заканчивается изготовлением счетного образца-источника и проведением измерений на α -, γ - или рентгеновских спектрометрах либо определением содержания α -излучателя с использованием масс-спектрометрического анализа.

2.2.1. Предварительная пробоподготовка

Основная цель предварительной обработки образца состоит в том, чтобы получить раствор для химического анализа плутония, который является гомогенным, свободным от каких-либо нерастворимых остатков, которые могли бы помешать

во время последующей химической обработки. Для твердых образцов, например почвы, предварительная обработка обычно означает просеивание (удаление крупных минеральных фрагментов и корней растений диаметром >2 мм), сушку в печи, гомогенизацию и, удаление органического материала путем озоления с последующим влажным химическим разрушением.

Первичный протокол обработки твердых образцов заключается в просушивании образца при температуре $60-100^{\circ}\text{C}$, с последующим измельчением в порошок и дополнительным просеиванием перед следующим этапом [137–142]. Возможно удаление органического вещества в твердых образцах путем сухого озоления в муфельных печах при температурах от 400°C до 600°C . Превышение указанных температур нежелательно, так как возможно образование тугоплавких частиц. Для оценки химического выхода изотопов Pu при проведении радиохимических процедур рекомендуется добавлять трассер в образец перед анализом. В качестве трассера используют изотопы $^{236,242,244}\text{Pu}$ из-за их незначительного присутствия как в облученном ядерном топливе, так и в образцах окружающей среды.

На следующем этапе происходит кислотное выщелачивание либо щелочное плавление для извлечения плутония из матрицы образца в раствор. Наиболее распространенными методами выделения плутония являются следующие два способа: полное растворение смесью минеральных кислот (азотная, соляная и плавиковая кислота), а также кислотное выщелачивание минеральными кислотами (например HNO_3). [137,143–145]. В настоящее время повсеместно используется несколько стандартов для растворения проб. Стандарт ASTM C1342-96 описывает расщепление твердых материалов плавлением, стандарт ASTM D1971-95 излагает растворение образцов азотной и соляной кислотами на плите и в конвекционной печи, ASTM D4309-91 содержит протокол микроволнового разложения с соляной и азотной кислотой для определения в образцах металлов и грунтовых вод [137], а в Методе 3052 Агентства по охране окружающей среды США [146] приводятся методы растворения золы, биологических тканей, масел, почв и т.д. в закрытой посуде с подогревом в микроволновой печи.

Влажное кислотное разложение можно проводить как в открытых системах, например в тefлоновых мензурках на горячей плите или в закрытых – в микроволновой печи. Чем выше давление и температура, тем быстрее протекает химическая реакция. Значительно более высокие температуры, чем точки кипения водных систем, могут быть достигнуты путем сплавления с различными солями, что ускоряет процесс разрушения [147–150]. Сплавление является эффективным способом быстрого и полного разложения пробы, однако часто вместе с примесями, большое количество солей переходит в раствор пробы, что может создать сложности при последующем химическом разделении. Другим недостатком плавления является то, что можно обрабатывать только относительно небольшие образцы.

В случае биологических образцов предпочтительнее полное разрушение, которое обычно проводят путем сочетания сухого и мокрого химического озоления. Из-за отсутствия силикатов и огнеупорных компонентов от применения плавиковой кислоты можно отказаться. Микроволновое разложение является предпочтительным способом для небольших образцов.

Пробы воды обычно предварительно концентрируют путем соосаждения плутония с нерастворимым соединением. Соосаждение уже давно считается эффективным средством предварительного концентрирования и удаления матричных компонентов из экстрактов образцов или продуктов гидролиза. Обычно это делается после кислотного выщелачивания/разложения или сплавления со щелочью [137]. Наиболее часто используемыми реагентами для соосаждения Pu являются фториды (например, NdF_3 , LaF_3 или CeF_3) [151–153], $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [140,154], фосфаты (CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) [155], оксалат кальция (CaC_2O_4) [138].

Несмотря на то, что $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ являются наиболее часто используемыми реагентами для соосаждения Pu, соосаждение CaF_2 и фторидов редкоземельных элементов позволяет проводить его в сильноокислых средах, при этом минимизируется риск осаждения основных компонентов матрицы (щелочных металлов и большинства переходных металлов), возможных соединений, мешающих химическому разделению (фосфатов или сульфатов) или обнаружения урана.

Для концентрирования плутония из больших объемов воды или растворов биологического происхождения также разработаны и применяются специальные экстракционно-хроматографические материалы с чрезвычайно высокими коэффициентами распределения, в т.ч. смолы TEVA [156], TRU [157] и DIPEX [158].

В окружающей среде Pu может сосуществовать в нескольких степенях окисления с различным химическим поведением. Поэтому крайне важно убедиться, что применяемая химическая процедура осуществляется для всех изотопов Pu в образце и добавленным трассером. В конце концов, перевод всего Pu в одну степень окисления обычно выполняется одним или несколькими окислительно-восстановительными циклами перед дальнейшим химическим разделением. В большинстве случаев Pu превращается в Pu(IV) и, в некоторых случаях, в Pu(III). Для этого используются различные окислительно-восстановительные реагенты, например NaNO_2 [138], $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaNO}_2(\text{s})\text{--HNO}_3$ [145], $\text{H}_2\text{O}_2\text{--Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{--NaNO}_2$ [159], $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\text{--NaNO}_2(\text{s})$ [141], $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}\text{--NaNO}_2(\text{s})$ [140] и $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\text{--}$ аскорбиновая кислота [160].

2.2.2. Методы химического выделения изотопов плутония

Наиболее распространенные методы, используемые для выделения плутония, включают извлечение плутония с помощью растворителей, ионообменную хроматографию, экстракционную хроматографию и их комбинации [99,137,161]. Также есть сообщения об использовании метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для последующих масс-спектрометрических исследований изотопов плутония [162].

Извлечение плутония с помощью экстракционных реагентов часто используется при переработке отработанного топлива и радиоактивных отходов АЭС [137]. Наиболее используемыми на практике реагентами являются теноилтрифторацетон (ТТА) [163], триоктиламин (ТОА) [142,154], три-*n*-октилфосфиноксид (ТОРО) [164] и ди-(2-Этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК) [165]. Извлечение с помощью экстракционных реагентов считается нецелесообразным при проведении массовых измерений, поскольку отделение плутония от основного раствора требует

проведения множества циклов, что может привести к значительным потерям исследуемого материала. Кроме того, образуется значительный объем остаточных опасных органических растворителей. Тем не менее, благодаря возможности использования нескольких экстракционных реагентов, этот метод позволяет регулировать избирательность и может использоваться при анализе отдельных образцов.

Благодаря выраженной способности актиноидов в высших степенях окисления образовывать анионные комплексы, анионообменная хроматография с использованием смол Dowex I (или AG I или AG MP-I) [137,140,141,145,159,166,167], является наиболее широко распространенным методом выделения плутония, в то время как процесс катионного обмена используется редко [168]. В присутствии ионообменных смол комплексы плутония обмениваются с ионами, имеющими эквивалентный заряд на смоле, при условии, что общая свободная энергия системы после обмена уменьшается. Поэтому ионообменное разделение с использованием больших колонок является распространенным методом выделения Pu из сложных матриц [137].

В последние годы экстракционная хроматография стала наиболее распространенным методом выделения плутония из образцов окружающей среды [137,142,155,160,169–171] из-за небольшого времени обработки образца, простоты манипуляций и доступности коммерческих специализированных экстракционных смол, таких как TEVA, TRU и UTEVA (США) и Triskem International (Евросоюз). Экстракционная хроматография предлагает уникальное сочетание разнообразия и селективности экстракции растворителем с высокой эффективностью колоночного разделения. Однако наиболее серьезным недостатком, который ограничивает использование этого метода для определения содержания плутония в образцах является отсутствие специфичного для плутония сорбирующего материала, что приводит к сложностям отделения присутствующего в значительно более высоких концентрациях в матрице образца урана. Поэтому для образцов облученного ядерного топлива, топливных горячих частиц и т.д. с повышенными концентрациями урана используется комбинация двух или более сорбентов.

2.2.3. Подготовка счетного образца

Подготовка счетного образца является важным этапом радиохимического анализа. Как правило, источники для α -спектрометрического измерения готовят электроосаждением/созданием гальванического покрытия [139,166,171–173] или соосаждением/микроосаждением [138,141,145,174,175]. Обычно α -источник плутония получают электроосаждением на диск из нержавеющей стали в оксалатной или сульфатной среде. Плутоний осаждают в течение 2-4 часов при постоянном токе 300-400 мА/см². Перед отключением тока в ячейку добавляют несколько капель аммиака, чтобы стабилизировать осаждение плутония на диске. Если Pu измеряют масс-спектрометрическими методами, окончательный раствор готовят в слабой среде HNO₃ (около 0,5 моль×л⁻¹).

2.2.4. Прямые измерения активности изотопов плутония в счетных образцах

Для прямых измерений активности изотопов плутония в приготовленных счетных образцах используют два основных подхода: радиометрический и масс-спектрометрический [137]. Первый включает в себя α -спектрометрию или рентгеновскую/ γ -спектрометрию, а также измерения с помощью жидкостных сцинтилляционных детекторов. В отличие от первого, второй подход позволяет определять отношения изотопов плутония на основе их соответствующих масс [176].

Измерение активности изотопов плутония в приготовленных счетных образцах может проводиться с помощью различных типов детекторов, включая ионизационные камеры с сеткой Фриша, пропорциональные счетчики, пластиковые и жидкостные сцинтилляционные детекторы, а также полупроводниковые спектрометры [137]. Среди полупроводниковых спектрометров наиболее распространенными на практике являются поверхностно-барьерные или ионно-имплантированные кремниевые детекторы, что обусловлено их хорошим спектральным разрешением [137,177–179]. Энергетическое разрешение таких спектрометров обычно находится в диапазоне 15-55 кэВ. Минимальная детектируемая активность при измерениях на кремниевых детекторах составляет 10⁻⁴ Бк.

Альфа-спектрометрия обычно используется для определения ^{238}Pu и суммарной активности $^{239+240}\text{Pu}$. Из-за близких по энергии α -частиц ^{239}Pu (5.16 МэВ – 71%) и ^{240}Pu (5.17 МэВ – 73%) [180], эти изотопы невозможно различить стандартной альфа-спектрометрией с использованием кремниевых детекторов. Были предприняты специальные усилия для разрешения перекрывающихся α -пиков с помощью спектрометров высокого разрешения, характеризующихся высококачественными малыми кремниевыми детекторами, системой высокого вакуума, стабильной электроникой и обработкой спектров методов деконволюции [181]. С достаточно высокой точностью были определены изотопные отношения $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ в источниках α -излучения с гальваническим покрытием с помощью комбинации спектрометрии α -излучения и конверсионных электронов с использованием пассивированного ионно-имплантированного планарного кремниевого детектора (PIPS) [182]. Тем не менее имеющиеся в продаже спектрометры и программное обеспечение для обработки спектров не подходят для точных независимых измерений ^{239}Pu и ^{240}Pu .

Основными спектрометрическими помехами при анализе изотопов плутония с помощью α -спектрометрии является ^{241}Am , полностью перекрывающийся с ^{238}Pu и ^{210}Po , а также ^{228}Th , частично перекрывающийся с пиком ^{238}Pu . В спектрах иногда можно идентифицировать примесные радионуклиды ^{224}Ra , ^{229}Th , ^{231}Pa , ^{232}U , ^{243}Am . Следы U, Th и Np могут загрязнять счетный источник плутония, если химическое выделение было проведено неаккуратно. Поэтому крайне важно полностью отделить Pu от всех других элементов в матрице образца перед α -спектрометрическими измерениями.

В итоге можно отметить, что основным преимуществом α -спектрометрии является высокая чувствительность за счет низкого фона и высокой селективности α -частиц по отношению к другим видам излучения. Пределы обнаружения всего 1 мБк/образец могут быть достигнуты, если время экспозиции образца на спектрометре составляет около двух дней, α -камеры ничем не загрязнены и обеспечивается максимальное соприкосновение образца и детектора. Однако основной недостаток α -спектрометрии связан с необходимостью полного отделения плутония от остальных компонентов пробы для получения «бесконечно» тонких α -источников. Для

удаления основных и второстепенных компонентов к образцам необходимо применять часто довольно сложные радиохимические процедуры, что приводит к безвозвратной потере исследуемых образцов. Из-за короткого пробега α -частиц в веществе толщина источника не должна превышать нескольких микрон, в противном случае α -спектр ухудшается, пиковое разрешение уменьшается, что в лучшем случае может помешать обработке спектров.

Еще одним существенным недостатком α -спектрометрии является время, необходимое для выполнения одного измерения. Продолжительность этого процесса зависит от уровня активности образца и обычно составляет от одного до 30 дней [183]. Это присущее α -спектрометрическим методам ограничение делает их непригодными для использования в чрезвычайных ситуациях, когда необходимо быстрое получение результатов измерений активности изотопов плутония в большом числе образцов.

Измерения с использованием жидких сцинтилляторов представляет собой процедуру смешивания исследуемого материала с жидким сцинтиллятором в прозрачной колбе с последующим измерением на установке с фотоэлектронными умножителями, подключенными в схему совпадений. Ввиду плохого энергетического разрешения этого метода, он не может конкурировать с α -спектрометрией. Тем не менее в настоящее время с усовершенствованием жидких сцинтилляционных детекторов стало возможным разделение активности ^{238}Pu от $^{239+240}\text{Pu}$ [166]. Также этот метод оказался полезным для определения чистого β -излучателя ^{241}Pu [153], особенно тем, что при таком подходе отдельного выделения ^{241}Pu из счетного источника не требуется.

Как уже обсуждалось выше обычная α -спектрометрия позволяет измерить активность ^{238}Pu и суммарную активность ^{239}Pu и ^{240}Pu , в то время как масс-спектрометрия дает возможность определить соотношение ^{239}Pu и ^{240}Pu . Для определения происхождения изотопов Pu в окружающей среде очень важно определять как соотношение $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$, так и $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ [137].

На сегодняшний день для определения изотопов плутония в образцах используются различные масс-спектрометрические методы, включая ускорительную

масс-спектрометрию (AMS) [184–187], масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) [188–191], масс-спектрометрию с термической ионизацией (TIMS) [192], резонансно-ионизационную масс-спектрометрию (RIMS) [193–195], масс-спектрометрию тлеющего разряда (GDMS) [137,196] и масс-спектрометрию вторичных ионов (SIMS) [197,198].

Наиболее доступным для измерения содержания изотопов плутония в образцах является метод ICP-MS. Хотя TIMS и AMS обеспечивают более высокую чувствительность по сравнению с ICP-MS, эти методы достаточно дорогостоящие. В частности, метод AMS требует большой и сложной ускорительной установки и лаборатории с высококвалифицированными специалистами. Точность измерений наиболее высокая при использовании TIMS, однако этот метод требует высокой степени очистки счетного образца, поэтому процедура выделения плутония (экстракция или хроматография) повторяется не менее двух раз. RIMS имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами масс-спектрометрии, включая минимизацию изобарических помех, хорошие пределы обнаружения, высокую избирательность и короткое время измерений, однако стоимость одного анализа RIMS крайне высока.

Из приведенного обсуждения можно сделать вывод, что α -спектрометрические и масс-спектрометрические методы определения изотопного состава плутония в образцах не обладают достаточной оперативностью и требуют значительных финансовых затрат. Эти факторы в совокупности ограничивают возможности радиационного мониторинга плутония в образцах окружающей среды.

2.3. Неразрушающий метод измерения содержания изотопов плутония в образцах по характеристическому излучению

Альфа-распад изотопов плутония $^{238-240}\text{Pu}$ с вероятностью $\sim 25\%$ приводит к возбуждению низкоэнергетических состояний изотопов урана $^{234-236}\text{U}$ с энергиями ниже энергии связи K -электронов (см. Рис. 2.3), которые распадаются путем внутренней конверсии γ -лучей с последующим испусканием низкоэнергетического характеристического рентгеновского излучения ($\sim 11-23$ кэВ) [75].

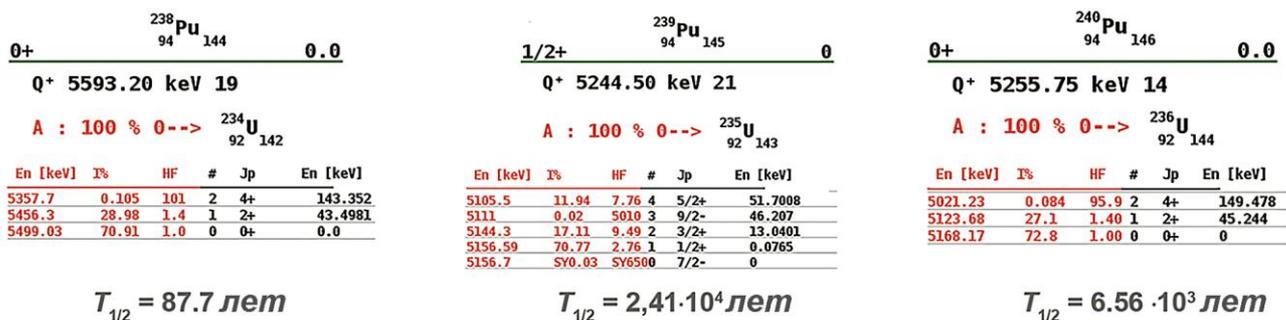


Рисунок 2.3 – Фрагменты схем распада ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu .

В настоящий момент времени в топливных выпадениях около 95% ^{241}Am образовалось за счет β -распада ^{241}Pu (Рис. 2.1), поэтому достаточно легко оценивать его содержание с учетом периода полураспада по γ -переходу 59,3 кэВ ^{241}Am . В то же время содержание остальных долгоживущих α -излучающих изотопов $^{238-240}\text{Pu}$ можно определять путем изучения характеристического L_{α} -излучения урана. Для успешной реализации этого подхода необходимо использование полупроводникового спектрометра с детектором из сверхчистого германия (HPGe) с тонким входным бериллиевым окном и алгоритм анализа сложных мультиплетных спектров [199–201].

2.3.1. Материалы и методы

При разработке обсуждаемого метода использовалась группа спектрометров, включающая полупроводниковый HPGe-спектрометр OrtecTM объемом 1 см³ с тонким входным бериллиевым окном и разрешением 300 эВ по γ -линии 17 кэВ, а также полупроводниковые HPGe-спектрометры CanberraTM и OrtecTM с тонкими входными бериллиевыми окнами объемом 150 см³ и 250 см³. Энергетическое разрешение этих спектрометров – 1,8-2,0 кэВ для γ -излучения ^{60}Co 1332 кэВ. Также использовался антикомптоновский спектрометр с HPGe-детектором объемом 100 см³ с тонким входным бериллиевым окном и пятью NaI(Tl)-детекторами активной защиты. Подавление комптоновского фона в области низких энергий было не меньше, чем в 8 раз при использовании схемы антисовпадений.

Выбор калибровочного источника с энергией γ -квантов ниже 10 кэВ имел решающее значение для реализации этого метода. Для этого были проведены исследования распада ^{44}Ti [202]. ^{44}Ti ($T_{1/2}=59$ лет) входит в набор образцовых стандартных источников γ -излучения (ОСГИ). Выбор этого радиоизотопа обусловлен его уникальными характеристиками – его можно использовать для калибровки спектрометров по эффективности регистрации γ -излучения как в низкоэнергетической области ($E_{K\alpha}=4,0$ кэВ), так и в областях энергий γ -излучения 70-80 кэВ (γ -переходы ^{44}Ti 68 кэВ (93%) и 78 кэВ (97%)) и 1 МэВ (γ -переход 1157 кэВ (100%)), сопутствующий распаду дочернего ^{44}Sc ($T_{1/2}=4$ ч). Так как данные о погрешностях вероятности K_X -излучения, сопутствующего распаду ^{44}Ti ранее не указывались, то распад этого радиоизотопа исследовался как по γ -переходам, так и по процессу внутренней конверсии γ -излучения (Рис. 2.4).

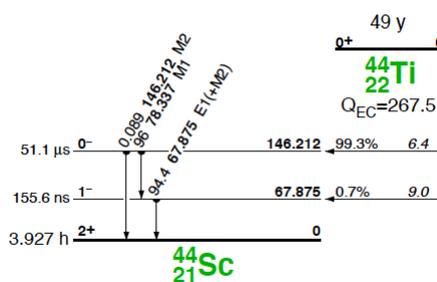


Рисунок 2.4 – Схема распада ^{44}Ti [75].

В измерениях использовался источник ^{44}Ti из набора ОСГИ. Исследования включали измерения спектра γ -излучения и суммарного спектра характеристического рентгеновского излучения (K_α) и γ -излучения источника на HPGe-спектрометре, оснащенный тонким входным бериллиевым окном и объемом 1 см³. Для калибровки спектрометров по эффективности регистрации γ -излучения использовался набор калибровочных источников ОСГИ.

Спектр γ -излучения измерялся при расположении источника на расстоянии 5 см от детектора. Кроме того, измерения γ -излучения дублировались на кремний-литиевом полупроводниковом спектрометре. Коэффициенты эффективности регистрации были получены с погрешностью в 1%. Однако близость по энергии этих γ -переходов (68 кэВ и 78 кэВ) и линейная зависимость кривой эффективности в этой

области энергий позволили определить отношение $S(\gamma\ 67\ \text{кэВ})/S(\gamma\ 78\ \text{кэВ})$ с ошибкой меньше 0,4 %. Здесь важно отметить, что в наших измерениях мы использовали детекторы малого объема, что позволило сместить точку перегиба кривой эффективности на большое расстояние от энергии исследуемых γ -переходов. Ранее точность определения интенсивности γ -излучения, сопутствующего распаду ^{44}Ti была измерена с погрешностью 3% [75].

Полученные данные об интенсивностях γ -лучей с энергией 67 и 78 кэВ представлены в Таблице 2.2. Как можно заметить, согласие наших данных в пределах погрешности измерений наблюдается только с данными [203].

Таблица 2.2 – Полученные данные об интенсивностях γ -переходов, сопутствующих распаду ^{44}Ti

I (γ 67 кэВ)	0,926(25)	0,936(4)	0,942 (5)	0,981(11)	0,960(15)
I (γ 78 кэВ)	1 [ОСГИ]	1 [202]	1 [203]	1 [204]	1 [205]

Измерения спектра суммирования характеристического рентгеновского излучения (K_α) и γ -излучения источника проводились в течение 20 дней. Образец располагался на минимально возможном расстоянии, чтобы повысить вероятность суммирования γ -излучения и характеристического рентгеновского излучения. Суммарный спектр γ -излучения и характеристического рентгеновского излучения представлен на Рисунке 2.5. На представленном спектре видны с высокой точностью измеренные выходы K_α -излучения, γ -излучения 68 кэВ и 78 кэВ, а также пики суммирования $\gamma\ 78\ \text{кэВ} + K_\alpha$ и $\gamma\ 78\ \text{кэВ} + \gamma\ 67\ \text{кэВ}$.

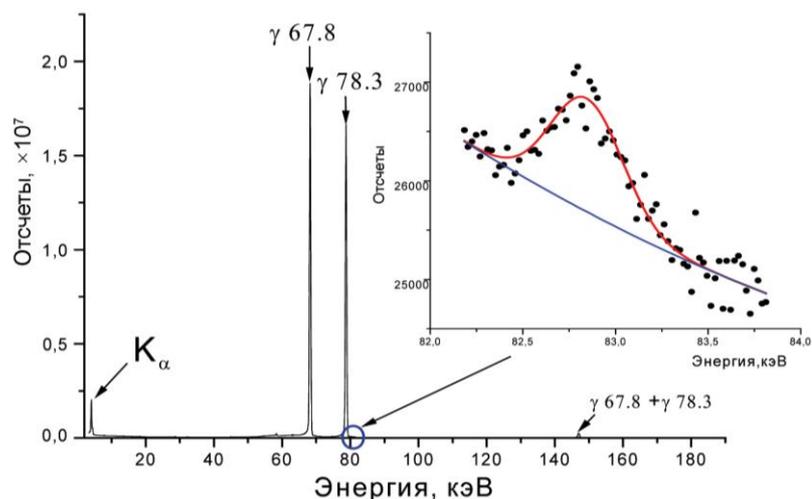


Рисунок 2.5 – Фрагмент γ -спектра ^{44}Ti в области энергий 0-190 кэВ.

Отношение отсчетов в пике суммирования (γ 78 кэВ + K_α)/(γ 78 кэВ + γ 67 кэВ) позволяет определить значение коэффициента внутренней конверсии (КВК) для K -оболочки (α_K) по формуле:

$$\alpha_K = \omega_K \frac{S_{K_x}^\Sigma}{S_\gamma^\Sigma}, \quad (2.1)$$

где ω_K – выход флуоресценции ($\omega_K=0,196$); $S_{K_x}^\Sigma / S_\gamma^\Sigma$ – отношение интенсивностей пиков суммирования с учетом эффективности регистрации γ -излучения.

Проведенные измерения позволили получить значение КВК для $E1$ -перехода с высокой точностью $\alpha_K(E1)=0,076\pm 0,004$. Полученный результат существенно занижен по сравнению с ранее измеренным $\alpha_K=0,123\pm 0,023$ [206] и находится в хорошем согласии с табличным значением $\alpha_K=0,077$ [207]. Из-за относительно низкой вероятности внутренней конверсии γ -излучения суммарный пик $K_\alpha + \gamma$ $M1$ -перехода был измерен с существенно меньшей точностью, в результате чего было определено значение КВК для $M1$ -перехода $\alpha_K(M1)=0,011\pm 0,003$. Это значение ниже ранее измеренного КВК в работе [203] $\alpha_K=0,031\pm 0,005$ и табличного значения $\alpha_K=0,027$ [207].

Полный КВК γ -излучения (α_{Π}) определялись из измеренных значений α_K с использованием таблиц [205,207]. Полученные значения составили для $E1$ перехода $\alpha_{\Pi}(E1) = 0,082 \pm 0,004$ и для $M1$ -перехода $\alpha_{\Pi}(M1) = 0,012 \pm 0,004$. Примечательно, что полученные значения α_{Π} находятся в хорошем согласии с данными, приведенными в [203].

Из проведенных исследований была оценена абсолютная вероятность γ -излучения: $I(\gamma 67 \text{ кэВ}) = 92,0 \pm 0,6\%$, а $I(\gamma 78 \text{ кэВ}) = 98,1 \pm 0,6\%$. Вероятность K -захвата с состояния 146 кэВ ($\gamma 78 \text{ кэВ} + \gamma 67 \text{ кэВ}$) оказалась равной $P_K = 0,889 \pm 0,002$. Отсюда вероятность образования вакансии в K -оболочке скандия можно рассчитать как $P = P_K + \alpha_K(M1) + \alpha_K(E1) = 0,972 \pm 0,005$, а вероятность K_X -излучения может быть определена как $I(K_X) = P \times \omega_K$. Погрешность измерения в первую очередь определяется погрешностью величины ω_K . При расчете вероятности K_X -излучения использовались данные из [204], где была получена величина коэффициента флуоресценции для скандия $\omega_K = 0,196 \pm 0,004$. Так как в использованных таблицах погрешность оценки ω_K составляла 2-2,5%, то точность полученной вероятности K_X -излучения в проведенных экспериментах можно считать находящейся в том же диапазоне, а именно $I(K_X) = 19,0 \pm 0,5\%$.

Также были измерены относительные интенсивности K_{α} - и K_{β} -излучения, сопутствующие распаду ^{44}Ti . С учетом полной вероятности $I(K_{\alpha})$ абсолютные интенсивности K_{α} - и K_{β} -излучения были оценены как $I(K_{\alpha}) = 16,8 \pm 0,4$ и $I(K_{\beta}) = 2,20 \pm 0,05$ (см. Табл. 2.3).

Таблица 2.3 – Сравнение полученных значений абсолютной интенсивности γ - и K_X -излучения ^{44}Ti с данными ОСГИ

$E(\text{кэВ})$	$I, \%$	$I^{\text{ОСГИ}}, \%$
4,09(K_{α})	16,8 \pm 0,4	17,6
4,46 (K_{β})	2,20 \pm 0,05	2,3
67,87	92,0 \pm 0,6	87,7 \pm 3,5
78,34	98,1 \pm 0,6	94,7 \pm 3,2

По результатам проведенных исследований были получены калибровочные значения в диапазоне 4 кэВ с погрешностью не более 2,5%. После чего была проведена калибровка HPGe-спектрометров по эффективности для проведения исследований в области энергий L_X -излучения изотопов плутония. Плавная кривая эффективности позволяет точно интерполировать поправочные коэффициенты для переходов, смещенных по энергии на 1-2 кэВ с точностью $\leq 0,5\%$.

2.3.2. Описание предлагаемого метода

Использование HPGe-детекторов в полупроводниковых спектрометрах позволяет разделить γ -спектр на пики полного поглощения и непрерывный спектр комптоновского рассеяния вследствие более чем на порядок лучшего разрешения по сравнению с сцинтилляционными спектрометрами. По выделенным пикам можно судить о радионуклидном составе спектра и оценивать активность нуклидов. При измерениях активности γ -спектрометрическим способом непосредственно измеряемой величиной является общее количество импульсов (отсчетов), зарегистрированных в зонах пиков полного поглощения. В общем виде формула для расчета активности i -го радионуклида, обнаруженного в спектре, имеет вид:

$$A_i = \frac{S_i(E_\gamma)}{\varepsilon(E_\gamma) \cdot I(E_\gamma) \cdot t_m}, \quad (2.2)$$

где A_i – активность i -го радионуклида на момент окончания измерения, $S_i(E_\gamma)$ – площадь пика с энергией E_γ с учетом фона, $\varepsilon(E_\gamma)$ – эффективность регистрации детектором γ -линии с энергией E_γ , $I(E_\gamma)$ – выход γ -линии с энергией E_γ , t_m – время измерения γ -спектра. Если период полураспада измеряемого радионуклида сравним с временем измерения на спектрометре в выражении (2.2) время измерения t_m заменяется на $(1 - e^{-\lambda t_m}) / \lambda$, где λ – постоянная распада.

Большинство программ обработки γ -спектров не решает проблему разделения сложных мультиплетов на отдельные пики. Ошибки играют большую роль в измерении интенсивности γ -излучения в области низких энергий.

Для реализации предложенного метода был разработан алгоритм обработки мультиплетных рентгеновских и γ -спектров в области низких энергий, который учитывает сложность описания рентгеновских линий $\leq 1\%$ [208].

Далее были проведены тщательные измерения рентгеновского характеристического L_X -излучения урана, сопутствующего распаду изотопов плутония, для разработки неразрушающего метода измерения содержания изотопов плутония $^{238-240}\text{Pu}$ в различных образцах [199–201]. На Рисунке 2.6 показаны фрагменты γ -спектров, измеренных HPGe-спектрометром. Близость энергий выходов характеристического излучения позволяет использовать в расчетах среднюю вероятность выхода этого излучения для смеси изотопов $^{238-240}\text{Pu}$.

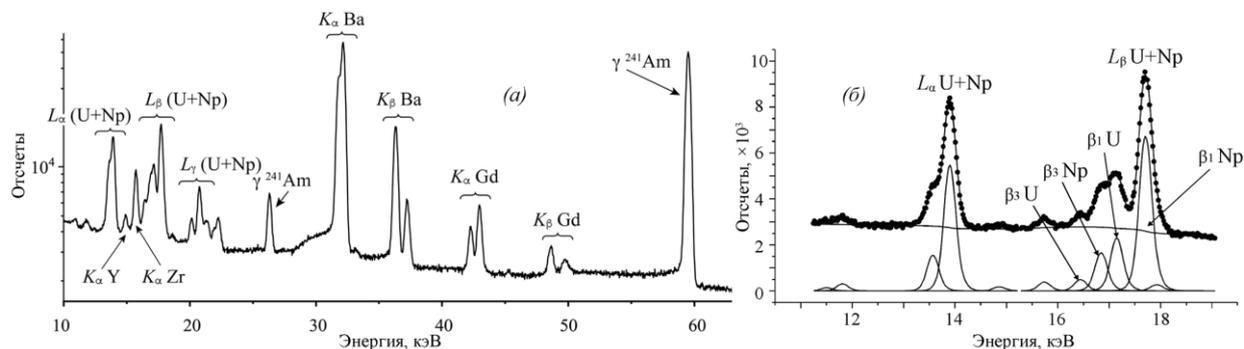


Рисунок 2.6 – Фрагмент спектров образцов, измеренных на полупроводниковом HPGe-спектрометре: а – горячей частицы взрывного происхождения, отобранной на Семипалатинском полигоне, Казахстан, б – почвы из Полесского государственного радиозоологического заповедника Республики Беларусь (с разложением на компоненты).

Высокое энергетическое разрешение HPGe-спектрометра и использование разработанной программы обработки сложных мультиплетных рентгеновских спектров [208], позволили с точностью около 5% описать выходы характеристического рентгеновского излучения урана, сопровождающего α -распад изотопов плутония, и нептуния, сопровождающего α -распад ^{241}Am .

Следующим шагом было выяснение изотопного соотношения ^{239}Pu и ^{240}Pu и последующий расчет выходов характеристического рентгеновского L_X -излучения из суммарной активности $^{239+240}\text{Pu}$. Соответственно, были проведены исследования

топливных горячих частиц различного происхождения. Для горячих частиц чернобыльского происхождения, отобранных в Полесском радиоэкологическом заповеднике Республики Беларусь, Чернобыльской зоне отчуждения проводились как радиохимические, так и масс-спектрометрические исследования [209]. Активность ^{239}Pu в частицах взрывного происхождения, отобранных на Семипалатинском полигоне, была определена непосредственно из γ -спектров (Рис. 2.7) [210]. Данные для горячих частиц фукусимского происхождения были взяты из [211]. Также были рассчитаны выходы L_{α} - и L_{β} -групп урана, связанных с α -распадом изотопов плутония для топливных выпадений различного происхождения, используя данные об интенсивности γ -переходов и соответствующих этим переходам коэффициентах внутренней конверсии [75].

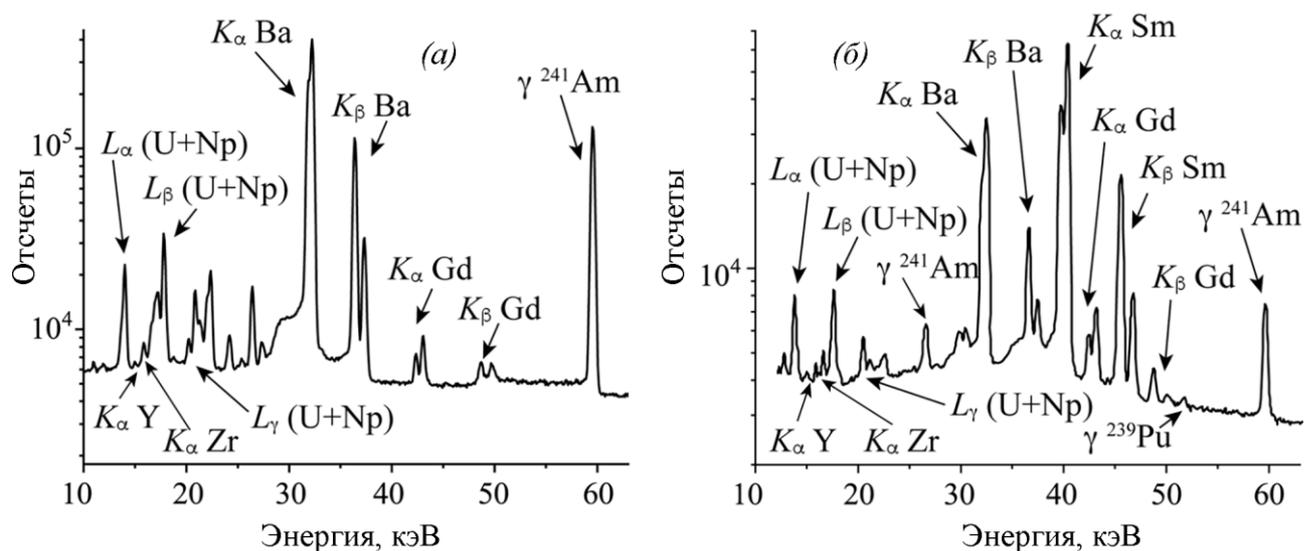


Рисунок 2.7 – Фрагменты γ -спектров топливных выпадений, измеренных на полупроводниковых HPGe-спектрометрами объемом 1 см^3 : *a* – топливная горячая частица чернобыльского происхождения; *б* – горячая частица взрывного происхождения, отобранная на Семипалатинском полигоне.

В результате были получены следующие выходы (%):

- для топливных выпадений чернобыльского происхождения $I(L_{\alpha}U)=3,7\pm 0,2$; $I(L_{\beta}U)=4,9\pm 0,3$
- для взрывных выпадений $I(L_{\alpha}U)=3,5\pm 0,2$; $I(L_{\beta}U)=4,6\pm 0,3$
- для частиц фукусимского происхождения $I(L_{\alpha}U)=4,0\pm 0,2$; $I(L_{\beta}U)=5,3\pm 0,3$.

Таким образом, в среднем, можно использовать для всех типов топливных выпадений выходы $I(L_{\alpha}U)=3,7\pm 0,3$; $I(L_{\beta}U)=4,9\pm 0,3$.

Прямые измерения калибровочного источника плутония показали, что соответствующие интенсивности рентгеновского излучения на распад выглядят следующим образом (%): $I(L_{\alpha}U)=3,8\pm 0,2$, $I(L_{\beta}U)=5,1\pm 0,3$.

Из вышесказанного следует, что точное определение интенсивности рентгеновского излучения урана и нептуния позволяет практически с такой же точностью определить содержания плутония и америция в образце по формуле (2.2).

В таком виде метод неэффективен по нескольким причинам. Во-первых, детектор должен иметь интенсивное подавление комптоновского фона для эффективной регистрации γ -лучей в низкой области энергии, что приводит к увеличению времени измерения. Во-вторых, необходимо использовать специально приготовленный очень тонкий образец, чтобы не учитывать самопоглощение рентгеновских лучей в образце.

Как уже обсуждалось, ^{241}Am является продуктом распада ^{241}Pu . Следовательно, он присутствует во всех топливных выпадениях и может быть легко определен по γ -переходу с энергией 59,3 кэВ. Таким образом точно измерив интенсивность характеристического рентгеновского излучения урана и нептуния, с учетом вклада ^{241}Am по γ -переходу можно определить концентрацию плутония и америция в образце с погрешностью порядка 2%.

Важной задачей является учет самопоглощения мягкого рентгеновского и γ -излучения при полевых исследованиях. Ее можно решить следующим образом. Топливные выпадения (горячие частицы или образцы окружающей среды с горячими частицами) обычно содержат ^{137}Cs , продукт деления ядерного топлива. Распад ^{137}Cs приводит к возбуждению изомерного состояния $^{137\text{m}}\text{Ba}$ с энергией 662 кэВ, которое впоследствии разряжается либо испусканием γ -излучения с энергией 662 кэВ (85%), либо электронов внутренней конверсии (8%), с последующим испусканием характеристического K_{X} -излучения бария с энергиями $E(K_{\text{X}}) = 32\text{-}36$ кэВ.

Поэтому после измерения интенсивностей характеристического рентгеновского K_X -излучения бария и γ -излучения с энергией 662 кэВ, самопоглощение для которого несущественно, по соотношению активностей можно рассчитать коэффициент самопоглощения K_X -излучения бария, энергия которого близка к энергии L_X -излучения урана. Учет коэффициента самопоглощения необходим для определения содержания изотопов плутония по интенсивности характеристического рентгеновского L_X -излучения урана:

$$A(^{241}\text{Am})^* = A(\gamma_{59\text{keV}})(1,6 - 0,6 \frac{A(\gamma_{661\text{keV}})}{A(K_X\text{Ba})}) \quad (2.3)$$

где $A(^{241}\text{Am})^*$ – активность ^{241}Am с поправкой на самопоглощение, $A(\gamma_{59\text{ кэВ}})$ – активность ^{241}Am , рассчитанная по γ -переходу 59,3 кэВ, $A(\gamma_{662\text{ кэВ}})$ – активность ^{137}Cs , рассчитанная по γ -переходу 662 кэВ, $A(K_X\text{Ba})$ – активность ^{137}Cs , рассчитанная по выходу K_X -излучения Ba (36 кэВ), «1,6» и «0,6» – численные коэффициенты, связанные с самопоглощением по выходу K_X излучения бария и γ -переходу 662 кэВ.

С учетом выражения (2.3) активность изотопов плутония можно определить из полученных спектров, используя следующие выражения:

$$A(^{238-240}\text{Pu}) = 3,4 A(^{241}\text{Am})^* \frac{S(L_\alpha\text{U})}{S(L_\alpha\text{Np})} \quad (2.4)$$

$$A(^{238-240}\text{Pu}) = 4 A(^{241}\text{Am})^* \frac{S(L_\beta\text{U})}{S(L_\beta\text{Np})} \quad (2.5)$$

где «3,4» и «4» – численные коэффициенты, связанные с выходами I рентгеновского излучения L_X -групп урана и нептуния, S – количество отсчетов в L_α - и L_β -пиках.

Кроме того, для повышения эффективности методики можно использовать детекторы большого объема. На Рисунке 2.8 показаны фрагменты γ -спектров образца почвы, измеренных с помощью HPGe-спектрометров объемом 1 см³ и 150 см³.

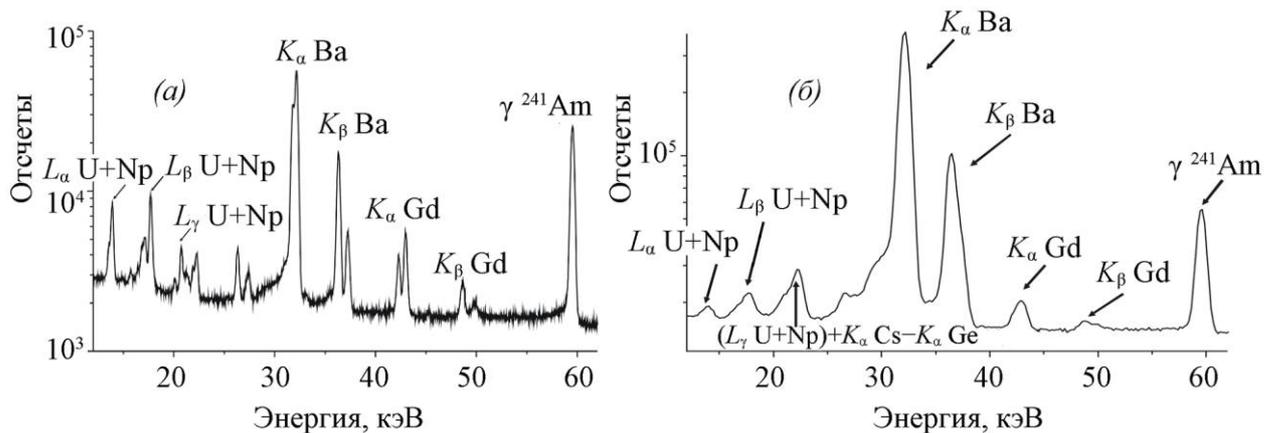


Рисунок 2.8 – Фрагменты γ -спектров образца почвы из Полесского радиозэкологического заповедника Республики Беларусь, измеренных: *a* – детектором объемом 1 см³ и *б* – детектором объемом 150 см³.

Большой объем детектора намного увеличил эффективность регистрации (в несколько раз) и, соответственно, значительно уменьшил время, необходимое для измерения, но заметно ухудшил энергетическое разрешение, и теперь невозможно разделить ни L_{α} -, ни L_{β} -группы характеристического рентгеновского излучения урана и нептуния.

Так как отношение интенсивности характеристического рентгеновского излучения нептуния и интенсивности γ -излучения ^{241}Am с энергией 59,5 кэВ не зависит от типа спектрометра, то измерив это отношение один раз с хорошей точностью на спектрометре с разрешением 1 см³, его можно использовать в качестве поправки для измерений на любом спектрометре. Это позволяет легко вычислить вклад L_X -группы рентгеновского излучения нептуния в суммарный неразрешаемый пик характеристического рентгеновского излучения урана и нептуния, сопутствующего распаду изотопов плутония и ^{241}Am :

$$S(L_X\text{Np}) = \frac{S(\gamma_{59\text{keV}})S(L_X\text{Np})_{\text{clb}}}{S(\gamma_{59\text{keV}})_{\text{clb}}} \quad (2.6)$$

где $S(L_X\text{Np})$ – число отсчетов в пиках либо L_{α} -, либо L_{β} -группы рентгеновского излучения нептуния, связанных с распадом ^{241}Am , $S(L_X\text{Np})_{\text{clb}}/S(\gamma_{59\text{keV}})_{\text{clb}}$ – отношение числа отсчетов в пиках L_{α} - или L_{β} -группы рентгеновского излучения нептуния,

сопутствующих распаду ^{241}Am и γ -перехода 59,5 кэВ ^{241}Am , измеренные с помощью калибровочного спектрометра с высоким разрешением; $S(\gamma\ 59\ \text{кэВ})$ – количество отсчетов по γ -линии 59,5 кэВ, измеренное с помощью спектрометра с детектором большого объема.

Интенсивность $S(L_X\text{U})$, связанную с распадом изотопов плутония, можно получить, вычтя вклад L_X -излучения нептуния, связанного с распадом ^{241}Am , из отсчетов суммарного пика $S(L_X\text{U}+\text{Np})$ (см. Рис. 2.8). Затем, используя значение полученного выхода $L_X\text{U}$, можно рассчитать общую активность $^{238-240}\text{Pu}$ в измеренном образце согласно (2.2).

Чтобы минимизировать систематическую погрешность предложенного метода калибровка спектрометров проводилась смешанными калибровочными источниками. В ситуациях, когда для построения кривой эффективности регистрации используется несколько радионуклидов, независимо от неопределенности, связанной с соотношением их масс в калибровочном образце, необходимо оптимизировать функцию:

$$S(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{n_i} w_{ik} (f(E_{ik}) - b_i \phi_{ik})^2, \quad (2.7)$$

где \mathbf{a} – калибровочный параметр, \mathbf{b} – относительная активность каждого радионуклида в калибровке, N – число радионуклидов, n_i – количество γ -линий i -го радионуклида в калибровке, b_i – весовой коэффициент для i -го радионуклида в калибровке, E_{ik} – энергия k -й линии i -го радионуклида в калибровке. Коэффициент ϕ_{ik} определяется как отношение логарифма измеренной и табличной интенсивности k -й линии i -го радионуклида. Коэффициент w_{ik} обратно пропорционален сумме относительных квадратов погрешностей измеренных и табличных значений интенсивности k -й линии i -го радионуклида. Функция f является одной из двух распространенных функций калибровки детектора по эффективности [208]:

$$\ln \varepsilon(E) = \sum_{j=0}^m a_j (\ln E)^j, \quad (2.8),$$

где $\varepsilon(E)$ функция калибровки спектрометра по эффективности, E – энергия в кэВ. Коэффициенты a_j определяются из нескольких линий с известной энергией. Предполагается, что весовой коэффициент первого изотопа b_1 равен 1. Поскольку связь между калибровочной функцией и \mathbf{a} не является линейной, ее можно линеаризовать, заменив \mathbf{a} на « $\mathbf{a}_0 + \Delta\mathbf{a}$ » и выразив в виде разложения в ряд Тейлора до члена первого порядка в окрестности начальных значений \mathbf{a}_0 .

Дифференцирование (2.7) относительно \mathbf{a} и \mathbf{b} с последующим приравнованием полученных производных к нулю приводит к системе линейных уравнений:

$$M \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix} = Y \quad (2.9)$$

Из этой системы можно определить калибровочный параметр a_j и относительную активность радионуклида b_i . Кроме того, зная активность даже одного из радиоизотопов в калибровке можно получить абсолютную кривую эффективности спектрометра.

В данном исследовании использовалось отношение эффективности обнаружения $\eta = \varepsilon_k/\varepsilon_l$ для двух разных энергий (E_k and E_l). Ошибка этого отношения значительно ниже, чем ошибки определенных факторов эффективности. Относительная ошибка $\delta\eta$ равна абсолютной ошибке $\Delta(\ln \eta)$ для калибровочной функции (2.8):

$$\Delta \ln \frac{\varepsilon_k}{\varepsilon_l} = \sqrt{S_0 \cdot \sum_{i,j=0}^m M_{ij}^{-1} \cdot [(\ln E_k)^i - (\ln E_l)^i] \cdot [(\ln E_k)^j - (\ln E_l)^j]}, \quad (2.10)$$

где S_0 является минимальным значением функции (2.7), M_{ij}^{-1} – элементы матрицы, обратной матрице M из выражения (2.9), которые определяют дисперсии и ковариации калибровочных параметров \mathbf{a} .

Легко увидеть, что ошибка соотношения η будет тем меньше, чем ближе будут друг к другу E_k и E_l . Эта ошибка также значительно уменьшается из-за взаимной корреляции параметров калибровки \mathbf{a} . Близость L_α -группы Np, сопутствующая распаду ^{241}Am и K_α - групп Cs и γ -линии 59 кэВ позволяют выполнять перекрестную корреляцию калибровочного параметра \mathbf{a} . Плавность кривой эффективности в об-

ласти энергий выходов L_{α} - и L_{β} -групп рентгеновского излучения нептуния и погрешность измерений около 1% указывают на то, что вкладом методологической ошибки в общую погрешность можно пренебречь, а вместо нее использовать статистические погрешности.

Топливные выпадения чернобыльского происхождения содержат сопоставимые активности изотопов плутония и америция. Радиационный выход L_X -излучения америция в них в три раза выше, чем у плутония. Кроме того, L_X -линии урана и нептуния разнесены на 300 эВ, т. е. в экспериментальных спектрах их сложно отделить друг от друга. Чтобы надежно разделить подобные выходы с помощью специализированного программного обеспечения [208] статистика по L_X -линии урана должна составлять ~3-4 тысячи отсчетов. Поэтому для образцов с активностью более 100 Бк измерения могут занимать около 3-4 часов. Для активностей менее 100 Бк необходимо увеличивать время измерения, что приводит к ухудшению соотношения пик/фон. Исследования образцов аварийного происхождения (выпадения при аварии на АЭС) проводятся также на фоне высокой активности стронция и цезия (в ~100 раз превышающих активности плутония и америция). Поэтому для аварийных выпадений пределы погрешности предлагаемого метода составляют 10-15 % для образцов с активностью более 100 Бк и 15-20% для образцов с активностью менее 100 Бк.

В то же время в топливных выпадениях взрывного происхождения активность америция на порядок ниже активности плутония. И для таких частиц точность определения составляет 10-15% для активности более 5 Бк и 20-30% для активности 0,1-5 Бк. Отметим, что цезиевый фон таких частиц на два порядка меньше, чем у аварийных частиц. Чувствительность предлагаемого метода для этого типа выпадений составляет 0,3-0,4 Бк на образец. Кроме того, во взрывных горячих частицах γ -переходы ^{239}Pu могут быть измерены напрямую (см. Рис. 2.7). Однако при измерении образцов аварийного происхождения с высоким фоном продуктов деления предложенный метод представляется наиболее надежным, простым в реализации и доступным для любой γ -спектроскопической лаборатории.

Предлагаемый подход к определению содержания α -излучающих изотопов плутония на основе измерений выходов характеристического рентгеновского излучения и γ -переходов на полупроводниковых спектрометрах позволяет оперативно, надежно и достаточно точно анализировать образцы без необходимости проведения радиохимических исследований (см. Табл. 2.4). По сравнению с радиохимическими методиками стоимость одного измерения и время обработки сокращаются примерно в 200 раз.

Таблица 2.4 – Сравнение параметров спектрометрического и радиохимического методов измерения активности изотопов плутония

Метод	Нижний предел обнаружения, Бк/образец	Ошибка, %	Время обработки, ч
Спектрометрический	0,3-0,4	10-20	1-2
Радиохимический	0,03-0,04	10-20	40-72

2.3.3. Верификация разработанного метода

Верификация предлагаемого метода проводилась с контролем измерений традиционными радиохимическими методами на трех вертикальных разрезах почвы до глубины 60 см, загрязненных чернобыльскими топливными выпадениями.

Для проведения α -спектрометрических исследований контрольные образцы переводили в раствор. Затем каждый контрольный образец выпаривали с использованием сульфата натрия, после чего полученный сухой остаток растворяли в буферном растворе сульфата аммония с рН 2. После чего этот раствор переносили в электролитическую ячейку для проведения электролиза. Электролитическое осаждение радионуклидов проводилось на диск из нержавеющей стали. Для обеспечения полноты осаждения использовался процесс повторного электролиза. Буферный раствор, оставшийся после первого электролиза, выпаривался, что позволяло впоследствии осадить второй слой на диск из нержавеющей стали. Затем оба диска были проанализированы на α -спектрометре Alpha Analyst в идентичных условиях. В результате оказалось, что при первоначальном электролитическом осаждении на

диск было перенесено почти 100 % урана, плутония и америция, содержащихся в буферном растворе. В Таблице 2.5 и на Рис. 2.9 показаны результаты определения содержания изотопов плутония $^{238-240}\text{Pu}$ в контрольных образцах разработанным методом и традиционным методом α -спектрометрии.

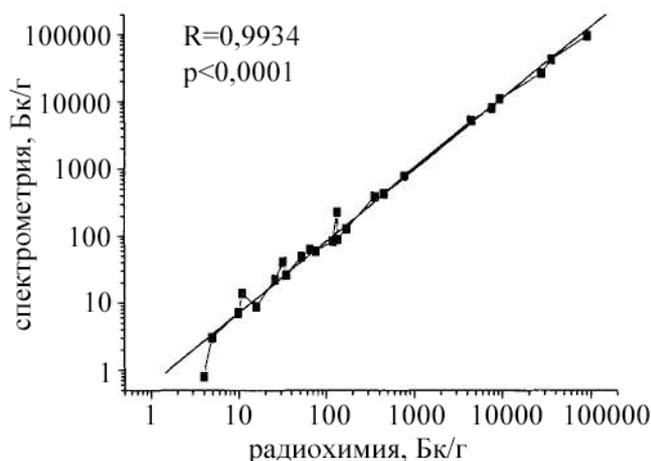


Рисунок 2.9 – Суммарная активность изотопов плутония $^{238-240}\text{Pu}$, измеренная в контрольных образцах разработанным методом и традиционным методом α -спектрометрии.

Таблица 2.5 – Суммарная активность изотопов плутония $^{238-240}\text{Pu}$ до глубины 60 см в контрольных разрезах почвы, загрязненных топливными выпадениями

Образец из разреза почвы	$A(^{238-240}\text{Pu})_m$ разраб. метод, Бк/г	$A(^{238-240}\text{Pu})_a$ α -спектрометрия, Бк/г	$\frac{A_m - A_a}{A_m}$
1-1	1290,91	1186,36	0,08
1-2	302,69	307,69	-0,02
1-3	13,20	12,29	0,07
1-4	4,25	2,78	0,35
1-5	0,23	0,20	0,14
1-6	0,13	0,07	0,45
1-7	0,03	0,02	0,40
1-8	0,02	0,00	0,80
2-1	2846,15	3230,77	-0,14
2-2	507,89	573,68	-0,13
2-3	12,55	13,45	-0,07
2-4	4,53	3,37	0,26
2-5	0,35	0,33	0,06
2-6	0,20	0,26	-0,28
2-7	0,47	0,46	0,03

Образец из раз- реза почвы	$A(^{238-240}\text{Pu})_m$ раз- раб. метод, Бк/г	$A(^{238-240}\text{Pu})_a$ α -спек- трометрия, Бк/г	$\frac{A_m - A_a}{A_m}$
2-8	0,61	0,47	0,22
3-1	11650,00	12000,00	-0,03
3-2	240,00	273,68	-0,14
3-3	39,35	39,50	0,00
3-4	7,94	13,47	-0,70
3-5	0,95	0,67	0,30
3-6	0,27	0,20	0,26
3-7	0,07	0,08	-0,26
3-8	0,06	0,04	0,29

Точность предлагаемого метода определения содержания изотопов плутония $^{238-240}\text{Pu}$ составляет 10-15% для образцов аварийных выпадений с активностью более 100 Бк и 20-30% для образцов аварийных выпадений с активностью менее 100 Бк. Точность определения активности в выпадениях взрывного происхождения составляет 10-15% для активности более 5 Бк и 20-30% для активности 0,1-5 Бк. Точность определения ^{241}Pu составляет 2-5%.

Разработанный подход позволяет быстро и надежно исследовать образцы с достаточным уровнем точности, избавляя от необходимости проведения радиохимических исследований. Он открывает новые возможности для ускоренного поиска и изучения топливных выпадений, мониторинга проб окружающей среды при радиационных авариях на АЭС, местах хранения облученного ядерного топлива и проведения испытаний ядерного оружия. Кроме того, предложенный метод более экономичен по сравнению с традиционными α -спектрометрическими исследованиями и позволяет проводить массовые измерения образцов.

Глава 3. Спектрометрические методы определения ^{90}Sr

Стронций является щелочноземельным элементом, составляющим примерно 0,02–0,03% земной коры и ввиду своей высокой реакционной способности в природе существует только в виде молекулярных соединений с другими элементами. Стронций может существовать в двух степенях окисления: 0 и +2. В естественных условиях окружающей среды стабильна только степень окисления +2, поскольку легко взаимодействует как с водой, так и с кислородом [212,213]. Из всех радиоактивных изотопов стронция, наиболее опасным считается ^{90}Sr ($T_{1/2}=28,8$ лет), который образуется в результате деления ядерного топлива. ^{90}Sr распадается с испусканием β^- -частиц с $E_{\max}=0,55$ МэВ (100%) и образованием дочернего изотопа ^{90}Y ($T_{1/2}=64$ ч), который в свою очередь распадается на стабильный ^{90}Zr . Распад ^{90}Y сопровождается испусканием β^- -частиц с $E_{\max}=2,3$ МэВ (99,99%), γ -излучением 2186 кэВ (0,0000014%) и характеристическим рентгеновским излучением с энергией ~15-18 кэВ [75].

Из-за длительного периода полураспада и высокой биологической подвижности (химически стронций является химическим аналогом кальция), ^{90}Sr или как его часто называют «радиостронций» требует особых условий при утилизации [214].

Распределение радиоактивных выпадений радиостронция носит как глобальный, так и региональный характер. Атмосферные испытания ядерного оружия в период с 1945 г. по начало восьмидесятых годов прошлого века привели к выбросу значительного количества радиоактивных аэрозолей в стратосферу, что стало причиной глобальных выпадений ^{90}Sr на земную поверхность. Постепенно осаждение ^{90}Sr из атмосферы снижалось с пикового уровня 3×10^6 Ки в середине шестидесятых годов прошлого века, до уровня менее 3×10^3 Ки в 1990 г. [215].

Источниками загрязнения ^{90}Sr на региональном уровне являются крупные радиационные аварии на предприятиях ядерного топливного цикла. Одной из таких

аварий была авария на Чернобыльской АЭС в 1986 г., в результате которой в окружающую среду было выброшено $3,8 \times 10^8$ Ки радиоактивных осадков из них около 3×10^6 Ки ^{90}Sr [215–217]. Большая часть этих осадков выпала на территориях современных Украины, Республики Беларусь и Российской Федерации. Еще одной крупной аварией на территории современной Российской Федерации была Кыштымская авария в 1957 г. на химическом комбинате «Маяк». Отказ системы охлаждения привел к взрыву резервуара объемом 300 м^3 , в котором находилось около 70 тонн высокордиоактивных отходов, содержащих радиоизотопы ^{90}Sr , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{106}Ru , ^{137}Cs и ^{144}Ce . В результате разрушения резервуара в атмосферу было выброшено около 20 МКи радиоактивных веществ, по отдельным оценкам 12% из них составляли выпадения ^{90}Sr [215]. Примерно 90 % выброса осело на промышленной площадке комбината, а остальная часть выпала на прилегающих территориях и сейчас называется Восточно-Уральским радиоактивным следом [218].

Локальные выпадения ^{90}Sr связаны с авариями космических аппаратов. Например, авария 1978 г. с советским спутником «Космос 954» привела к выбросу 83 Ки ^{90}Sr на территории северной Канады [216]. Также к локальным осадкам относятся выбросы радиостронция в результате штатной работы атомных электростанций, например на АЭС США, в 1993 г. суммарный годовой выброс радиостронция в атмосферу составил 75 мКи, а в результате сброса сточных вод 547,6 [219]. Также радиостронций обнаруживается и в поверхностных/подземных водах в местах захоронения радиоактивных отходов. Например, за период 1954-1989 гг. на площадке захоронения радиоактивных отходов Саванна-Ривер 299 Ки ^{90}Sr попало в фильтрационные бассейны [220].

Широкое распространение радиостронция в окружающей среде обуславливает необходимость разработки эффективных оперативных методов его обнаружения и контроля.

3.1. Радиобиологическая опасность ^{90}Sr

Радиоактивные соединения стронция, как и нерадиоактивные подвержены и биотическим, и абиотическим механизмам трансформации.

Антропогенный стронций попадает в атмосферу в виде оксида стронция (SrO), а затем переносится и накапливается в почве путем влажного или сухого осаждения [215]. Химическая стабильность оксида стронция нарушается при взаимодействии с влагой или углекислым газом в атмосфере, что приводит к образованию гидроксида стронция ($\text{Sr}[\text{OH}]_2$) или карбоната стронция (SrCO_3). При контакте с водой $\text{Sr}[\text{OH}]_2$ подвергается ионизации, что приводит к образованию ионов Sr^{2+} и SrOH^+ . Перенос частиц, содержащий радиостронций, из атмосферы на поверхность земли с осадками (дождем, снегом или градом), так называемое «влажное осаждение» зависит от ряда факторов, включая растворимость частиц, их концентрацию в атмосфере, интенсивность и размер осадков. Сухое осаждение радиостронция происходит в результате гравитации и сорбции на поверхностях [215].

Процесс осаждения ^{90}Sr при аварии на Чернобыльской АЭС, был исследован в работе [221]. В результате этого исследования было установлено, что 96% ^{90}Sr выпало на поверхность почвы с атмосферными осадками.

Основные процессы трансформации ^{90}Sr в почвах связаны с реакциями сорбции и десорбции между почвенным раствором и матрицей частиц, включая осаждение, комплексообразование и ионный обмен [215]. Эти процессы регулируются различными факторами, включая pH, минеральный состав, органические комплексы, почвенную биоту и температуру. В частности, было установлено, что на территориях, загрязненных в результате чернобыльской аварии, ^{90}Sr выщелачивается из растворенных топливных частиц и взаимодействует с естественными компонентами почвы [222,223].

При ядерном взрыве, в результате попадания почвы в формирующийся ядерный гриб образуются относительно нерастворимые стронций- и плутоний-содержащие сплавленные силикаты, которые находили на Семипалатинском ядерном полигоне (Республика Казахстан) [224]. Скорость миграции ^{90}Sr в почвах,

загрязненных в результате выпадения осадков после ядерного взрыва 1945 года в Нагасаки (Япония) оценивалась в 4,2 мм/год при скорости просачивания грунтовых вод 2500 мм/год [215,225]. В этих почвах большая часть ^{90}Sr осталась близко к поверхности почвы. В 2000-х гг. на большинстве площадок в 30-км зоне отчуждения ЧАЭС более 90% активности ^{90}Sr было сосредоточено в верхнем 30-см слое почв [215,226–228]. Высокая миграционная способность ^{90}Sr наблюдалась в песчаных дерново-подзолистые почвы. Подвижность $^{90}\text{Sr}^{2+}$ увеличивается при высоких концентрациях соли, которые снижают сорбцию стронция осадками. Об этом свидетельствуют результаты исследований [229,230].

Несмотря на то, что стронций может поглощаться растениями для удовлетворения их метаболических потребностей в кальции, он не является элементом, необходимым для их роста и размножения. Соотношения концентрации стронция в почве к содержанию в растениях находится в пределах от 0,02 до 1,0 [215,231], что может указывать на тот факт, что стронций может легко поглощаться растениями из почвы (Рис. 3.1). Поглощение стронция растительными организмами снижается в ответ на увеличение концентрации кальция в почве, при этом среднее снижение концентрации ^{90}Sr в почве и растениях при добавлении кальция составляет примерно 50% [232]. Максимальное поглощение стронция растениями было зафиксировано в песчаных почвах с низким содержанием глины и органических комплексов [233].



Рисунок 3.1 – Пути миграции ^{90}Sr в корневую систему растений [234].

Стронций может попадать в растения путем осаждения на поверхности листьев. Такой путь является краткосрочным процессом с периодом полувыведения стронция из растения около 14 дней в зависимости от погодных условий [235]. Преимущественным механизмом попадания стронция в организм растения является механизм его поглощения корневой системой. Во время выпадения осадков и в течение длительного времени после этого происходит процесс собирания стронция корневой системой растения. После попадания в корни растений стронций переносится в другие органы, включая листья и плоды. Коэффициент перехода стронция «почва-растение» зависит не только от состава почв, но и от вида, а также стадии роста организма. В быстрорастущих органах растений наблюдается повышенное накопление стронция [215,236].

Было замечено, что радиоактивный стронций поглощался растениями и перемещался в листья у глубоко укореняющихся растений, произраставших в местах захоронения низкоактивных РАО [215,237,238]. Следствием листопада был вто-

ричный выброс радиоактивного стронция на поверхность почвы. Однако, нисходящая миграция ^{90}Sr замедлялась за счет переработки загрязненной подстилки растительностью. Кроме того, приповерхностный ^{90}Sr может переноситься роющими животными организмами и впоследствии перерассеян в окружающей среде за счет их жизнедеятельности. Так, например на полигоне захоронения твердых радиоактивных отходов в штате Айдахо у белоногих хомячков (*Peromyscus*) был самый высокий уровень загрязнения среди всех животных в результате употребления в пищу содержащих ^{90}Sr низкоактивных РАО [239].

Различные исследователи оценивали степень биоаккумуляции стронция как в водных, так и в наземных организмах путем измерения коэффициентов перехода «среда-организм» (КП) [215]. Было показано, что организмы, демонстрирующие самые высокие КП ^{90}Sr , – это преимущественно водные виды, включая рыбу, макрофиты, насекомых и зоопланктон. Из-за химического сходства между стронцием и кальцием костистые рыбы демонстрируют удивительно высокие значения КП ^{90}Sr , причем для костей наблюдались измерения, превышающие 50 000 [240]. Средние же значения КП ^{90}Sr в мышечной ткани костистых рыб варьировали в диапазоне от 600 до 3400. Содержание кальция в воде оказывает влияние на биоаккумуляцию стронция в рыбах, наблюдается обратная зависимость КП ^{90}Sr от уровня кальция в воде. Однако эта зависимость не распространяется на другие организмы, такие как водоросли и макрофиты.

Основными путями попадания радиостронция в организм человека являются вдыхание аэрозолей, содержащих стронций, прием загрязненной пищи и питьевой воды. По оценкам [241] свежие овощи - самый большой источник пищевого потребления ^{90}Sr . Следующим по величине источником ^{90}Sr являются зерновые и молочные продукты.

Перенос радионуклидов в пищевой цепочке происходит в два основных этапа: первый от почвы к растению и второй, более короткий, от коровы к молоку. Коровы заглатывают радионуклиды с загрязненной водой и кормом, а также вдыхают их с воздухом. Было подсчитано, что ~4-6% стронция из загрязненных кормов

поступает в коровье молоко [242,243]. Благодаря эффективному поглощению радиостронция корнями растений и длительному периоду полураспада он может загрязнять молоко в течение десятилетий после первичного осаждения. Соотношения концентраций почва/растение и корова/молоко используются для прогнозирования концентрации радионуклидов в пищевых продуктах и дозового воздействия на человека.

Благодаря своему химическому и биохимическому сходству с кальцием более 99% стронция эффективно встраивается в костную ткань и зубы. В конце 1970-х - середине 1980-х годов населения, не подвергавшегося профессиональному облучению, было измерено накопление ^{90}Sr в тканях и биологических жидкостях в результате воздействия естественных фоновых источников, причем самые высокие уровни были выявлены в костях и зубах [215,244–246].

Характеризующийся длительным физическим периодом полураспада и биологическим периодом полувыведения из человеческого организма (>7 лет [247]), ^{90}Sr может вызывать повреждение костного мозга из-за высокой граничной энергии β^- -частиц самого ^{90}Sr и его дочернего продукта ^{90}Y .

О токсических симптомах, вызванных передозировкой стронция у человека, не сообщалось. Однако исследования на животных показали, что при внутривенных введениях высоких доз радиостронция он вызывает гипокальцемию из-за увеличения почечной экскреции кальция [248,249]. Ранее сообщалось, что высокое содержание стронция в пище приводит к образованию нерастворимых фосфатов стронция, что приводит к дефициту фосфора и рахиту [250–252]. Всасывание радиостронция из кишечника зависит от потребности в кальции и его потреблении различными видами животных, тем не менее при этом средние значения всасывания варьируются от 12% до 72% [253]. Поглощенный радиостронций впоследствии в значительной степени откладывается в костях и переносится в молоко, как уже обсуждалось, это – один из основных путей воздействия на человека.

Биохимическое поведение радиостронция в живом организме часто аналогично поведению кальция. Исследования показали, что практически сразу после инъекции ^{85}Sr выводится из крови, проходит через стенки гаверсовых капилляров

путем диффузии и достигает костной внеклеточной жидкости [254]. Вводимый стронций почти исключительно откладывался в костях [255]. Радиостронций использовался в качестве индикатора кальция в кинетических исследованиях, хотя радиокальций и радиостронций ведут себя по-разному, но оба обладают свойствами интенсивного накопления в костной ткани. Различия в кишечной абсорбции, почечной экскреции и накопления в костях исследовали по скорости экскреции с мочой и снижения концентрации ^{85}Sr и ^{47}Ca в плазме после внутривенной инъекции у одного и того же человека. В отличие от бария и радия, которые, в основном, выходят вместе с фекалиями, после внутривенного введения кальций и стронций выводятся почками. Долгосрочные исследования продемонстрировали, что после включения в состав костной ткани оба элемента ведут себя почти одинаково. Исследования культур остеобластов *in vitro* подтвердили дозозависимый многофазный характер действия стронция [256].

Распределение ^{90}Sr в организме мужчин и женщин существенно различается. В исследованиях, проведенных во время зафиксированного максимума радиостронция в атмосфере (1963-1966 гг.), как и ожидалось, его самые высокие концентрации были зафиксированы в костной ткани. У мужчин и женщин в среднем была обнаружена активность ^{90}Sr 10,4 и 65 пКи/кг (0,38 и 2,4 Бк/кг) соответственно. У мужчин концентрация ^{90}Sr в мышечной ткани была значительно выше, чем у женщин. Сердечная и поясничная мышцы имели соответствующие концентрации ^{90}Sr для мужчин, в среднем 13,9 и 18,7 пКи/кг (0,51 и 0,69 Бк) по сравнению с соответствующими концентрациями 7,4 и 1,9 пКи/кг (0,27 Бк/кг и 70 мБк/кг) для женщин [257,258].

Анализ около 1000 человеческих зубов, отобранных на юге Украины через 4 года после Чернобыльской аварии (в 1990–1991 гг.), показал активность ^{90}Sr в диапазоне от 1,0 до 16,3 мБк/г золы (0,027–0,44 пКи/кг золы) [259].

У потомства людей, подвергшихся в подростковом возрасте радиационному воздействию в результате Кыштымской аварии и получивших высокие пероральные дозы ^{90}Sr , наблюдались неблагоприятные исходы беременности, включая

смертность от аномалий развития, хромосомных аномалий, осложнений во время родов и других неуточненных перинатальных состояний [260–262].

Предыдущие исследования показали, что ионизирующее излучение более вредно для активных митотических клеток, чем для дифференцированных постмитотических [215,263]. Это объясняется тем, что генетические повреждения становятся необратимыми, когда происходит деление клеток до того, как они успевают восстановиться. Так как у детей доля митотических клеток выше, чем у взрослых, то биологические последствия радиационного воздействия у детей будут более серьезными, чем у взрослых.

Для детей биологический период полувыведения поглощенной активности растворимого ^{90}Sr более длительный чем для взрослого человека. Связано это как с более высокой степенью удержания стронция в развивающемся скелете, так и с повышенной скоростью желудочно-кишечного всасывания стронция у детей [215]. Следовательно, одна и та же поглощенная активность ^{90}Sr приведет к более высокой кумулятивной дозе облучения костей и окружающих мягких тканей у детей по сравнению со взрослыми, что может привести к большей частоте побочных эффектов.

3.2. Традиционные методы измерения радиостронция

Тот факт, что радиоизотоп ^{90}Sr является чистым β^- -излучателем, накладывает ограничения на методы его определения. Современные методы измерения активности ^{90}Sr включают химическое отделение стронция от матрицы образца с последующими измерениями выделенного остатка на имеющихся детекторах. Подобная процедура происходит в несколько этапов, от выделения небольших количеств стронция из сложных матриц до очистки и измерения стронция, при этом каждый этап в некоторой степени вносит вклад в неопределенность определения. Самым сложным этапом является отделение стронция от кальция из-за сходства их химического поведения.

Для измерения содержания ^{90}Sr в пробах окружающей среды обычно используются два типа методов. К первому типу относят количественные аналитические методы анализа образцов в условиях стационарных радиохимических лабораторий. А ко второму - неразрушающие методы полевых исследований с использованием мобильных приборов и установок.

3.2.1. Аналитические методы измерения активности ^{90}Sr

По сути, процесс измерения активности ^{90}Sr (как и изотопов плутония, см. Главу 2) можно разделить на четыре основных этапа. Это предварительная обработка исходного образца, химическое разделение или очистка ^{90}Sr , подготовка счетного образца и непосредственное его измерение с использованием радиометрических/масс-спектрометрических подходов.

Подготовка образцов

Размер образца определяют с учетом концентрации в ней радиоактивного изотопа, способа измерения радиоактивности и поставленной радиационно-гигиенической задачи.

Образцы окружающей среды, например, почвы, кости, молоко, часто содержат природный стронций (10^{-2} - $10^{-3}\%$ сухой массы) и другие щелочноземельные металлы в количествах, зачастую превышающих количество радиостронция на порядки. Поэтому основной проблемой радиохимической обработки является отделение стронция от компонентов щелочноземельной матрицы, таких щелочноземельных радионуклидов, как ^{133}Ba , ^{140}Ba , ^{226}Ra , ^{228}Ra и ряда других возможных примесей, наиболее важными из которых являются нуклиды свинца и иттрия. В масс-спектрометрии критичной изобарической интерференцией ^{90}Sr является стабильный ^{90}Zr .

Как и для изотопов плутония (см. Главу 2) для измерения радиоактивных изотопов стронция проводится предварительная обработка образцов для получения гомогенного раствора образца, который содержит искомый компонент в растворенной форме: без значительных потерь; без нерастворимых остатков, которые будут

мешать во время последующей химической обработки, удерживая искомый компонент; без какого-либо органического материала, который может образовывать комплексы с искомый компонент или реагентами и который обеспечивает изотопный обмен между искомый компонент и стабильным стронцием, как из образца, так и из носителя.

Ранее было опубликовано несколько монографий о различных методах предварительной обработки образцов [264,265]. В Руководстве по процедуре HASL-300 Лаборатории по измерениям окружающей среды (1997 г.) описано подробное озонирование, полный метод растворения и выщелачивания для определения радиостронция в различных матрицах [266].

Для разложения образца на компоненты используют следующие стандартизованные процедуры:

- стандарт ASTM C1342-96 разложение плавлением твердых материалов [267],
- стандарт ASTM D1971-95 конвекционное переваривание жидких и твердых образцов азотной и соляной кислотами [268],
- стандарт ASTM D4309-91 микроволнового переваривания с помощью гидрохлорной и азотной кислот для определения металлов и грунтовых вод [269],
- US EPA Метод 3052 микроволнового разделения образцов почв, шламов и др.[270].

Для почв, осадков и минеральных проб предварительная обработка означает гомогенизацию, просеивание и сушку при умеренно высокой температуре (500-600 ° C) с последующим влажным химическим разрушением. Более высокие температуры могут вызывать потери стронция или превращать выщелачивающиеся стронциевые соединения в огнеупорные. Выщелачивать радиостронций удобно азотной или соляной кислотами, а полное разрушение осуществлять смесью минеральных кислот, в том числе азотной, хлористоводородной, плавиковой кислотами и перекисью водорода. Следует отметить, что выщелачивание стронция из образцов почвы и осадков обычно является адекватной процедурой для солюбилизации ра-

диостронция, происходящего из осадка, что не всегда относится к актинидам, поскольку радиостронций может быть образован конденсацией во время случайных выбросов, тогда как актиниды чаще всего внедряются в огнеупорных частицах. Согласно HASL-300 [266] метод выщелачивания HCl дает выход для ^{90}Sr , значения которого составляли в среднем 91% от тех, которые были получены методом полного растворения.

Подготовка образцов мочи может быть выполнена в открытых или закрытых системах с использованием микроволновых или электрических печей. Образцы быстро и полностью разлагаются путем слияния с различными основаниями или солями, например с плавлением карбоната натрия [266].

Полное разрушение биологических образцов обычно осуществляется комбинацией сухого и влажного химического озоления. Для разложения небольших образцов используется микроволновая печь. Эффективным способом разложения органических материалов является реакция Фентона с использованием перекиси водорода и катализатора Fe^{2+} . В соответствии с [266] сухое распыление сопровождается слиянием карбоната натрия для уничтожения органических остатков смолы.

Чернобыльская катастрофа выявила необходимость развития методов быстрого анализа ^{90}Sr содержания радиостронция в продуктах питания, а особенно в молоке. В чрезвычайной ситуации аварии на АЭС определение радиостронция в такой матрице, как молоко, критично по нескольким причинам: молоко и молочные продукты обуславливают 25-100 % поступления этого радиоактивного изотопа в организм человека; перенос стронция из системы «почва-растения» в коровье молоко имеет высокие коэффициенты перехода; высокий уровень загрязнения молока указывает на накопление радиостронция на обширной территории [247].

Классическая предварительная обработка образцов молока включает его сохранение, используя формальдегид и азид натрия, высушивание и сжигание с последующим растворением золы азотной или соляной кислотой. Этот метод был рекомендован и использован многими авторами в течение длительного времени [271,272]. Несмотря на то, что предварительная обработка образца молока кальцием эффективна, она занимает достаточно длительное время даже при небольших

размерах образцов. Abbadi и др. (1997) ввели быструю технологию сжигания образца: жидкое молоко выливали в реактор с электрическим нагревом с псевдосжиженным слоем при 600°C. Для обработки проб по 500 мл этим методом требуется два часа [273].

Для чрезвычайных ситуаций при радиационных авариях необходимо разработать и эффективно использовать оперативные процедуры предварительной обработки образцов. В [247] обсуждаются и сравниваются быстрые методы подготовки образцов молока. Там отмечается, что выщелачивание неэффективно из-за высокого содержания белка и жира в молоке. Стронций, как и кальций, связан в основном с фосфатными группами казеина, следовательно, около 80% его количества присутствует в мицеллах казеина. Путем снижения pH до 5,3, большая часть стронция переносится в молочную растворимую фазу. Эта часть радиостронция может быть проанализирована неразрушающим образом после его прямой концентрации из подкисленного молока. Gjese в 1996 г. использовал «выщелачивание» путем повторного выпаривания образца с концентрированной азотной кислотой [274]. Mikulaj и Svec в 1993 г. осаждали и удаляли белки и часть жира, также используя азотную кислоту [275]. Для предварительной концентрации щелочноземельных металлов из образцов используются сильные кислотнo-катионообменные смолы.

В связи с многочисленными запросами оперативных аналитических методов определения стронция во время аварии на Чернобыльской АЭС, новые подходы были предложены в работах [276–278], которые включали использование катионитов для концентрирования стронция в колонках. Подобный метод имеет однозначное преимущество своей оперативностью, но обладает серьезным недостатком — расход большого количества ионообменной смолы. Жир и белок могут вызвать засорение колонок, помешать повторному использованию смолы и уменьшить восстановление стронция.

Образцы подкисленной воды часто концентрируют выпариванием и остаток разлагают путем озоления [279]. Согласно процедуре HASL-300, далее зола обрабатывается слиянием карбоната натрия до полного разложения органических

остатков. В соответствии с рекомендованной процедурой МАГАТЭ образцы подкисленной воды до 100 л выпаривают с использованием испарителя вращения [280]. Chmielewska и др. в 2008 г. указали на вероятность потерь радиостронция при выпаривании из-за его сорбции на стенках контейнера [281]. Поэтому для подавления адсорбции добавляли 100-1000 мг кальция к 10 л воды. Также содержание стронция в образцах воды может быть предварительно сконцентрировано способом, рекомендованным для больших объемов проб воды, особенно с высоким содержанием соли и катионным обменом, например, морской воды. В соответствии со стандартным методом ASTM для определения ^{90}Sr в воде [279] и рекомендованным МАГАТЭ методом Эйхрома [282] образец воды 1 л пропускают через колонку с катионитной смолой объемом 10 мл.

Катиониты не являются селективными ни для Sr, ни для щелочноземельных элементов, они обладают большей селективностью для ионов с более высокими зарядами. На их селективность влияет добавление комплексообразующих агентов или использование хелатирующих смол вместо сильнокислотных катионитов. Juznic и Fedina в 1986 г. для увеличения селективности смолы на щелочноземельных элементах использовали комплексообразование трехвалентных катионов с лимонной кислотой (pH 3,5). В этом случае Y образует анионный цитратный комплекс [283].

Процедуры радиохимического выделения

Для радиохимического выделения ^{90}Sr из предварительно обработанных образцов можно использовать методы извлечения стронция с помощью растворителей, экстракционную хроматографию, ионообменную хроматографию, и их комбинации.

Важным этапом радиохимического выделения ^{90}Sr в образцах почв и биологических образцах является отделение стронция от кальция, а также от равновесного иттрия, дочернего продукта радиоактивного распада $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y}$ [284]. Наиболее широко используемый метод отделения стронция от кальция основан на различной растворимости этих элементов в концентрированной HNO_3 . В настоящее время

этот способ включен в стандарт ISO 2009 г. [285], рекомендованные методы МАГАТЭ [280] и описан в целом ряде работ [272,283,286,287]. Из-за ограниченной избирательности этого подхода этапы осаждения для образцов сложного состава должны повторяться несколько раз. Разделение стронция от дочернего иттрия может быть проведено с помощью соосаждения иттрия с гидроксидом железа [266,280].

Еще одной примесью, которая может помешать проведению анализа содержания ^{90}Sr в образцах почв, является барий – его присутствие в образце может привести к завышению химического выхода стронция. Радиоактивные изотопы бария, как продукты деления ядерного топлива все короткоживущие, период полураспада самого долгоживущего из них ^{140}Ba составляет 12.7 дн, поэтому учитывать их присутствие критично только в «свежих» топливных выпадениях. Содержание естественного бария в почвах относительно невысокое и составляет в среднем около 1%. Однако в загрязненных баритом (BaSO_4) почвах его содержание может достигать 29,2% [288]. Отделение бария от стронция обычно происходит путем образования нерастворимого осадка хромата бария, который образуется из слабокислого раствора с уровнем pH около 5,5 [266,280].

В последнем изданном международном стандарте [285] описаны три радиохимические процедуры, которые подходят для определения ^{90}Sr в почвах. Одна из них, называемая классической, основанная на осаждении, подходит для выделения стронция из образцов с высоким содержанием минеральных солей. Метод эффективен, но не селективен, трудоемок и требует большого количества химикатов. Основные этапы процедуры показаны на Рисунке 3.2. [266,271,272,280,283,286].

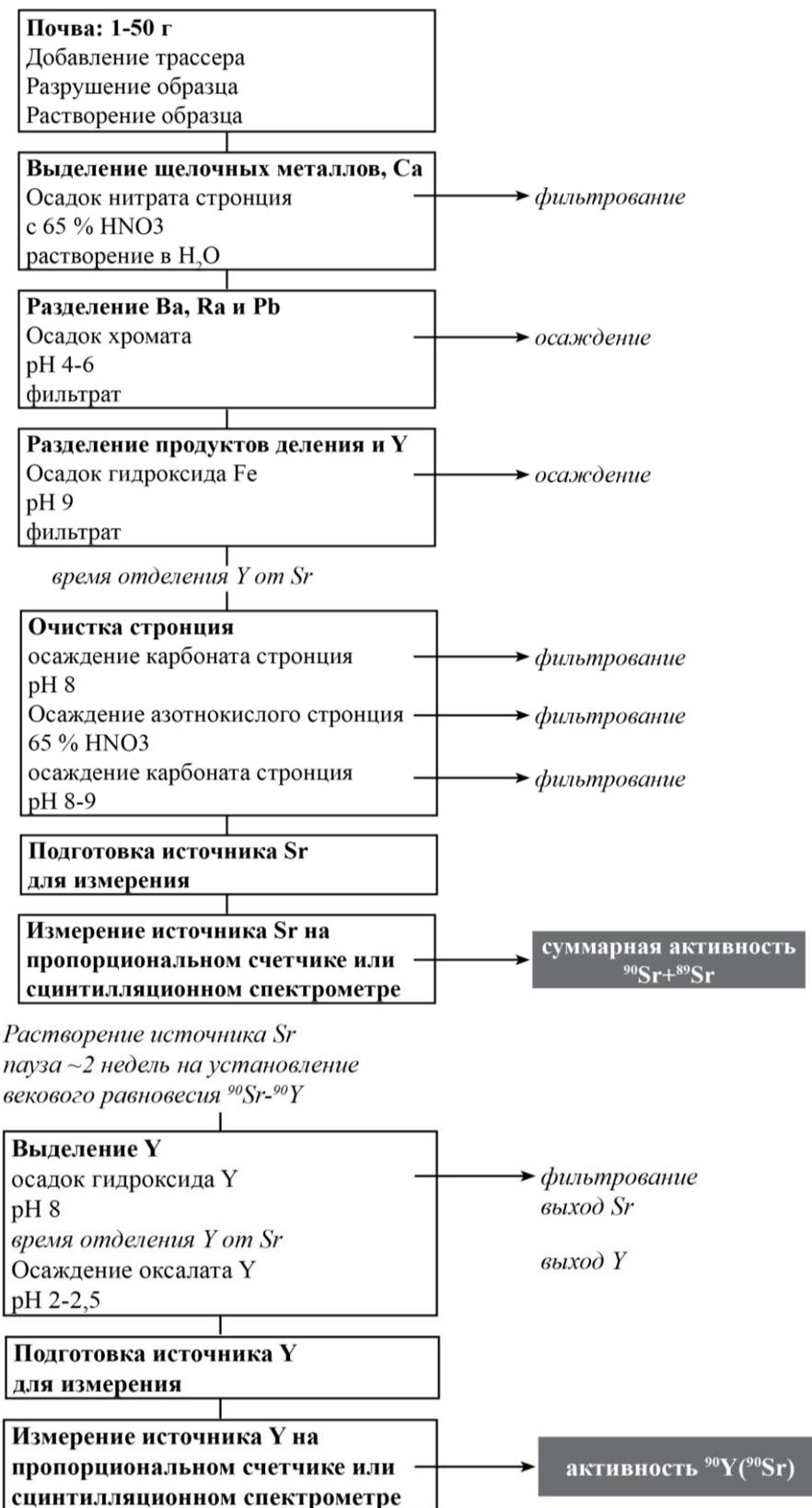


Рисунок 3.2 – Блок-схема классической этапов определения ⁹⁰Sr в почве по стандарту ISO 18589-5:2009.

В методе извлечения стронция растворителем используются три основных типа экстрагентов [284]. Первый – нейтральный экстрагент, который образует с экстрактом исследуемого образца нейтральные ионные комплексы, также известные как сольватирующие экстракционные системы. Эти комплексы включают противоионы и связывающий центр. Второй – основной аминный экстрагент содержит органические третичные или четвертичные амины, которые образуют катионные группы и анионы в качестве противоионов. Третий – кислый экстрагент, образующий хелатные комплексы с катионами экстракта образца, выполняет функцию, аналогичную катионному обмену, замещая ионы водорода в органическом соединении. В настоящее время ведутся исследования новых экстрагентов с более высокой селективностью стронция.

В экстракционной хроматографии, также называемой твердофазной экстракцией и обращенно-фазовой распределительной хроматографией, жидкие экстрагенты сорбируются на поверхности инертного твердого материала носителя. Попытки заменить выделение растворителем экстракционной хроматографией предпринимались с начала 1970-х гг. Horwitz и др. в 1991 г. сообщил о новом стронций-селективном хроматографическом материале для экстракции [289,290], что открыло новый период в анализе радиостронция. Новая разработанная хроматографическая смола в настоящее время доступна для коммерческого использования под обозначением Sr Resin [291].

Хорвиц с коллегами исследовали свойства смолы Sr Resin в хроматографических колонках, уделяя особое внимание влиянию различных кислот на ее характеристики [292]. Логарифмическая зависимость коэффициента выделения стронция в зависимости от концентрации азотной кислоты дает прямую линию до концентрации 3 М HNO_3 с максимальным значением около 100, что близко или более чем на два порядка превышает значения для других ионов щелочных и щелочноземельных металлов, за исключением бария. Это означает, что с использованием этой смолы может быть достигнуто превосходное отделение стронция от щелочных металлов и кальция, что является основной проблемой при традиционных подходах к выделению радиостронция. Отделение стронция от бария также может

быть осуществлено с использованием хроматографической колонки, что ранее было невозможно при проведении процедур методом выделения растворителем с краун-эфирами, образующими устойчивые комплексы с катионами щелочных и щелочноземельных металлов циклическими полиэфирами, в которых атомы кислорода связаны этиленовыми мостиками. Хотя у Sr Resin коэффициент разделения для калия близок к 100, Вайда с соавторами [284] показали, что могут возникать сложности в случае присутствия большого количества калия, например в образцах окружающей среды. Они рекомендовали предварительно концентрировать и отделять стронций от щелочных металлов путем осаждения оксалатом перед разделением экстракционной хроматографии с использованием смолы Sr Resin. При соответствующих условиях эта смола может функционировать как селективный материал для свинца. Смола Sr Resin может хорошо удерживать четырехвалентные актиниды от 3 до 8 М HNO_3 . Эффективность и удобство радиохимических процедур при использовании Sr Resin показаны на Рисунке 3.3.

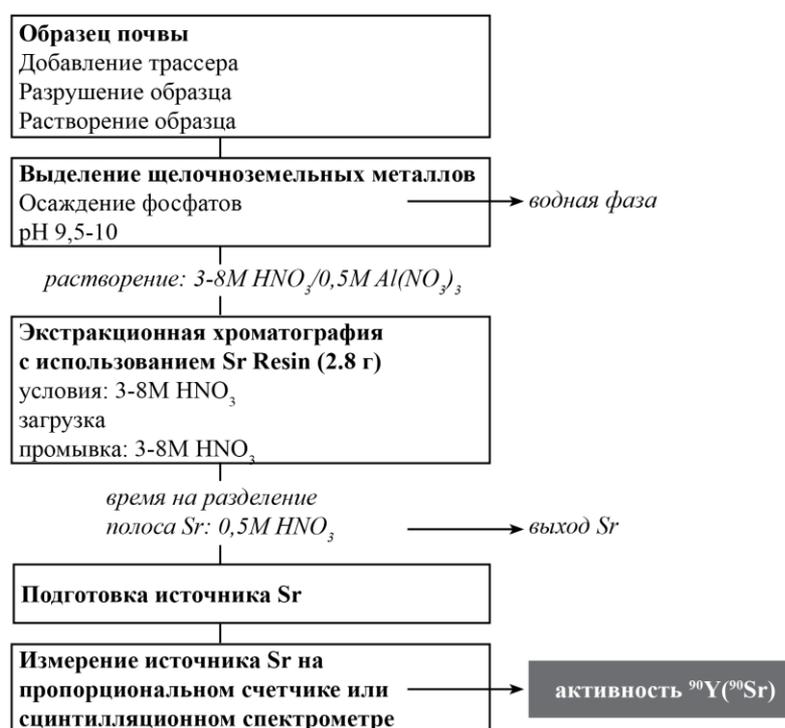


Рисунок 3.3 – Этапы процедуры измерения ^{90}Sr методом экстракционной хроматографии с использованием Sr Resin в соответствии со стандартом ISO 18589-5:2009.

Применение смол для анализа ядерных образцов, образцов окружающей среды и биологических проб в настоящее время широко распространено, они заменили многие старые методы [284,285]. Вышеупомянутый подход обладает рядом преимуществ по сравнению с выделением с помощью растворителей и ионообменными методами. Прежде всего, процесс выделения происходит в тонком поверхностном слое, что обеспечивает эффективное взаимодействие между реагентами. Кроме того, в процессе анализа используется меньшее количество химических реагентов, что приводит к образованию меньшего количества опасных отходов. Таким образом, вся процедура анализа с помощью смол становится более экономичной.

Кроме стандарта ISO 18589-5 [285] применяются методы Eichrom SRW-01 (с 2003 г.) для определения стронция-89, 90 в воде [282], стандартные методы радиохимического определения ^{90}Sr в почве (ASTM C1507-20, 2020 г.[293]) и в воде (ASTM D 5811-08, 2008 г. [279]). Во всех этих процедурах для разделения стронция используются небольшие (2 мл) колонки со смолой Sr Resin. По методике ASTM C1507-20 стронций выделяют из 5 г почвенного раствора без предварительного концентрирования, по методикам ASTM D5811-08 и Eichrom SRW-01 стронций предварительно концентрируют на катионитах из 1 л воды с последующим выделением экстракционной хроматографией на Sr Resin. В случае образцов, содержащих как трансурановые нуклиды, так и радиостронций, используется комбинированная процедура. Она включает предварительное концентрирование стронция вместе с актинидами с помощью фосфата кальция. Затем актиниды в хроматографической колонке отделяются с помощью селективных материалов, а стронций удерживается за счет Sr Resin.

Новые методы экстракционной хроматографии с помощью Sr Resin идеально подходят для масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ISP-MS) [294] или проточного сцинтилляционного анализа в режиме реального времени [271], когда образец и реагенты направляются через хроматографические колонки в ISP-MS или жидкий сцинтилляционный счетчик соответственно.

Ионообменная хроматография – эффективный метод определения радиоактивного стронция в образцах с высоким уровнем радиоактивности, таких как теплоноситель, конденсат, фильтрующие материалы реакторы, и другие высокоактивные отходы АЭС. Однако для образцов почв с более низкой удельной активностью ^{90}Sr он может оказаться не самым подходящим из-за присутствия природного стронция. Ионообменные смолы – это сополимеры стирола и дивинилбензола, содержащие различные функциональные группы, которые ковалентно связаны с полимерной сеткой. Наиболее часто используемыми катионитами являются сильно-кислые катионно-обменные смолы, содержащие $-\text{SO}_3^-$ группы. Поведение стронция и иттрия при катионном обмене было предметом изучения для целого ряда кислотных растворов, включая HNO_3 , HSO_3 , HCl , HClO_4 , HBr и было установлено, что двухвалентные катионы Sr^{2+} и трехвалентные катионы Y^{3+} эффективно удерживаются при низкой кислотности, а затем удаляются из смолы концентрированными кислотами [284,295]. При массовых измерениях содержания радиостронция в образцах воды и молока катиониты использовались как для предварительного концентрирования стронция, так и для разделения стронция в ионных хроматографах [296,297].

В заключении обсуждения способов радиохимического выделения стронция можно отметить, что крупный прорыв в разработке смол UTEVA, TRU, TEVA для анализа трансурановых нуклидов, позволил проводить определение изотопов радиостронция и плутония из одной аликвоты образца, с использованием процедуры последовательного разделения. В комбинированных процедурах актиниды концентрируют и удаляют совместным осаждением, анионообменной и/или экстракционной хроматографией, а стронций обычно удаляют с помощью экстракционной хроматографии с Sr Resin. Методы экстракционной хроматографии можно успешно комбинировать с методиками одновременного определения актинидов и изотопов радиостронция, где материалы экстракционной хроматографии используются либо по отдельности, либо также в виде штабелированных колонок.

Анионообменная хроматография часто составляет основную часть комбинированной процедуры. Pu и Th могут быть непосредственно отделены анионообменными смолами от концентрированного раствора HNO_3 , в то время как стронций и ^{241}Am вместе с другими компонентами пробы собираются в сточных водах. После предварительного концентрирования, т.е. с оксалатом Ca Am можно разделить с помощью колонки TRU и дополнительно очистить от примесей лантанидов либо с помощью анионообменной смолы, либо смолы TEVA. Наконец, стронций отделяют на колонке Sr Resin. Эта схема лежит в основе различных процедур определения изотопов плутония, ^{241}Am и ^{90}Sr в пробах окружающей среды [298–302]. Берлиоз и др. (2005) объединили катионообменное разделение ^{241}Am с разделением плутония и ^{90}Sr с использованием анионообменной хроматографии и хроматографии с Sr Resin соответственно [303]. Агеев с соавторами применили классическую схему разделения определения радиостронция в сочетании с аналогичной комбинированной процедурой [304]. В комбинированных процедурах актиноиды обычно сначала отделяют, а затем отделяют стронций с помощью смолы Sr Resin. Эта последовательность разделения выгодна для определения радиостронция, поскольку актиноиды не загружаются в колонку со смолой Sr, которая могла бы удерживать четырехвалентные частицы, таким образом улучшается очищение актиноидов в источнике Sr.

Подготовка счетных источников

Предпоследним этапом определения активности радиостронция является подготовка счетных источников для обнаружения β -частиц. Для измерения β -активности в образцах на детекторах обычно используют твердые тонкие источники, которые можно приготовить простым выпариванием или осаждением из отделенного и очищенного аналитического экстракта. Тонкими считаются источники, в которых процессы самопоглощения и саморассеяния β -частиц не превышают 1%, для ^{90}Sr толщина источника составляет порядка 0,1 мг/см². Стронций обычно осаждается в виде карбоната или оксалата, иттрий – в виде оксалата.

Источники для измерений на жидкостном сцинтилляционном спектрометре готовятся путем простого смешивания раствора концентрированного элюента с жидким сцинтилляционным коктейлем в прозрачной пробирке. Для измерений на черенковском счетчике используются бесцветные растворы концентрированного элюента.

Прямые измерения счетных образцов

Прямые измерения стронция в образцах можно разделить на две основные категории: определение концентрации стронция в образце и оценка его активности с помощью радиометрических методов.

Для определения концентрации стронция в образце можно использовать различные способы: масс-спектрометрические методы, атомно-абсорбционную спектроскопию, энергодисперсионный рентгеновский анализ, флуориметрию и др.

Масс-спектрометрия дает преимущество в высокой точности полученных данных, но масс-спектрометры чувствительны к изобарическим помехам и требуют тщательной очистки источника, поэтому избежать трудоемкой предварительной пробоподготовки нельзя. Инструментальные пределы обнаружения высокочувствительных масс-спектрометрических методов находятся в диапазоне 10^6 - 10^8 атомов (около 1-100 мБк/образец) для ICP-MS, 10^5 атомов (около 0,1 мБк/образец) для AMS и 10^4 атомов (0,01 мБк/образец) RIMS, но есть некоторые ограничения [294,305–308]. Для точного определения ^{90}Sr в образцах топливосодержащих материалов методом ICP-MS необходимо устранить изобарные помехи циркония и разнообразные молекулярные помехи. AMS не чувствителен к молекулярным помехам, но ^{90}Zr оказывает сильное влияние на определение ^{90}Sr . После инструментальных разработок и специальной методики подготовки источников для создания источников отрицательных ионов был получен предел обнаружения 75 мБк ^{90}Sr на образец [307]. В RIMS лазерные лучи используются для селективного/резонансного возбуждения и ионизации атомов анализируемого вещества, таким образом устраняются изобарические помехи, вызванные другими элементами. Предел обнаружения активности при использовании этого метода составил для ^{90}Sr

10^7 атомов (около 8 мБк/образец) в присутствии 10^{17} атомов стабильного стронция [305,306]. Основным ограничением масс-спектрометрических методов, как уже обсуждалось в главе 2, является их высокая стоимость.

Активность ^{90}Sr в приготовленном счетном образце можно измерить, используя детекторы различного типа с тонким входным окном: пропорциональные счетчики, счетчики Гейгера-Мюллера, сцинтилляционные детекторы, поверхностно-барьерные полупроводниковые детекторы и черенковские счетчики.

Эффективность регистрации бета-частиц пропорциональными счетчиками составляет примерно 50%. Эффективность регистрации бета-частиц счетчиком Гейгера-Мюллера близка к 100%. Для точного измерения активности ^{90}Sr на газонаполненных детекторах необходимо, чтобы минимальная активность образца составляла >10 мБк/образец.

В последние годы появилось много работ, посвященных измерению бета-излучения радиостронция с использованием пластиковых сцинтилляционных детекторов, причем отмечается, что детекторы, содержащие сополимер на основе полифторена с 2,5-дифенилоксазолом, показывают высокую эффективность (до 50%) при обнаружении излучения ^{90}Sr [309–311]. Их чувствительность составляет около 10 мБк/образец. Тем не менее эффективность регистрации ^{90}Sr с использованием твердых сцинтилляционных детекторов гораздо ниже по сравнению с жидкостными сцинтилляционными детекторами [312]. Хотя жидкостные сцинтилляционные спектрометры имеют относительно более высокий фон, но эффективность счета жидкостных сцинтилляционных спектрометров высока и приближается к 100% для ^{90}Sr и ^{90}Y , а пределы обнаружения на порядок лучше пределов обнаружения газонаполненных детекторов.

Также для измерения спектров β^- -частиц ^{90}Sr и ^{90}Y используют кремниевые поверхностно-барьерные детекторы. Впрочем, для регистрации высокоэнергетических β^- -частиц необходимы толстые, а следовательно, очень дорогие кремниевые кристаллы, эффективность счета которых зависит от толщины. Фон у них составляет несколько импульсов в сутки, поэтому предел обнаружения значительно ниже, чем у пропорциональных счетчиков или сцинтилляционных счетчиков. Из-

за непрерывного характера распределения энергии β -излучения возможности инструментальной обработки β -спектров ограничены.

Активность ^{90}Sr можно измерить по активности равновесного ^{90}Y с помощью черенковских детекторов. Испускание высокоэнергетических β -частиц дочерним изотопом $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ приводит к генерации черенковского излучения в среде, где скорость β -частиц превышает скорость света. Этот метод интересен благодаря высокой эффективности черенковского счета ($>40\%$) для ^{90}Y , а также относительно низкому фону. Измерения этим способом можно проводить в жидкостных сцинтилляционных спектрометрах без сцинтилляционного коктейля, но пределы обнаружения хуже, чем у пропорциональных счетчиков (> 100 мБк/образец) [313–315].

Так как между ^{90}Sr и ^{90}Y существует вековое равновесие, то активность ^{90}Sr можно определить путем измерения приготовленного образца в течение первых трех суток после выделения стронция, не дожидаясь накопления дочернего ^{90}Y , либо после измерения источника с задержкой относительно времени выделения ^{90}Sr (например, повторные измерения через 2 недели), что приводит к увеличению содержания дочернего ^{90}Y в соответствии со следующим выражением:

$$A_{\text{Y}90} = A_{\text{Sr}90}(1 - e^{-\lambda_{\text{Y}90}t_m}), \quad 3.1$$

где $A_{\text{Y}90}$ — активность ^{90}Y , $A_{\text{Sr}90}$ — активность ^{90}Sr , $\lambda_{\text{Y}90}$ — постоянная распада ^{90}Y , t_m — время между выделением Sr и повторными измерениями.

Рассмотрим более подробно основные радиометрические методики измерения активности ^{90}Sr в образцах окружающей среды. В «свежих» аварийных выпадениях кроме ^{90}Sr значительную роль играет ^{89}Sr ($T_{1/2}=50,5$ дн) с граничной энергией электронов $E_{\text{max}}=1,5$ МэВ. Для вычисления β -активности приготовленного образца, содержащего радиоизотопы ^{90}Sr и ^{89}Sr , в общем, требуется измерение двух скоростей счета. Активность ^{90}Y всегда может быть вычислена из активности материнского ^{90}Sr . Чтобы определить два неизвестных параметра, необходимы либо два независимых измерения одного и того же источника в разные временные интервалы, либо после измерения источника стронция, дочерний ^{90}Y может быть выделен и подсчитан.

Если ^{89}Sr отсутствует и в образце присутствует только ^{90}Sr , его активность можно определить следующими способами:

- 1) стронций выделяется радиохимически и его активность измеряется сразу же за относительно короткое время измерения, пренебрегая вкладом ^{90}Y . Это типичный метод быстрого определения ^{90}Sr , который имеет собственный источник ошибки.
- 2) стронций выделяется радиохимически и после двухнедельной паузы, когда он приходит в равновесие с ^{90}Y , проводятся измерения активности образца. Эффективность счета определяется равновесным стандартом ^{90}Sr - ^{90}Y . Этот метод длительный, но точный. Это рекомендуемый метод расчета в соответствии со стандартом ISO 18589-5: 2009 [285].
- 3) иттрий отделен и активность ^{90}Y измеряется сразу же после его отделения от ^{90}Sr , который находился в вековом равновесии с ^{90}Y до разделения. Это рекомендуемый метод расчета в соответствии со стандартом ISO 18589-5: 2009 [285].

Если в образце присутствуют и ^{89}Sr , и ^{90}Sr , то порядок действий зависит от типа детектора/счетчика. Газонаполненные детекторы и твердотельные сцинтилляторы имеют ограниченное энергетическое разрешение, поэтому β -спектры изотопов радиостронция не могут быть разделены. Активности могут быть рассчитаны следующими способами:

- 1) стронций выделяется радиохимически, источник стронция подсчитывается в два разных измерения, как правило, сразу после выделения и после двухнедельной паузы. Коэффициенты счета выражаются в виде суммы скорости счета ^{90}Sr , ^{90}Y и ^{89}Sr , скорректированные на паузу и распад. Это рекомендуемый метод расчета в соответствии со стандартом ISO 18589-5: 2009 [285].
- 2) стронций отделяют радиохимически, источник стронция подсчитывают немедленно для относительно короткого времени измерения, и после двухнедельной паузы ^{90}Y химически выделяется и подсчитывается, измеренная скорость счета корректируется коэффициентом распада с учетом временного интервала между выделением Y и подсчетом Y-источника. Первое измерение

дает сумму скоростей счета ^{90}Sr и ^{89}Sr , второе измерение показывает скорость счета ^{90}Y . Из последнего можно вычислить активность ^{90}Sr .

- 3) стронций выделяется радиохимически, источник стронция измеряется дважды с без временного интервала - с экраном, который поглощает низкоэнергетическое β -излучение, но не поглощает высокоэнергетическое β -излучение ^{90}Y , и без него. Активность ^{89}Sr и ^{90}Sr рассчитывается на основе калибровки с использованием экрана-поглотителя.

Активность изотопов ^{89}Sr и ^{90}Sr может быть рассчитана с использованием черенковских счетчиков, чувствительных только к высокоэнергетическому β -излучению ^{89}Sr и ^{90}Y :

- 1) стронций выделяется радиохимически, источник стронция измеряется немедленно при относительно коротком времени счета (^{90}Y игнорируется), а после паузы источник стронция повторно измеряется. Первое измерение дает скорость счета ^{89}Sr , второе измерение показывает сумму скоростей счета ^{90}Y (с коррекцией роста) и ^{89}Sr (с коррекцией распада).
- 2) стронций отделяют радиохимически, источник стронция измеряют немедленно при относительно коротком времени измерения, а после двухнедельной паузы ^{90}Y химически выделяется и измеряется. Измеренная скорость счета корректируется коэффициентом распада с учетом временного интервала между выделением иттрия и подсчетом Y-источника. Первое измерение показывает скорость счета ^{89}Sr , второе измерение дает скорость счета ^{90}Y . Из последнего можно вычислить активность ^{90}Sr .

В жидкостной сцинтилляционной спектрометрии обрабатывается информация о форме β -спектров, которые для ^{90}Sr , ^{90}Y и ^{89}Sr перекрываются. Из-за больших различий в граничных энергиях эти спектры могут быть интерпретированы как сумма отдельных компонентов, особенно если другие β -излучающие нуклиды отсутствуют в образце. Оценка результатов может быть выполнена следующими способами:

- 1) радиохимически выделенный источник стронция измеряется в режиме регистрации полного спектра с помощью жидкого сцинтилляционного спектрометра, после некоторого периода времени измерение повторяется. Результаты обрабатываются с использованием выражения (3.1).
- 2) выделенный источник стронция подсчитывается в двух выбранных энергетических окнах с помощью жидкого сцинтилляционного спектрометра. Как правило, в качестве одного окна используется чистое энергетическое окно ^{90}Y и выбирается второе окно с низкой энергией $^{90}\text{Sr} + ^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$. Результаты вычисляются путем математического разложения.

Метод измерения с помощью черенковского счетчика можно также комбинировать, используя еще и жидкостной сцинтилляционный спектрометр, тем самым получая более быстрый результат: стронций выделяется радиохимически, черенковское излучение источника стронция измеряется немедленно в относительно короткое время измерения (распад ^{90}Y игнорируется), и после добавления сцинтилляционного коктейля образец повторно измеряется жидким сцинтилляционным счетчиком. Первое измерение обеспечивает скорость счета ^{89}Sr , второе измерение дает сумму скоростей счета ^{90}Sr и ^{89}Sr .

Как видно, все вышеперечисленные методы требуют специальных методов подготовки источника, поэтому для количественного определения изотопов стронция в сложных матрицах, ^{89}Sr , ^{90}Sr или его дочерний продукт ^{90}Y в любом случае нужно отделить от других β -излучающих нуклидов, а чаще всего от всех компонентов образца. После проведения радиохимических процедур, направленных на выделение изотопов стронция, получают β -источники для выбранного метода измерений и способов расчета результатов.

3.2.1. Неразрушающие методы определения активности ^{90}Sr в образцах

Преобладающие на данный момент времени полевые методики измерения активности ^{90}Sr носят преимущественно качественный характер – фиксируется наличие β -излучения. Количественные измерения β -активности могут быть реали-

зованы только в том случае, если учитываются ключевые параметры, включая граничную энергию β -излучения всех радиоизотопов в образце, толщину слоя измеряемого образца и эффективность регистрации β -частиц используемым прибором. В полевых условиях проводить измерения β -активности образцов можно либо с использованием счетчиков Гейгера-Мюллера, либо твердых сцинтилляционных детекторов (с неорганическими или пластиковыми сцинтилляторами).

Один из первых неразрушающих методов был основан на детектировании β -частиц ^{90}Y в образцах путем отсечения с помощью алюминиевых пластин-фильтров β -излучения меньшей энергии ^{90}Sr , ^{137}Cs и ^{40}K . Измерения выхода электронов проводились на тех же приборах, как и в вышеизложенных радиометрических методах. Однако в образцах окружающей среды, как правило, присутствуют фоновые радионуклиды из тория и урана, которые могут вносить большие погрешности. Поэтому этот метод необходимо было объединить со спектроскопическими измерениями γ -спектров исследуемых образцов и оценивать вклад фоновых радионуклидов в β -спектры. Кроме того, на территориях, загрязненных топливными материалами, одновременно с ^{90}Sr присутствует и ^{137}Cs . β -спектр ^{90}Sr аналогичен β -спектру ^{137}Cs , но распаду ^{137}Cs сопутствует выход электронов с граничной энергией 1175 кэВ (5,6%), выход конверсионных электронов с энергией 630 кэВ (10%) и характеристическое излучение с энергиями 32 и 36 кэВ и суммарным выходом 7%. Отметим, что по проникающей способности K_x Ва соответствует электронам с энергией 3-4 МэВ. Все это привносит значительные ошибки при измерении выхода электронов с использованием фильтров.

Вышеупомянутые методологические проблемы могут быть эффективно разрешены, однако существенным ограничением является необходимость повторных измерений образца с фильтрами различной толщины и состава. Несмотря на существенное снижение стоимости измерения по сравнению с радиохимическим определением ^{90}Sr , время, необходимое для проведения такого комплексного анализа, остается ограничивающим фактором для применения в радиационном мониторинге.

3.2.4. Методы измерения радиоактивных изотопов стронция в живых организмах

Измерение количества радиостронция в организме выполняют измерениями *in vivo* и *in vitro*. В первом случае активность ^{90}Sr напрямую измеряется с использованием СИЧ – счетчик излучения человека для всего тела. Методики *in vitro*, напротив, предполагают оценку содержания накопленного ^{90}Sr путем анализа биологических жидкостей, выделений или тканей, отобранных с помощью биопсии.

Оценки содержания ^{90}Sr в животных организмах проводились редко, особенно для всего тела. Прижизненные измерения активности ^{90}Sr включали анализ небольшого ампутированного образца (кончика хвоста или конечности животного) с использованием в первую очередь радиохимических методов [316]. Разработка методов прижизненной оценки ^{90}Sr в живых организмах сдерживалась представлениями о неоднородном поглощении β -частиц различными тканями организма и крайне неравномерном распределении радионуклида в теле животных.

В настоящее время для прижизненных измерений радиостронция в организме человека используют счетчики, нечувствительные к β -частицам. Определение уровней содержания ^{90}Sr достигается путем измерения тормозного излучения β -излучения ^{90}Y (с энергией от 30 до 160 кэВ) с помощью детекторов в специальной экранирующей комнате тела человека в лежачем положении. Наиболее часто используемыми детекторами для измерения тормозного излучения ^{90}Y путем подсчета *in vivo* являются йодид натрия (NaI) и фосвич-детектор (phoswich detector, сэндвич кристаллов NaI и CsI). Системы подсчета *in vivo* калибруются с использованием тканееквивалентных антропоморфных фантомов – стандартные источники радиоактивного стронция известной активности размещаются в местах, где предполагается накопление радиостронция в организме человека [317]. Недостаток этого метода состоит в длительной экспозиции для получения статистики и в большой неопределённости в связи с неравномерным распределением радиостронция в организме человека.

Почти все вышеперечисленные методы требуют сложной и длительной пробоподготовки и химического растворения исследуемого образца, а точность имеющихся неразрушающих методов оставляет желать лучшего. Так как одна из научных задач в радиозэкологии связана с разработкой надежной динамической модели для прогнозирования радиационного облучения человека и диких животных, которая включает количественную оценку ключевых процессов переноса радионуклидов [318], то точность и надежность всего процесса будет зависеть от качества используемых данных. Поскольку активность радионуклидов является важным параметром для прогнозирования радиационного облучения и зависит от надежности определения активности целевых радионуклидов, поэтому необходимо иметь оперативные и точные методы определения активности ^{90}Sr в различного рода образцах и живых объектах.

3.3. Новые спектрометрические методы определения активности ^{90}Sr

3.3.1. Спектрометрический метод одновременного определения активности ^{90}Sr и ^{137}Cs в образцах окружающей среды и мелких живых объектах

В предыдущих исследованиях было установлено, что в настоящее время радионуклидами, дающими основной вклад в дозу на территориях, загрязненных черномобыльскими выпадениями (без учета трансурановых нуклидов), являются ^{90}Sr и ^{137}Cs [319]. Радиологическая значимость долгоживущих продуктов деления ядерного топлива, таких как ^{137}Cs и ^{90}Sr , обусловлена их относительно длительным периодом полураспада и высокой биологической подвижностью.

Технические трудности, возникающие при спектрометрических измерениях активности ^{90}Sr в образцах окружающей среды, обусловлены не только пробегом β -частиц в веществе образца, но и непрерывным максвеллоподобным распределением их энергии при радиоактивном распаде. Разработанный метод основывается на измерении всего энергетического спектра β -частиц в образцах окружающей среды [287,320].

Радиоактивный распад ^{90}Sr сопровождается испусканием β^- -частиц с граничной энергией 0,55 МэВ, а поскольку он находится в равновесии с ^{90}Y , то в образце также присутствуют β^- -частицы с граничной энергией 2,3 МэВ из распада ^{90}Y . Тогда как радиоактивному распаду ^{137}Cs сопутствует испускание β^- -частиц с граничной энергией 0,5 МэВ и конверсионных электронов от γ -перехода с энергией 662 кэВ (см. Рис. 3.4) [75].

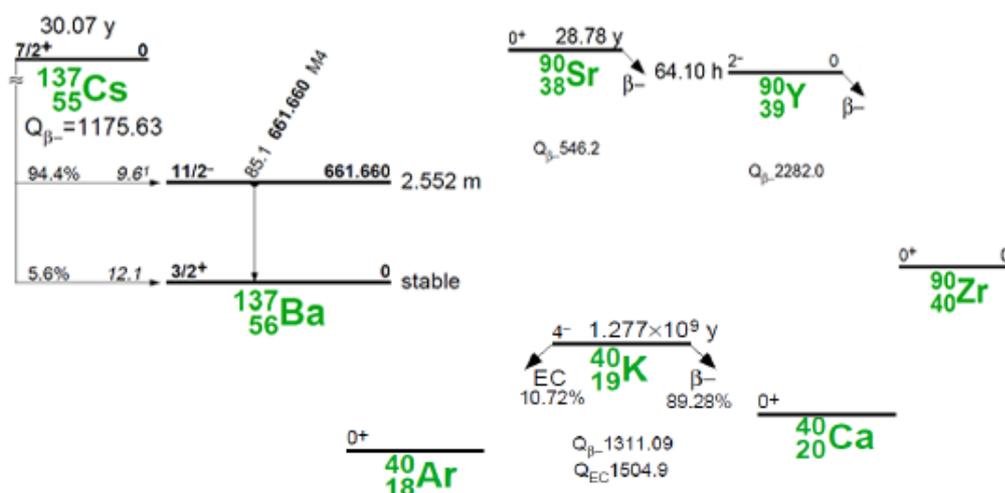


Рисунок 3.4 – Схемы распада ^{40}K , ^{90}Sr и ^{137}Cs [75].

Первичный анализ активности изученных образцов загрязненных чернобыльскими топливными выпадениями почв, показал, что кроме ^{137}Cs , ^{90}Sr еще одним радионуклидом, испускающим β^- -частицы, является ^{154}Eu ($T_{1/2}=8,6$ лет) – тоже продукт деления ядерного топлива. Вклад ^{154}Eu в общую активность составлял 0,3-0,4 % по сравнению с ^{137}Cs на начало 2000-х гг. При этом вклад ^{154}Eu в суммарный β^- -спектр вносили только две группы β^- -частиц с граничными энергиями 0,8 МэВ (выход 20%) и 1,8 МэВ (выход 10%) [75]. Учитывая, что соотношение ^{137}Cs и ^{90}Sr в почвах загрязненных районов составляет 100:1, было оценено, что ошибка из-за ^{154}Eu при расчете активности ^{90}Sr из суммарного β^- -спектра образца, не превысит 10%. Поэтому β^- -активность ^{154}Eu не учитывалась при дальнейшей обработке экспериментальных спектров. Позднее при работе с образцами почв, отобранных на территории Новозыбковского и Клинцовского районов Брянской области Российской Федерации и Полесского радиозоологического заповедника Республики Беларусь, было установлено, что значительный вклад в суммарный β^- -спектр образцов

почв привносит еще и ^{40}K , который входит в смесь изотопов естественного калия (0,0117 %) с граничной энергией β^- -частиц 1,31 МэВ [75].

Описанная здесь методика основана на измерении полного энергетического спектра β^- -частиц в образце, сопровождающих распад ^{40}K , $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y}$ и ^{137}Cs [287,320]. В методике предлагается использовать сцинтилляционный спектрометр с тонким входным окном, пропускающим β^- -частицы с энергией 100-2500 кэВ, и сцинтилляционным неорганическим $\text{CsI}(\text{Tl})$ детектором или сцинтилляционным пластиковым органическим детектором толщиной 1 мм (или 0,1) и диаметром 76 мм. Для калибровки спектрометра по эффективности регистрации β^- -частиц и последующей обработки экспериментальных β^- -спектров необходимо изготовить калибровочные источники ^{40}K , $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y}$ и ^{137}Cs , аналогичные по объему и плотности к исследуемым образцам.

Эффективность регистрации β^- -излучения сцинтилляционным детектором напрямую зависит от толщины детектора. Поэтому увеличение эффективности регистрации, а следовательно, и скорости определения активности ^{90}Sr может быть достигнуто за счет увеличения толщины детектора до толщины гораздо большей, чем слой полного поглощения β^- -частиц с граничной энергией 2,3 МэВ ^{90}Y . Однако наличие в образцах загрязненных почв естественной активности ^{40}K и антропогенных выпадений ^{137}Cs и других радионуклидов возрастает вероятность регистрации детектором γ -излучения, сопутствующего распаду этих радионуклидов, комптоновского излучения и характеристического рентгеновского излучения от K_{X} ^{137}Ba , что может существенно осложнить обработку экспериментального β^- -спектра образца. Поэтому для оптимизации измерений β^- -излучения необходимо использовать детектор, толщина регистрирующего слоя которого была бы равна слою полного поглощения β^- -частиц с энергией 2,3 МэВ ^{90}Y . В дальнейших исследованиях использовались сцинтилляционные пластиковые детекторы с толщиной слоя сцинтиллятора 1,0 и 0,1 мм.

Разработанный спектрометрический комплекс состоял из следующих элементов:

- 1) Счетной камеры со свинцовыми стенками толщиной 10-15 см и стальным выдвижным ящиком (10×30×10 сантиметров) для контейнера с животным. В верхней части выдвижного ящика было просверлено 90-мм отверстие, предназначенное для размещения детектора.
- 2) β -спектрометра (состоящего из пластикового тонкопленочного сцинтиллятора толщиной 0,1 мм или 1,0 мм и диаметром 60 мм в комплекте с ФЭУ), который вдвигался вертикально в счетную камеру на расстоянии 11 см от самой нижней точки выдвижного ящика.
- 3) Анализатора ASA-100 (Canberra™).
- 4) Ноутбука с программным приложением «Beta+» для обработки β -спектров.

Экспериментальные β -спектры обрабатываются путем сравнения с β -спектрами фантомов, а именно с β -спектрами калибровочных источников ^{40}K , $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y}$ и ^{137}Cs , измеренных на этом же β -спектрометре (см. Рис. 3.5). Следует отметить, что на начальных этапах чернобыльской аварии существенный вклад в общую β -активность выпадений вносил ^{89}Sr , с максимальной энергией β^- -частиц 1,49 МэВ. Для регистрации этого β -излучения можно использовать фантом ^{40}K (Рис. 3.4), помня о сдвиге β -спектра на 150 кэВ в сторону более низкого диапазона энергий.

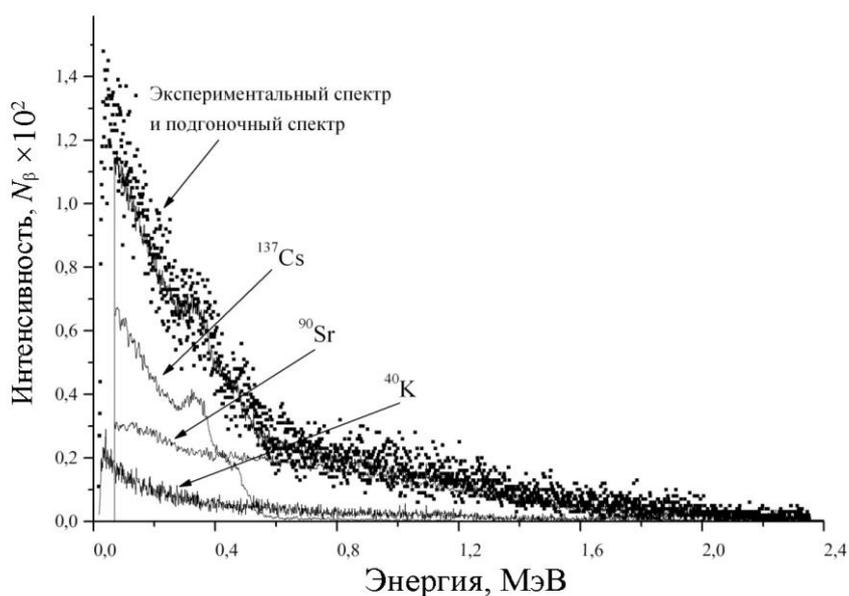


Рисунок 3.5 – β -спектр образца почвы и фантомов.

Для обработки экспериментального β -спектра используется способ описания β -спектров калибровочных источников и фона кубическими сплайнами с последующим их «вписыванием» в экспериментальный β -спектр [287,320].

В общем случае, при замене экспериментально полученных данных $\{y_i\}$ ($1 \leq i \leq i_0$) наиболее близко проходящей или совпадающей в узловых точках с экспериментальными значениями i аналитической функцией $f(i, X)$ (X — вектор подгоняемых параметров $\{X_j\}$, j — количество подгоняемых параметров, $0 \leq j \leq j_0$), необходимо методом наименьших квадратов минимизировать функционал $S(X)$:

$$S(X) = \sum_{i=1}^{i_0} w_i [f(i, X) - y_i]^2, \quad (3.2)$$

где w_i — весовые коэффициенты, которые обычно выбираются равными обратному квадрату экспериментальной погрешности.

Для определения минимума функционала производные $\delta S/\delta X_j$ приравниваются нулю, и полученная система уравнений решается относительно искомых параметров X_j .

Полученному решению X_0 соответствует минимальное значение функционала $S(X)=S_0$. Для определения погрешностей параметров для каждого из них поочередно находится решение уравнения $S(X_{0j} + \delta X_j, X_{0j})=S_0+1$ относительно δX_j , т.е. определяется, при каком отклонении j -го параметра от оптимальной величины (при фиксированных остальных параметрах) значение функционала S увеличивается на 1 по сравнению с минимальным. При этом погрешность параметров будет равна:

$$\Delta X_j = \delta X_j \cdot R, \quad (3.3)$$

где R — параметр, учитывающий качество подгонки, так называемое « χ^2 на степень свободы».

На первом этапе обработки из экспериментального β -спектра и спектров калибровочных источников (фантомов), каждый из которых состоит из i_0 каналов с числом отсчетов N_i в i -м канале ($1 \leq i \leq i_0$), измеренных в течение живого времени t_j , вычитается спектр фона (с учетом живых времен). Индекс j соответствует: 0 —

обрабатываемому спектру, 1 — калибровочному спектру ^{137}Cs , 2 — калибровочному спектру ^{90}Sr , 3 — ^{40}K :

$$y_{j,i} = N_{j,i} - \left(\frac{t_j}{t_{\text{фон}}}\right) N_{\text{фон},i}, \quad (3.4)$$

где $1 \leq i \leq i_0$, $0 \leq j \leq 3$.

В результате вычитания получаются «чистые» спектры анализируемого образца и фантомов ^{90}Sr , ^{137}Cs , и ^{40}K . Экспериментальный спектр образца содержит неизвестные активности ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{40}K и небольшую примесь других, фоновых, активностей, например, γ -нуклиды уранового и ториевого рядов. Для компенсации этой примеси добавляется квадратичный фон:

$$a = \sum_{k=0}^2 a_k t^k. \quad (3.5)$$

Еще одна поправка вносится в связи с тем, что при достаточно длительной работе оборудования из-за изменения питания ФЭУ, усиление спектрометра может немного «уплыть» и калибровка по энергии в экспериментальном спектре и калибровочных спектрах может отличаться, т.е. i -му каналу в калибровочном спектре будет соответствовать энергия E_0 , а в обрабатываемом спектре — $(1+c) E_0$, где c — поправка. Для учета этого события калибровочные спектры модифицируются, так, что в соответствие i -му каналу обрабатываемого спектра ставится $\hat{i}=(1+c)i$ канал калибровочных спектров. В общем случае \hat{i} не является целым. Поэтому число отсчетов калибровочного спектра в \hat{i} -м канале определяется методом линейной интерполяции:

$$y_{\hat{i}} \approx y_{i_0} + (y_{i_0+1} - y_{i_0}) \cdot (\hat{i} - i_0), \quad (3.6)$$

где i_0 — целая часть от \hat{i} . При выделении в обрабатываемом спектре области каналов от i_1 до i_2 функционал приобретает вид:

$$S(\mathbf{a}, \mathbf{b}, c) = \sum_{i=i_1}^{i_2} w_i \left[\sum_{j=1}^3 b_j \cdot (y_{j,i} + (y_{j,i+1} - y_{j,i}) \cdot c \cdot i) + \sum_{k=0}^2 a_k t^k - y_i \right]^2, \quad (3.7)$$

где a — активность фантома, b — относительная активность соответствующего радионуклида (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{40}K),

В результате его минимизации определяются интересующие параметры b_j — относительные активности ^{137}Cs и ^{90}Sr . Для получения абсолютной активности A нужно умножить их на активность калибровочных источников и учесть соотношение живых времен:

$$A_j = b_j \beta_j \frac{t_0}{t_j}, \quad (3.8)$$

где β_j — активность соответствующего фантома.

Описанный алгоритм реализован в программе обработки β -спектров Beta+ (см. Рис. 3.6).

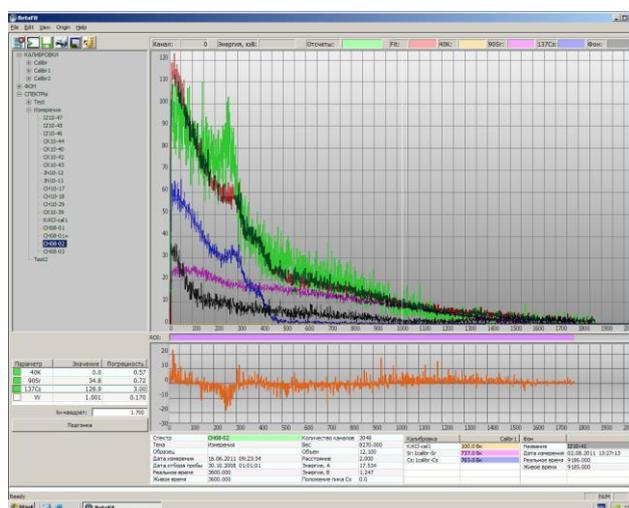


Рисунок 3.6 – Рабочее окно программы Beta+.

Разработанный β -спектрометрический метод одновременного определения активности ^{90}Sr и ^{137}Cs прекрасно себя продемонстрировал на предварительно гомогенизированных образцах почвы, растительной золы и т.д. независимо от массы и размера образца. Предварительная лабораторная подготовка образцов почвы и растений перед β -спектрометрическими измерениями должна включать сушку до воздушно-сухого состояния (при $+90^\circ\text{C}$, 24 ч), гомогенизацию и приведение к стандартной геометрии (объем и плотность).

Тем не менее, измерение β -спектров при работе с негомогенизированными образцами окружающей среды или в полевых условиях представляет собой сложную задачу из-за трудности контроля плотности исследуемых объектов. В таких

случаях очень важно точно учитывать самопоглощение β -частиц, которое зависит от массы и плотности исследуемых образцов.

Пробег электронов описывается разными формулами в зависимости от энергии электронов, зачастую используют простую формулу [75]:

$$d = 0,5E - 0,1, \quad (3.9)$$

где d — пробег ($\text{г}/\text{см}^2$), а E — максимальная энергия электронов (МэВ).

Из выражения (3.8) получается, что изменение плотности образца на 10-20% может приводить к смещению спектра электронов на 200-300 кэВ. Как уже упоминалось выше граничная энергия электронов из распада ^{90}Sr и ^{137}Cs составляет $\sim 0,5$ МэВ, следовательно подобное смещение может привести к 50-100 % ошибкам. Особенно это проявляется при исследовании вертикальных разрезов почвы, где плотность образцов возрастает с глубиной отбора. Поэтому необходимо было разработать способ учета плотности и геометрии исследуемых образцов.

В образцах окружающей среды, загрязненных в результате топливных выпадений, одновременно с ^{90}Sr всегда присутствует ^{137}Cs , распад которого кроме β^- -частиц сопровождается γ -излучением с энергией 0,662 МэВ (выход 85%) и характеристическим излучением бария (выход 7%). Таким образом в лабораторных условиях для предварительно гомогенизированных образцов, вопрос точного учета самопоглощения β -частиц может быть решен путем введения поправок за счет сравнения данных об активности ^{137}Cs в образце, измеренных по γ -переходу 0,662 МэВ и по выходу K_X -излучения бария на HPGe-спектрометре с тонким входным окном. Для этого нужно исследовать соотношение $\rho d_{1/2}(36 \text{ кэВ})/\rho d_{1/2}(662 \text{ кэВ})$ для разных типов почв и образцов, в котором:

$$d_{1/2} = \frac{\ln 2}{N} \sum_i \frac{A_i}{p_i \sigma_i(E)}, \quad (3.10)$$

$d_{1/2}$ — слой половинного поглощения ($\text{г}/\text{см}^2$), N — число Авогадро, A_i — средняя масса, p_i — массовая доля данного элемента, $\sigma_i(E)$ — сечения взаимодействия γ -излучения с материалом поглотителя, включающее поглощение за счет фотоэффекта, комптоновского рассеяния, а также образование электрон-позитронных пар.

В результате были проведены лабораторные исследования γ - и K_X -спектров образцов почв, отобранных на территории Полесского радиозоологического заповедника Республики Беларусь, Новозыбковского района Брянской области Российской Федерации и Чернобыльской зоны отчуждения на разной глубине. В лабораторных условиях γ -спектры образцов почв исследовались на полупроводниковом спектрометре CanberraTM с HPGe-детектором и тонким входным окном (см. Раздел 1.3.). Полевые измерения проводились с помощью портативного полупроводникового спектрометра OrtecTM с детектором HPGe и тонким входным окном. Калибровка проводилась с использованием объемных источников ^{137}Cs и ^{241}Am с насыпной плотностью $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$. Во всех образцах была определена активность ^{137}Cs по характеристическому рентгеновскому излучению бария и по γ -переходу с энергией 0,662 МэВ (см. Табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Активность ^{137}Cs в образцах почв, измеренная по выходу 36 кэВ характеристического K_X -излучения бария и по выходу 662 кэВ γ -излучения

Глубина отбора, см	A_γ/A_X	K	A_γ/A_X	K	A_γ/A_X	K
1	1,39	1,33	1,32	1,27	1,47	1,39
3	1,41	1,34	1,52	1,42	1,47	1,39
5.5	1,33	1,29	1,22	1,20	1,30	1,26
8.5	1,19	1,17	1,02	1,02	1,23	1,21
12.5	1,27	1,24	1,09	1,08	1,11	1,11
17.5	1,08	1,07	0,82	0,80	1,10	1,09
22.5	0,61	0,51	1,06	1,06	1,09	1,08
27.5	1,37	1,31	0,90	0,90	1,11	1,11

Проведенные исследования показали, что с точностью 5% соотношение $\rho d_{1/2}(36 \text{ кэВ}) / \rho d(662 \text{ кэВ})$ слабо меняется для исследованных образцов почв.

Анализ полученных результатов показал, что поправка на плотность изменяется на следующую величину и в полевых условиях можно использовать следующее выражение:

$$k_p = 1 + \ln (A_\gamma/A_X), \quad (3.11)$$

где k_p — поправочный коэффициент учета плотности образцов.

Проверка этого выражения для образцов с измеренной массой и объемом показала, что она совпадает с прямыми измерениями плотности исследуемого образца с погрешностью 5-10%. Причем расхождение уменьшается, если плотность исследуемого образца близка к плотности калибровочных источников (фантомов).

Однако не во всех лабораториях есть полупроводниковые спектрометры с HPGe-детекторами, поэтому для оценки самопоглощения β -излучения в полевых условиях, предлагается учитывать смещение пика конверсионных электронов γ -перехода с энергией 0,662 МэВ. При распаде ^{137}Cs 9,5% распада идет через процесс внутренней конверсии γ -лучей с энергией 0,662 МэВ на оболочках бария. Энергетическое разрешение сцинтилляционных спектрометров, которые используются для измерения β -спектров составляет 60-70 кэВ в области энергий 600 кэВ, а смещение конверсионных пиков с разных оболочек не превышает 10 кэВ. Таким образом, в спектре электронов будет присутствовать общий резонансный пик конверсионных электронов с энергией 0,63 МэВ (см. Рис. 3.4). Положение этого пика в β -спектре зависит от степени ионизационных потерь, которые испытывают β -частицы, проходящие через образец или материал фантома [75]:

$$d = 0,407E^{1,38} \quad (3.12)$$

где d — пробег электронов в материале образца или фантома ($\text{г}/\text{см}^2$), E — максимальная энергия β -частиц (МэВ).

Измерение энергии пика конверсионных электронов в фантоме ^{137}Cs и последующее сравнение с положением этого же пика в β -спектре экспериментального образца, позволяет определить поправочный коэффициент на самопоглощение β -частиц в экспериментальном образце. Очевидно, что эта поправка будет зависеть от толщины используемого детектора и плотности фантома. Оптимальным для разработанного метода является выбор плотности фантомов близкой к плотности экспериментальных образцов. Для образцов растений и животных рекомендуется использовать фантомы с плотностью $\sim 1 \text{ г}/\text{см}^3$, а для образцов почвы фантомы должны

соответствовать плотности исследуемого типа почвы. Из проведенных исследований была получена поправка на самопоглощение β -излучения по положению пика конверсионных электронов ^{137}Cs в экспериментальном β -спектре:

$$\Delta A = 0,16(E_{\phi} - E) \cdot A, \quad (3.13)$$

где ΔA в %, A – активность ^{137}Cs в экспериментальном спектре (Бк), E_{ϕ} — энергия конверсионного пика в фантоме (МэВ), E – энергия конверсионного пика в реальном спектре (МэВ).

На Рисунках 3.7 и 3.8 приведены бета-гамма-спектры образцов, измеренные с помощью детекторов с толщиной слоя сцинтиллятора 1,0 и 0,1 мм, соответственно. Как видно, при толщине 0,1 мм пик конверсионных электронов бария уже не наблюдается. Поэтому для последующих полевых исследований использовался β -спектрометр с толщиной слоя сцинтиллятора 1 мм. Тем не менее, сцинтилляционный слой толщиной 1,0 мм обеспечивает в 30 раз меньшую эффективность регистрации γ -излучения 0,662 МэВ по сравнению с эффективностью регистрации электронов этой же энергии.

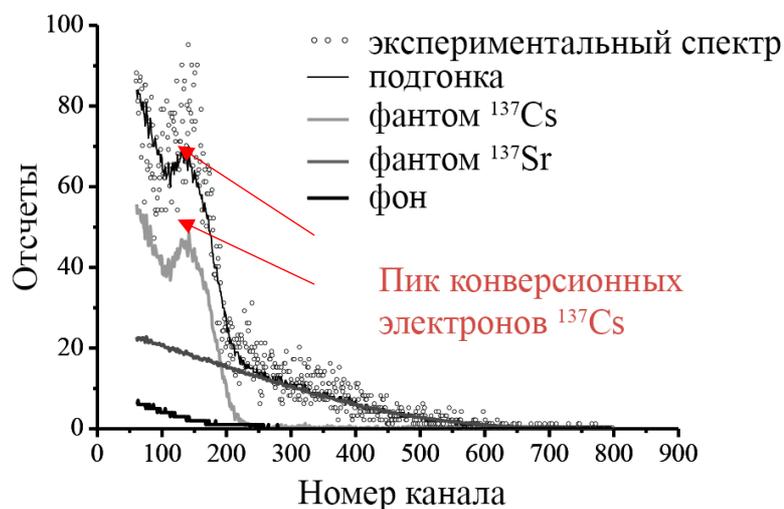


Рисунок 3.7 – Экспериментальный β -спектр образца почвы, измеренный на пластиковом сцинтилляционном детекторе толщиной 1 мм.

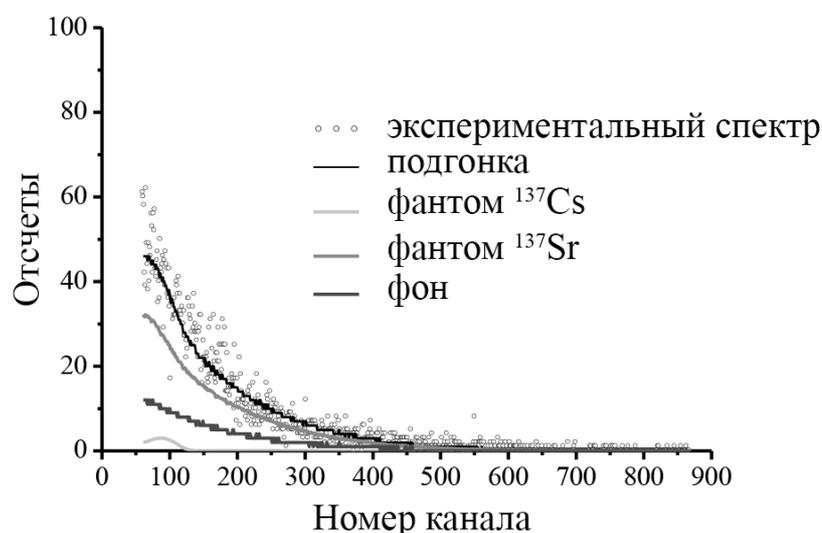


Рисунок 3.8 – Экспериментальный β -спектр образца почвы, измеренный на пластиковом сцинтилляционном детекторе толщиной 0,1 мм.

Для подтверждения эффективности разработанного метода были проведены как β -спектрометрические, так и радиохимические исследования активности ^{90}Sr в образцах с плотностью от 1 до 1,5 г/см³. Для сравнительного анализа были отобраны образцы почв на территории Чернобыльской зоны отчуждения, Новозыбковского района Брянской области Российской Федерации и Полесского радиэкологического заповедника Республики Беларусь.

Активность ^{90}Sr радиохимическим способом в образцах почвы оценивалась оксалатным методом, по дочернему ^{90}Y [285]. Химический выход ^{90}Y составил не менее 65 %. Счетные образцы измеряли на низкофононовом газопроточном счетчике FHT 770T6 «EBERLINE». Относительная погрешность определения ^{90}Sr в образцах варьировала от 12 до 20% для разных уровней активности. Результаты измерений ^{90}Sr в образцах почвы показали хорошее согласие разработанного метода с радиохимическим подходом в пределах 10-15%, несмотря на изменение активности в различных образцах на четыре порядка (Табл. 3.2 и Рис. 3.9). Отметим, что введение поправок на учет плотности исследуемых образцов уменьшило расхождение на 10-20 %.

Таблица 3.2 – Удельная активность ^{90}Sr в образцах почвы, определенная различными способами

Точка отбора и глубина, см	Активность, Бк/кг		Отклонение
	Радиохимия	Спектрометрия	
0-2	$9,50 \times 10^5$	$1,01 \times 10^6$	-0,06
2-4	$3,10 \times 10^5$	$3,88 \times 10^5$	-0,20
4-7	$1,10 \times 10^5$	$1,48 \times 10^5$	-0,26
7-10	$4,70 \times 10^4$	$4,75 \times 10^4$	-0,01
10-15	$3,00 \times 10^4$	$3,79 \times 10^4$	-0,21
15-20	$6,90 \times 10^3$	$7,02 \times 10^3$	-0,02
20-25	$7,50 \times 10^2$	$8,04 \times 10^2$	-0,07
25-30	$7,60 \times 10^2$	$8,36 \times 10^2$	-0,09
0-2	$1,80 \times 10^6$	$1,80 \times 10^6$	0,00
2-4	$4,20 \times 10^5$	$4,50 \times 10^5$	-0,07
4-7	$1,00 \times 10^5$	$1,33 \times 10^5$	-0,25
7-10	$2,60 \times 10^4$	$2,80 \times 10^4$	-0,07
10-15	$4,70 \times 10^3$	$4,96 \times 10^3$	-0,05
15-20	$3,10 \times 10^3$	$3,62 \times 10^3$	-0,14
20-25	$3,50 \times 10^3$	$3,41 \times 10^3$	0,03
25-30	$4,60 \times 10^3$	$3,84 \times 10^3$	0,20
0-2	$3,60 \times 10^6$	$3,83 \times 10^6$	-0,06
2-4	$2,00 \times 10^5$	$2,14 \times 10^5$	-0,07
4-7	$6,40 \times 10^4$	$5,84 \times 10^4$	0,10
7-10	$1,80 \times 10^4$	$1,85 \times 10^4$	-0,03
10-15	$6,80 \times 10^3$	$6,03 \times 10^3$	0,13
15-20	$1,50 \times 10^3$	$1,68 \times 10^3$	-0,11
20-25	$5,70 \times 10^2$	$4,73 \times 10^2$	0,21
25-30	$8,30 \times 10^2$	$6,16 \times 10^2$	0,35

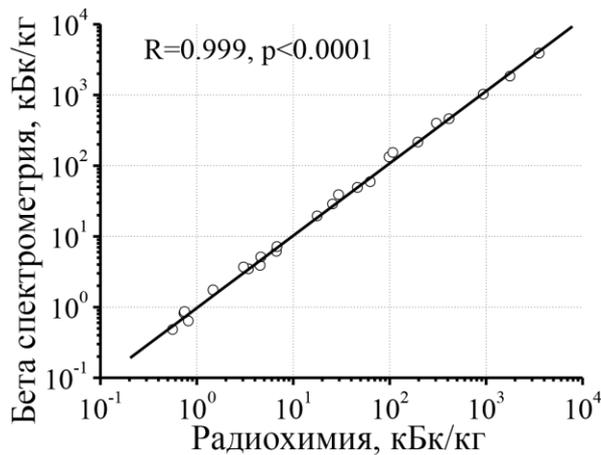


Рисунок 3.9 – Активность ^{90}Sr в образцах почвы ($n=24$), измеренная методами β -спектрометрии и радиохимии.

Одним из достоинств неразрушающей спектрометрии ^{90}Sr является возможность прижизненных исследований поведения ^{90}Sr в живых объектах. Тем не менее здесь возникают методические сложности по учету размеров и геометрии исследуемых биологических организмах в связи с тем, что животные разных систематических групп могут иметь различную топографию скелета, влияющую на результаты измерений. Поэтому для корректного использования разработанного спектрометрического метода в итоговые расчеты необходимо было вводить поправочный коэффициент, связанный со сложностью изготовления неоднородного фантома, имитирующего накопление стронция в скелете.

Для оценки применимости метода по отношению к животным были использованы мышевидные грызуны и мелкие птицы (воробьиные), размерного ряда от 10,2 до 45,1 г, ранее отловленные в Полесском радиэкологическом заповеднике Республики Беларусь и Чернобыльской зоне отчуждения, а затем гуманно умерщвленные. Для проведения спектрометрических измерений животных сначала помещали в пластиковый контейнер по размеру животного, верхняя стенка которого была изготовлена из полиэтиленовой пленки. Было установлено, что и птицы, и грызуны переносят процедуру измерения без каких-либо негативных последствий, если продолжительность измерений не превышает 60 минут.

Для расчета поправок на неоднородность накопления радиостронция в различных видах организмов необходимо было провести серию измерений образцов разрабатываемым β -спектрометрическим методом и традиционными радиохимическими исследованиями. Активность ^{90}Sr в тестируемых образцах мышей радиохимическим методом оценивали аналогично образцам почвы и растительности по дочернему ^{90}Y . Относительная погрешность определения ^{90}Sr в теле мышей варьировала от 12 до 45 % для разных уровней активности. Активность ^{90}Sr в тестируемых образцах птиц оценивали радиохимическим методом с использованием ионообменной смолы Sr-resin. Измерение активности ^{90}Sr в данном случае осуществляли на жидкостном сцинтилляционном счетчике (LSC) TRI-CARB 2500TR.

Верификация разработанного метода для мелких животных с помощью радиохимического подхода была проведена на мышах с массой тела от 14 до 45 г и удельной активностью ^{137}Cs 0,7-393 Бк/г. Результаты, полученные с помощью β -спектрометрии, отличались от результатов, полученных с помощью радиохимии, в среднем на 24 % (Рис. 3.10), без признаков систематической погрешности.

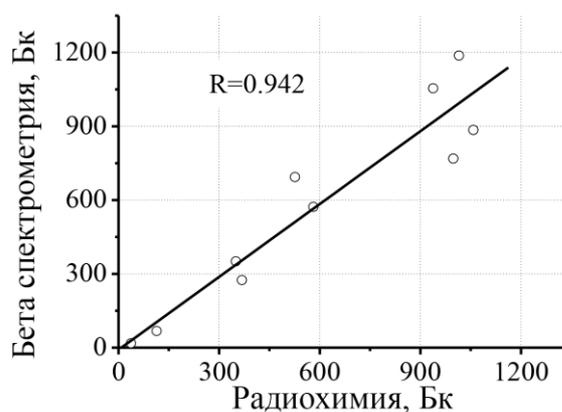


Рисунок 3.10 – Активность ^{90}Sr в мышах ($n = 10$), измеренная методом β -спектрометрии и радиохимии.

Аналогичное сравнение было проведено и для выборки птиц размером от 10 до 23 г, имеющих удельную активность ^{137}Cs в теле от 1 до 9 Бк/г. Последовательная оценка общего содержания ^{90}Sr , выполненная методами β -спектрометрии и ра-

диохимии, показала, что между результатами двух методов здесь тоже наблюдается хорошая корреляция (Рис. 3.11). Однако в отличие от результатов, полученных для мышевидных грызунов, результаты радиохимии ^{90}Sr у птиц оказались систематически ниже результатов β -спектрометрии. Это несоответствие, по-видимому, обусловлено различиями в строении костей, которые являются определяющей характеристикой птиц и отличают их от млекопитающих. Доля общего веса тела, приходящаяся на кости, у птиц значительно больше, чем у млекопитающих. Кроме того, очевидно, что у птиц кости менее закрыты биологическими тканями, чем у грызунов, что, несомненно, повышает эффективность регистрации β -частиц. В последующем, коэффициент, отражающий систематическое отличие результатов β -спектрометрии от радиохимических исследований, был введен в расчеты при оценке содержания ^{90}Sr у птиц на полевом β -спектрометре. При введении его для данного набора образцов среднее отклонение результатов β -спектрометрии от результатов радиохимии приобретает несистематический характер и составляет около 20 %.

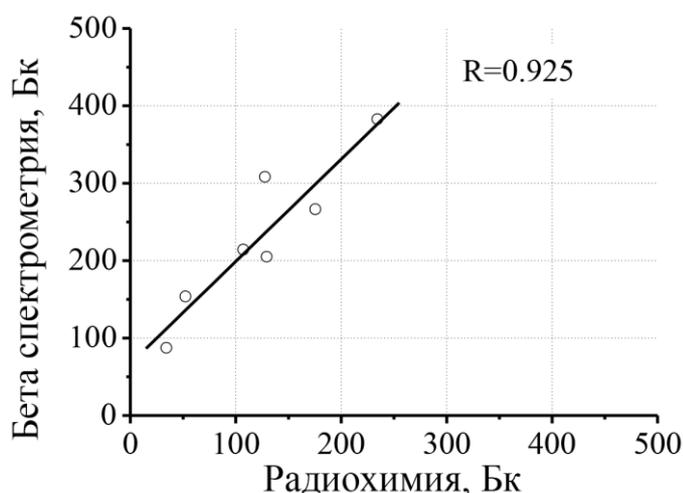


Рисунок 3.11 – Активность ^{90}Sr в теле птиц ($n = 7$), измеренная методом β -спектрометрии и радиохимии.

В полевых исследованиях необходимо учитывать влияние размера особей на самопоглощение β -частиц. Исследования активности ^{90}Sr различными способами в особях мышей показали, что вылет β -частиц и, соответственно, вероятность их регистрации возрастает по экспоненте с уменьшением размеров тела (Рис. 3.12).

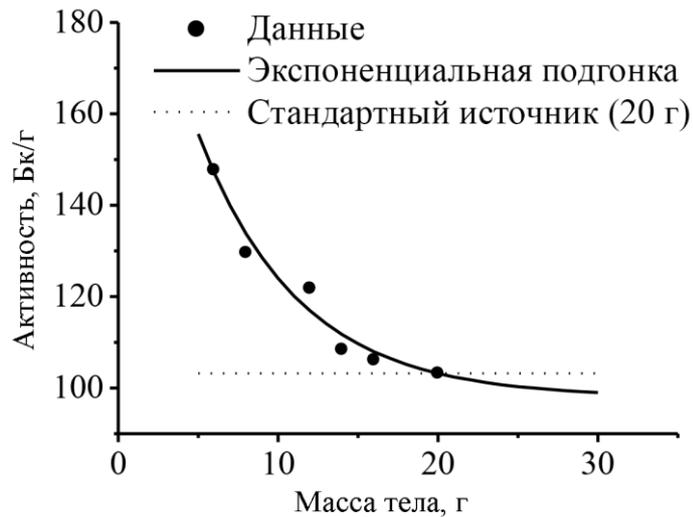


Рисунок 3.12 – Зависимость удельной активности ^{90}Sr от массы животного.

Была получена поправка k_m на массу тела для расчета активности ^{90}Sr в животных различных размеров. При расчетах итоговой активности измеренную величину активности в различных особях делили на коэффициент k_m :

$$k_m = 0.949 + 1.24e^{-\frac{m}{6.28}}. \quad (3.14)$$

Разработанный метод продемонстрировал эффективность одновременного измерения активности ^{90}Sr и ^{137}Cs в теле мелких животных, хотя остаются погрешности, связанные с топографией скелета, размером животных и условиями проведения измерений. Поэтому рекомендуется проводить оценку расхождений между результатами β -спектрометрии и радиохимии для каждой таксономической группы организмов. Важно также отметить, что термин «мелкий размер» относится к животным с массой тела до 40-50 г. При большей массе тела влияние самопоглощения β -частиц уже становится сложно учитывать внутри исследуемого организма, что делает этот подход непригодным для животных больших размеров.

Для оценки эффективности разработанной конструкции спектрометра были проведены исследования животных (птиц) с помощью детекторов с различной толщиной слоя сцинтиллятора (Рис. 3.13). Как видно все конструкции демонстрируют хорошее совпадение полученных результатов.

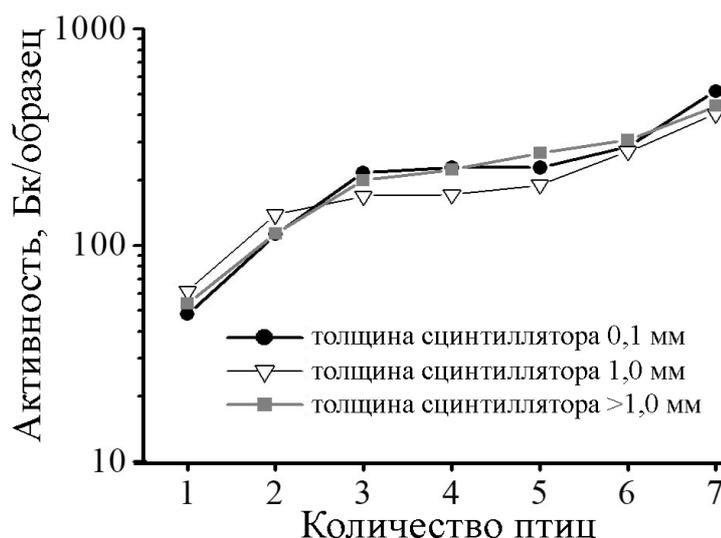


Рисунок 3.13 – Сравнение результатов оценки общего содержания ^{90}Sr в теле мелких птицы с помощью β -спектрометров с различной толщиной сцинтиллятора.

Использование подхода, основанного на спектрометрии β -частиц в образцах без радиохимических манипуляций, открывает новые возможности по изучению накопления ^{90}Sr в живых организмах. Разработанный метод исключает необходимость умерщвления животных, что облегчает проведение радиобиологических исследований не только на наиболее распространенных видах животных, но и на тех, которые охраняются национальными или международными законами. Новый подход, основанный на измерении β -спектров образцов, позволяет определять активность ^{90}Sr и ^{137}Cs в различных образцах при соотношении $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ в диапазоне от 1 до 100. Точность данного метода находится в пределах 10-15% для однородных образцов и не превышает 20% для прижизненных измерений в мелких особях.

3.3.2. Спектрометрический метод регистрации ^{90}Sr по характеристическому излучению

Активность ^{90}Sr можно оценивать по характеристическому рентгеновскому излучению иттрия и циркония (дочернего продукта распада иттрия в цепочке $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y} \rightarrow ^{90}\text{Zr}$), используя явление автоионизации атомов при β -распаде [287,321].

В процессе β -распада заряд ядра скачкообразно изменяется, что приводит к соответствующему изменению кулоновского поля. Это явление приводит к «сбрасыванию» электронов с атомных оболочек. В этом случае на оболочках, и в частности, K -оболочке образуются вакансии, которые приводят к испусканию характеристического рентгеновского излучения. Вероятность этого процесса составляет примерно 10^{-3} - 10^{-4} на акт распада, что делает пригодным этот подход для изучения образцов с высокой удельной активностью ^{90}Sr , таких как топливные горячие частицы, топливосодержащие материалы и высокоактивные РАО АЭС.

Для того, чтобы определять активность ^{90}Sr , измеряя интенсивность характеристического рентгеновского K_X -излучения иттрия или циркония в образце, необходимо было измерить с высокой точностью вероятность образования характеристического излучения при распаде ^{90}Sr .

Выходы K_X -излучения калибровочного источника $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y}$ измерялись на полупроводниковом спектрометре CanberraTM с HPGe-детектором объемом 1 см^3 и тонким входным окном. Как показано на Рисунке 3.14, выходы K_α и K_β излучения иттрия и циркония с энергиями 15,0, 15,8, 16,8 и 17,7 кэВ, достоверно установлены в измеренном γ -спектре.

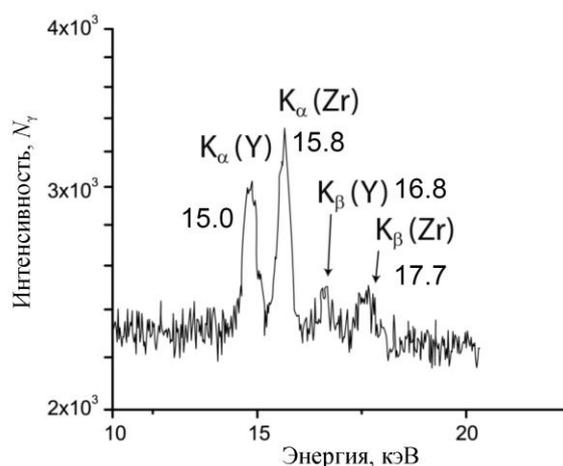


Рисунок 3. 14 – Фрагмент γ -спектра калибровочного источника ^{90}Sr - ^{90}Y в низкоэнергетической области.

Для абсолютной калибровки спектрометра по эффективности использовался источник ^{241}Am , с характеристическим рентгеновским L_{α} - и L_{β} -излучением с энергиями 13,9 и 17,7 кэВ, соответственно. В результате были получены следующие вероятности автоионизации K -оболочки ^{90}Sr и ^{90}Y на распад: $I_K(^{90}\text{Y}) = (3,21 \pm 0,16) \times 10^{-4}$, $I_K(^{90}\text{Zr}) = (4,19 \pm 0,21) \times 10^{-4}$.

Этот же спектрометр использовался для анализа содержания ^{90}Sr в топливосодержащих материалах различного происхождения. Среди них были фрагмент урансодержащего кристаллического силиката циркония из 4-го энергоблока ЧАЭС, фрагмент облученного ТВЭЛа и горячая частица чернобыльского происхождения с высокой концентрацией урана. Спектры γ -излучения изученных образцов топливосодержащих материалов в области энергий 10-60 кэВ приведены на Рисунке 3.15.

Полученные γ -спектры демонстрируют надежно установленное K_{α} -излучение иттрия и циркония, сопутствующее распаду ^{90}Sr и ^{90}Y во всех образцах, интенсивность которого составляет несколько процентов от интенсивности L_{α} -излучения ^{241}Am . Причем даже комптоновский фон от K_{χ} -излучения бария, сопутствующего распаду ^{137}Cs не мешает обработке K_{α} -пику иттрия и циркония.

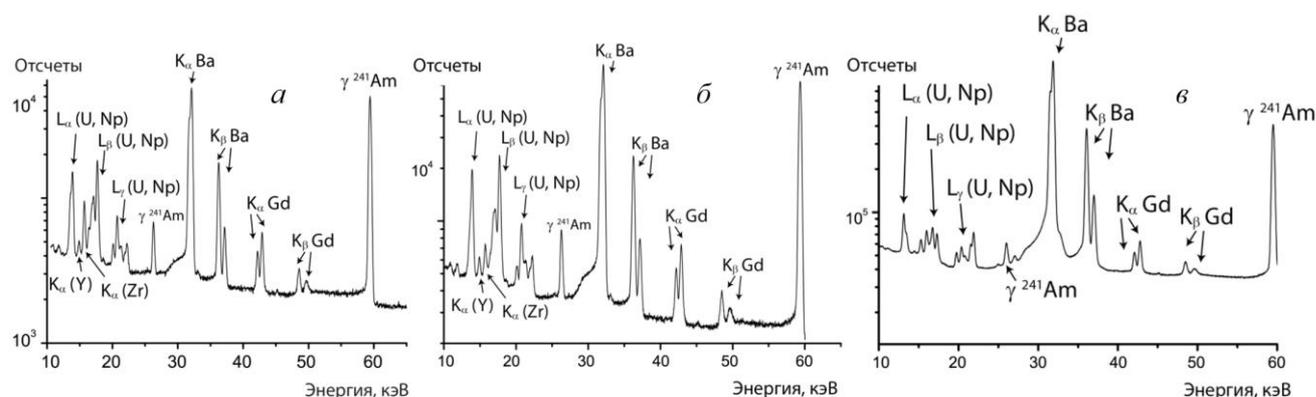


Рисунок 3.15 – Фрагменты γ -спектров: а — кристаллического силиката циркония с высоким содержанием урана; б — облученного ТВЭЛа; в — урановой горячей частицы.

Для расчета активности ^{90}Sr по формуле (2.2) в топливосодержащих материалах теоретически можно использовать как характеристическое излучение иттрия,

так и циркония. Однако цирконий относится к числу наиболее часто встречающихся химических элементов в конструкционных материалах активной зоны реакторов.

В топливосодержащих материалах со значительной примесью циркония характеристическое излучение циркония образуется не только за счет распада ^{90}Y , но в первую очередь за счет образования «дырок» в K -оболочке циркония, к чему приводят процессы ионизации, включая захват электронов ^{90}Sr и ^{137}Cs , а также фотоионизации, вызванной γ -переходами. Поэтому K_{α} -излучение циркония можно использовать, в основном, для горячих частиц взрывного происхождения, а при исследовании топливосодержащих материалов из энергоблоков АЭС все измерения активности ^{90}Sr должны проводиться через K_{α} -излучение иттрия. В Таблице 3.3 приведена сводка результатов об активности ^{90}Sr , ^{137}Cs и ^{241}Am в изученных топливосодержащих материалах различного происхождения.

Таблица 3.3 – Содержание ^{90}Sr , ^{137}Cs и ^{241}Am в исследованных топливосодержащих материалах различного происхождения

Радиоизотоп	Активность, Бк/образец		
	Фрагмент кристаллического силиката циркония с высоким содержанием урана	Фрагмент ТВЭЛа	Фрагмент урановой частицы
^{90}Sr	15800	50700	42000
^{137}Cs	5000	16500	173000
^{241}Am	480	1480	1290

Для подтверждения результатов, полученных разработанным методом, были проведены радиохимические исследования концентрации ^{90}Sr в исследованных образцах топливосодержащих материалов и рассчитан коэффициент девиации k :

$$k = \frac{A(Sr_{Kx})A(Cs_p)}{A(Cs_{Kx})A(Sr_p)} \quad (3.15)$$

где $A(\text{Sr}_p)$ — активность ^{90}Sr , измеренная после радиохимического выделения, $A(\text{Cs}_p)$ — активность ^{137}Cs в образце, из которого стронций выделили радиохимическим методом, измеренная на полупроводниковом спектрометре с HPGe-детектором по γ -переходу 662 кэВ, $A(\text{Sr}_x)$ — активность ^{90}Sr , измеренная по характеристическому рентгеновскому излучению иттрия, $A(\text{Cs}_x)$ — активность ^{137}Cs , измеренная по характеристическому рентгеновскому излучению бария.

В Таблице 3.4 приведены значения коэффициента k для изученных топливосодержащих материалах различного происхождения.

Таблица 3.4 – Сравнение точности определения активности ^{90}Sr в образцах разработанным методом и с использованием радиохимического подхода

Образец	Фрагмент кристаллического силиката циркония с высоким содержанием урана	Фрагмент ТВЭЛа	Фрагмент урановой частицы
Коэффициент девиации k	1,10	0,95	1,15

Статистическая погрешность проведенных измерений выхода K_α -группы иттрия не превышала 2-3%. В подобных измерениях существенное влияние оказывают ошибки, связанные с измерением выхода характеристического излучения в низкоэнергетической области γ -спектра. Основным источником погрешности является калибровка спектрометра по эффективности регистрации γ -излучения в низкоэнергетической области. Благодаря взаимной корреляции калибровочных параметров и принимая во внимание, что ошибка измерения выходов L_α - и L_β -излучения нептуния, сопровождающего распад ^{241}Am , составляет около 1% (Глава 2), а также учитывая относительно плавную форму кривой эффективности в этой области энергий, можно оценить ошибку в относительных коэффициентах эффективности для исследуемых выходов как менее 0,5%. Следовательно, можно исключить вклад методических ошибок и погрешность измерения активности ^{90}Sr будет состоять из статистической погрешности и неопределенности в данных о вероятности автоионизации при β -распаде ^{90}Sr и ^{90}Y (5%).

Чтобы минимизировать погрешность, возникающую из-за неоднородности и разной плотности образцов, можно использовать γ -переход с энергией 59 кэВ ^{241}Am , присутствующего во всех топливосодержащих материалах. В этом случае активность ^{90}Sr может быть определена по следующей формуле:

$$A(^{90}\text{Sr}) = 404A(\gamma_{59\text{keV}}) \frac{S(K_{\alpha}\text{Y})}{S(L_{\text{X}}\text{Np})}, \quad (3.16)$$

где «404» – числовой коэффициент, связанный с квантовыми выходами $K_{\text{X}}\text{Y}$ и $L_{\text{X}}\text{Np}$, $A(\gamma_{59\text{keV}})$ – абсолютная активность ^{241}Am , измеренная по γ -линии 59 кэВ (Бк), $S(K_{\text{X}}\text{Y})$ – количество отсчетов в пике характеристического излучения иттрия, $S(L_{\text{X}}\text{Np})$ – количество отсчетов в пике $L_{\text{X}}\text{Np}$.

В тех случаях, когда образцы содержат незначительную активность ^{241}Am , измерения можно проводить путем сравнения выходов характеристического рентгеновского K_{α} -излучения иттрия и циркония с характеристическим рентгеновским K_{α} -излучением бария:

$$A(^{90}\text{Sr}) = 190A(\gamma_{661\text{keV}}) \frac{S(K_{\alpha}\text{Y})}{S(K_{\alpha}\text{Ba})} \quad (3.17)$$

$$A(^{90}\text{Sr}) = 146A(\gamma_{661\text{keV}}) \frac{S(K_{\alpha}\text{Zr})}{S(K_{\alpha}\text{Ba})} \quad (3.18)$$

где «190» — числовой коэффициент, связанный с квантовыми выходами $K_{\alpha}\text{Y}$ и $K_{\alpha}\text{Ba}$, «146» — числовой коэффициент, связанный с квантовыми выходами $K_{\alpha}\text{Zr}$ и $K_{\alpha}\text{Ba}$, $A(\gamma_{661\text{keV}})$ – абсолютная активность ^{137}Cs , измеренная по γ -переходу 662 кэВ (Бк), $S(K_{\alpha}\text{Y})$ – количество отсчетов в пике характеристического рентгеновского излучения иттрия, $S(K_{\alpha}\text{Zr})$ – количество отсчетов в пике характеристического рентгеновского излучения циркония, $S(K_{\alpha}\text{Ba})$ – число отсчетов в пике характеристического рентгеновского излучения бария.

Как уже обсуждалось ранее ошибки эффективности регистрации γ -излучения спектрометра для области энергий 15 кэВ (характеристического рентгеновского K_{α} -излучения иттрия и циркония) и 32 кэВ (характеристического рентгеновского K_{α} -излучения бария) не превышают 1,5%. Таким образом, ошибка в измерениях ^{90}Sr с

использованием характеристического рентгеновского K_{α} -излучения иттрия/циркония и бария также состоит из статистической ошибки и погрешности в данных о вероятности автоионизации при β -распаде ^{90}Sr и ^{90}Y , равной 5%.

Погрешность разработанного метода составляет 5% при определении активности ^{90}Sr в образцах с удельным содержанием более 10^5 Бк/образец. При удельном содержании ^{90}Sr порядка 10^2 Бк/образец погрешность составляет от 15 до 20%. Использование полупроводниковых спектрометров с тонким входным окном и возможностью проведения измерений в диапазоне энергий 10-60 кэВ является ключевым фактором разработанного метода. Следует также отметить, что данный подход позволяет заметно снизить стоимость исследований по сравнению с радиохимическими методами измерения активности ^{90}Sr .

Глава 4.

Фотоактивационные методы определения активности долгоживущих радиоизотопов, распадающихся без испускания γ -излучения в конструкционных материалах и РАО АЭС

В настоящее время около 180 энергетических реакторов и более 500 исследовательских реакторов и установок ядерного топливного цикла находятся в процессе вывода из эксплуатации [322]. Вывод реакторов из эксплуатации состоит из нескольких этапов. Они включают удаление облученного ядерного топлива, немедленный или отложенный демонтаж облученных конструкционных материалов и технологического оборудования, переработку и захоронение радиоактивных отходов. Заключительным этапом процесса вывода из эксплуатации является дезактивация промплощадки установки.

Общий объем отходов различного состава, образующихся при выводе реактора из эксплуатации, потенциально может достигать сотен кубических метров. Оценка сроков демонтажа облученных конструкционных материалов и оборудования, выработки стратегии последующего обращения с радиоактивными отходами разных категорий требует проведения характеризации и паспортизации радиоактивных материалов. Для этого необходимо оценить содержание долгоживущих продуктов активации во внутренних элементах реактора, стенках корпуса и материалах биологической защиты, состоящих из нержавеющей стали и различных жаропрочных сплавов, бетонов и т.д. [59,323]

Основная сложность связана с тем, что материалы реакторов по различным оценкам содержат более 50 основных и второстепенных химических элементов, а также микроэлементов. Для целого ряда химических элементов отмечены большие композиционные вариации в конструкционных материалах реакторов различного типа и даты постройки [58,324]. Проанализированные образцы нержавеющей стали показали небольшую изменчивость в составе основных элементов, но сильно

различались по содержанию активируемых микроэлементов. Так, например, концентрация кобальта и ниобия, в различных конструкционных материалах менялась более чем на порядок. Концентрации селена, брома и молибдена также показали достаточно широкую изменчивость. В исследованных образцах бетона наблюдался широкий диапазон вариаций состава, отражающий различия в геологических условиях карьеров, используемых для его изготовления.

Полная информация о запасах долгоживущих продуктов активации в энергетических реакторах на сегодняшний день достаточно ограничена. Одна из причин этого заключается в том, что практический опыт вывода из эксплуатации крупных ядерных установок единичен. Проведенный анализ образцов облученных конструкционных материалов реакторов различного типа позволил сделать вывод, о том, что, за некоторыми исключениями, основное влияние на формирование продуктов активации с периодами полураспада ≥ 5 лет оказывают нейтрон-захватные реакции на тепловых нейтронах [58,324,325]. Тем не менее отмечается существенный вклад некоторых других реакций, например (n, p) - и (n, α) -реакций, приводящих к образованию ^{14}C ($T_{1/2}=5700$ лет), ^3H ($T_{1/2}=12,3$ лет), ^{54}Mn ($T_{1/2}=312$ дней) и т.д.

Для оценки масштаба проблемы был проведен анализ различных нейтрон-индуцированных ядерных реакций и было выделено 52 радиоизотопа, условно относящихся к долгоживущим (Табл. 1.1) [58]. Несомненно, эти радиоизотопы имеют разное значение в общей активности облученных конструкционных материалах из-за своих ядерно-физических свойств и различного количества исходного материала в конструкционных материалах реакторов. Однако можно отметить, что для них характерно присутствие большого числа радиоизотопов, распадающихся без испускания γ -квантов.

Основную радиоактивность облученных материалов реактора обеспечивают такие нуклиды, как ^3H ($T_{1/2}=12$ лет), ^{10}Be ($T_{1/2}=1,6 \times 10^6$ лет), ^{14}C ($T_{1/2}=5,7 \times 10^3$ лет), ^{36}Cl ($T_{1/2}=3 \times 10^5$ лет), ^{41}Ca ($T_{1/2}=9,9 \times 10^4$ лет), ^{55}Fe ($T_{1/2}=2,7$ лет), ^{60}Co ($T_{1/2}=5,3$ лет), ^{63}Ni ($T_{1/2}=10^2$ лет), ^{90}Sr ($T_{1/2}=28$ лет), ^{93}Mo ($T_{1/2}=4 \times 10^3$ лет), ^{93}Zr ($T_{1/2}=1,6 \times 10^6$ лет),

^{133}Ba ($T_{1/2}= 10,5$ лет), ^{137}Cs ($T_{1/2}=29$ лет), ^{154}Eu ($T_{1/2}= 8,6$ лет), ^{155}Eu ($T_{1/2}= 4,7$ лет) и некоторые трансураниевые элементы. И если оценка содержания γ -излучающих радионуклидов, таких как ^{60}Co , ^{154}Eu , ^{155}Eu , ^{133}Ba и ^{137}Cs возможна почти в каждой лаборатории, то контроль, α -излучающих радионуклидов и чистых β -излучателей, в масштабах, необходимых для решения задач радиационного мониторинга, представляет собой технологически сложную задачу.

При переработке облученных конструкций и оборудования для сведения к минимуму вновь образующихся РАО имеет важное значение разделение радиоактивных и нерадиоактивных материалов и увеличение возможности их повторного использования, но в то же время важным фактором является учет дозовых нагрузок на персонал.

Атомные электростанции являются одним из крупнейших источников радиоактивного металлолома и главным потребителем вторичных радиоактивно-загрязненных металлов [60–62]. Огромное количество доступного металла и его, в основном, низкий уровень радиоактивности предполагают возможность его применения в будущих энергоблоках. С учетом всех типов ядерных установок, которые будут выведены из эксплуатации, количество металлолома, полученного в результате вывода из эксплуатации в ближайшие десятилетия, оценивается в ~ 30 млн т [7]. По различным причинам, действующие в настоящее время хранилища РАО не могут вместить такой большой объем радиоактивных металлических отходов.

Предполагается, что металлические конструкции и оборудование, активированные быстрыми нейтронами внутри активной зоны реактора, вероятнее всего загрязнены по всему объему. Помимо этого, значительная часть металлических трубопроводов, насосов и другого оборудования, которое контактировало с водой, прошедшей через корпус реактора или бассейн выдержки, загрязнена поверхностно, и этот металлолом имеет экономическую ценность и может быть переработан и повторно использован. Согласно литературным данным [6,326], в приповерхностных слоях металла такого оборудования на глубине 1–10 мкм от поверхности содержится более 98 % активности радионуклидов, менее 2 % на глубине 10–40 мкм и менее 0,1% на глубине 40–50 мкм.

При обсуждении сценариев переработки радиоактивных материалов в ядерной промышленности с точки зрения радиационной защиты и определения уровней очистки для анализируемых радионуклидов авторы [81,327,328] отмечают, что очистка как можно большего количества материалов при выводе из эксплуатации выгодна по ряду причин. Прежде всего, такая практика позволяет сохранить потенциально ценное сырье и экономит финансовые средства, которые в противном случае были бы потрачены на переработку и утилизацию.

В представленной работе разработан комплекс фотоактивационных методов определения содержания долгоживущих радионуклидов ^{10}Be , ^{36}Cl , ^{41}Ca , $^{59,63}\text{Ni}$, ^{93}Mo , ^{95}Zr , распадающихся без испускания γ -квантов в облученных конструкционных материалах и РАО АЭС, оптимизирующий затраты времени и человеческого ресурса.

4.1. Существующие методы определения долгоживущих радионуклидов в облученных конструкционных материалах АЭС

Обращение с радиоактивными материалами требует данных о составе и концентрации в них радионуклидов. Как уже обсуждалось в разделах 1.4-1.5 главы 1, в составе радиоактивных материалов, образующихся в ходе эксплуатации реакторов, присутствует большое количество долгоживущих радионуклидов, распадающихся без испускания γ -излучения. Активность подобных радионуклидов сложно измерить существующими методами оперативного контроля на фоне интенсивного γ -излучения активированных конструкционных материалов и продуктов деления. Идентификация и количественное определение этих радионуклидов обычно достигается с помощью сложных методов радиохимического анализа, которые предполагают разделение различных радионуклидов, присутствующих в исследуемом образце с последующим измерением активности на соответствующих счетчиках и спектрометрах.

4.1.1. Современные методы определения содержания ^{10}Be

Бериллий — это легкий металл с редкими ядерно-физическими свойствами, в нем сочетается наименьшее из всех металлов сечение поглощения тепловых нейтронов и высокий коэффициент рассеяния нейтронов [75]. Природный бериллий состоит из единственного стабильного изотопа ^9Be (100%). Бериллий уникален своим легким весом, исключительной жесткостью, хорошей теплопроводностью и устойчивостью к окисляющим кислотам, поэтому он широко распространен в целом ряде установок – от аэрокосмических аппаратов до ядерных реакторов. Среди легких металлов бериллий обладает наивысшей температурой плавления (~ 1290 °C для металла и ~ 2550 °C для оксида бериллия (BeO)), что важно для его применения при высоких рабочих температурах. Бериллий является отличным замедлителем нейтронов из-за малой массы ядра бериллия. Кроме того, известная ядерная реакция $^9\text{Be}(n, 2n)^8\text{Be}$ приводит к размножению нейтронов.

Именно поэтому бериллий уже много лет используется в качестве замедлителя и отражателя нейтронов в конструкционных материалах целого ряда ядерных реакторов по всему миру. Также бериллий используется и в нейтронных источниках для пуска ядерных реакторов. Кроме того конструкции с бериллиевыми поверхностями, обращенными к плазме применяются в термоядерных реакторах. В них, подвергшийся воздействию плазмы, он может распыляться и повторно откладываться в щелях и карманах вокруг установок. Впрочем, главное преимущество бериллия связано с возможностью создания компактной активной зоны, но ввиду дороговизны его производства бериллиевые отражатели для получения пучков нейтронов используются, в основном, в научных реакторах, некоторых промышленных установках и миниатюрных ядерных реакторах (судовые реакторы, космические аппараты и т.д.). Тем не менее и в энергетических реакторах бериллий содержащие компоненты конструкционных материалов тоже имеются.

Выведенные из эксплуатации реакторы за время своей работы накапливают значительные запасы радиоактивного бериллия ^{10}Be , с периодом полураспада

$T_{1/2}=1,6\times 10^6$ лет (см. Рис. 4.1). Еще одним источником ^{10}Be в регулирующих стержнях и теплоносителе первого контура ВВЭР-реакторов является реакция $^{10}\text{B}(n, p)^{10}\text{Be}$ в результате распространенного использования борной кислоты для регулирования уровня мощности реактора.

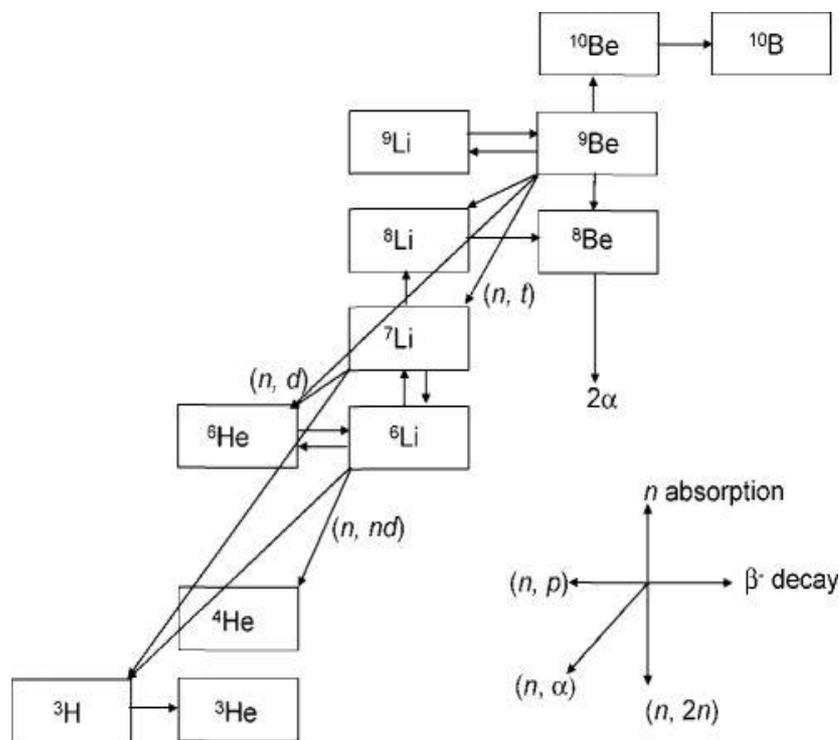


Рисунок 4.1 – Схема наработки ^{10}Be в реакторе.

Проводились только отдельные качественные оценки количества наработанного активированного бериллия, требующего захоронения, поскольку деталей конструкций многих реакторов, в которых используется бериллий, в широком доступе нет, а частота замены бериллийсодержащих деталей зависит от индивидуальной истории эксплуатации каждого отдельного реактора. Судя по данным [74], можно предположить, что на момент 2010 г. только в научных реакторах мировой запас облученного бериллия составлял —15 кт и продолжает увеличиваться на ~600 кг/год. Для остальных типов реакторов эти данные отсутствуют.

Как и любой используемый в атомной энергетике материал, бериллий содержит определенные примеси, причем некоторые распространенные сплавы бериллия содержат примеси урана. Примеси в бериллии существенно не влияют ни на

механические свойства металла, ни на процессы рассеяния, размножения и термализации нейтронов в реакторе. Тем не менее, ввиду интенсивных нейтронных полей в активной зоне реактора наличие примесей представляет собой серьезную проблему. Мало того, что облученный бериллий становится радиоактивным после длительной эксплуатации, так еще и сами примеси усложняют последующую утилизацию [74]. Из примеси азота образуется долгоживущий чистый β -излучатель ^{14}C с периодом полураспада $T_{1/2}=5,7\times 10^3$ лет, а из примеси ниобия нарабатывается ^{94}Nb с периодом полураспада $T_{1/2}=2\times 10^4$, который кроме β -частиц испускает γ -излучение с энергией 0,7 и 0,9 МэВ. Активация примесей урана ответственна за присутствие в облученном бериллии долгоживущих трансурановых нуклидов, в том числе ^{238}Pu , ^{241}Am , ^{137}Cs и других продуктов деления, а для подобных долгоживущих радионуклидов существуют повышенные требования к его переработке и захоронению [57,59,77,79]. Присутствующее в бериллии примесное золото после активации превращается в токсичную ртуть, что создает дополнительные сложности при его утилизации.

Так как во многих бериллийсодержащих конструкционных материалах реакторов было обнаружено, что концентрация α -излучающих изотопов с атомным номером более 92 и периодом полураспада более 20 лет превышала концентрацию 100 нКи/г, то сейчас почти весь облученный бериллий по классификации отходов относится к трансурановым отходам несмотря на то, что он гораздо менее радиоактивен, чем отработанное ядерное топливо [74].

^{10}Be является чистым β -излучателем с испусканием только электронов с граничной энергией 555 кэВ [75], поэтому в основе традиционных методов обнаружения и измерения его концентрации лежат методически сложные и дорогостоящие радиохимические процедуры выделения ^{10}Be . Поскольку при демонтаже конструктивных элементов реактора для последующей утилизации и захоронения, персонал, в основном подвергается воздействию переносимых по воздуху частиц, образующихся при разделении/резке конструкций, в том числе и бериллийсодержащих,

поэтому необходим тщательный оперативный контроль за его содержанием в отходах, конструкционных материалах и помещениях атомных станций.

Ввиду высокой токсичности бериллия, основными методами его определения являются атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES), атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией в графитовой кювете (GFAAS) и флуориметрический метод (Табл. 4.1). В Российской Федерации существуют методические указания по химическому анализу бериллия [329,330], которые содержат указания на использование флуориметрических методов определения бериллия, атомно-абсорбционной спектрофотометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии.

Таблица 4.1 – Пределы обнаружения методов анализа содержания бериллия в образцах

Метод	Предел обнаружения (мкг/образец)
Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES)	0,009
Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS)	0,001
Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией в графитовой кювете (GFAAS)	0,005
Атомная флуоресценция	<0,002

Аналитические методы требуют подготовку образцов путем кислотного разложения с участием одной или нескольких кислот в сочетании с нагреванием. Для этого используются самые разные протоколы расщепления, что затрудняет сравнение аналитических результатов в разных лабораториях, даже если используется один и тот же прибор. Поэтому было опубликовано несколько стандартизированных процедур, описывающих способы растворения бериллия [331], но межлабораторных данных по эффективности извлечения бериллия из огнеупорных материалов с помощью указанных методов пока не получены.

Образцы перед инструментальным анализом разлагаются с использованием комбинаций соляной, фтористоводородной, азотной и/или серной кислоты и перекиси водорода при повышенной температуре, для перевода оксида бериллия

или металлического бериллия в водорастворимое состояние [332]. Широко рекомендуются методы разложения на горячей плите или в микроволновой печи, но ультразвуковая экстракция является вариантом, который можно использовать с разложением плавиковой кислотой. В методе флуоресценции используется водная 1% экстракция бифторида аммония [333,334].

Для концентрирования бериллия ранее использовались несколько методов, включая соосаждение и ионный обмен [335]. В последние годы было показано, что экстракционная хроматография является быстрым и надежным методом выделения и концентрирования ряда радионуклидов и ионов металлов из широкого спектра матриц [336]. Из нескольких экстракционных хроматографических материалов наиболее благоприятные характеристики для выделения бериллия обнаружил материал под названием Dіrex, содержащий жидкий экстрагент дифосфоновой кислоты, сорбированный на шариках акрилового эфира [336–338]. Полную характеристику смолы Dіrex Resin для выделения бериллия можно найти в отдельной публикации [339].

В настоящее время в мировой практике наиболее распространенным аналитическим методом определения бериллия является атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой [340]. После проведенных процедур выделения бериллий определяют по линиям 313,107 и 313,034 нм в атомно-эмиссионном спектре бериллия. Хотя этот метод является одним из самых высокочувствительных методов обнаружения бериллия, целый ряд элементов может вызывать значительные спектральные помехи (V, Ti, Al, Cu, Fe Mn, Mo, Nb, Ni, Ti, V, Fe, Ti).

Метод атомной флуоресценции базируется на реакции бериллия с флуоресцентным индикатором морином, в результате которой образуются флуоресцирующие при 465 нм соединения. Определению бериллия мешают ионы, образующие нерастворимые гидроксиды в щелочной среде. Тем не менее результаты межлабораторной валидации показали, что этот метод имеет чувствительность, сопоставимую с ICP-AES, и в отличие от последнего менее подвержен интерференционным эффектам [333,334].

Также в отдельных работах для определения бериллия в воздухе рекомендуется спектрографический метод, с пределами обнаружения 0,0005-0,008 мкг/м³ и точностью ~25%. Существуют и колориметрические методы, основанные на реакции Be^{2+} с фосфопазо Р с чувствительностью 0,1 мкг на образец [332,341,342]. Однако, кроме того, что все эти методы отличаются сложными радиохимическими манипуляциями, основная проблема состоит в том, что в активной зоне реактора ^{10}Be образуется в реакции $^{10}\text{Be}(n,\gamma)^9\text{Be}$, и выделить этот радиоизотоп из матрицы стабильного изотопа ^9Be для определения его активности в конструкционных материалах крайне затруднительно. Можно подытожить, что разработка методов, позволяющих обойти сложные радиохимические процедуры, особенно учитывая огромный объем РАО на АЭС является актуальной задачей.

4.1.2. Измерение содержания долгоживущих радиоизотопов никеля, циркония и молибдена в металлических конструкционных материалах реакторов и РАО АЭС

Никель нашел широкое применение в жаропрочных нержавеющей сталях и сплавах, используемых в конструкционных материалах атомных электростанций. Среднее содержание никеля в, используемых в атомной промышленности, сплавах составляет примерно 8-10% (в нержавеющей стали), однако в некоторых случаях может достигать и 50-75 % (в аустенитных никель-хромовых жаропрочных сплавах). В качестве примеси (тысячные доли процента) никель присутствует в циркониевых сплавах и в реакторном топливе. С учетом суммарного веса конструкционных материалов реактора, общая масса никеля может достигать величины в десятки тонн [63–66].

Природный никель состоит из пяти изотопов: ^{58}Ni (68,3%), ^{60}Ni (26,1 %), ^{61}Ni (1,1%), ^{62}Ni (3,6%), ^{64}Ni (0,9%). При штатной эксплуатации реактора в стальных конструкционных материалах из природного никеля нарабатываются долгоживущие радиоизотопы ^{59}Ni ($T_{1/2} = 7.6 \times 10^4$ лет) и ^{63}Ni ($T_{1/2} = 10^2$ лет) [58,343,344]. ^{63}Ni является чистым β -излучателем с максимальной энергией электронов 67 кэВ, в то

время как ^{59}Ni распадается путем электронного захвата с испусканием характеристического рентгеновского излучения очень низкой энергии 6,9 кэВ, что делает определение их активности в конструкционных материалах АЭС современными методами неразрушающего анализа весьма затруднительным, а радиохимическими – ввиду огромной массы конструкционных материалов и РАО АЭС – крайне дорогостоящими и длительными по времени [343].

Методы выделения, изготовления счетных образцов и измерения долгоживущих радионуклидов никеля аналогичны обычным аналитическим процедурам и используют те же принципы и подходы, описанные в Главах 2-3. Ввиду того, что ^{63}Ni является чистым β -излучателем, а ^{59}Ni испускает низкоэнергетическое рентгеновское излучение измерение активности приготовленного счетного образца радиометрическим способом проводят как с использованием β -счетчиков/жидких сцинтилляционных спектрометров для измерения β -излучения [345], так и с использованием полупроводниковых спектрометров энергии рентгеновского излучения.

Для радиохимического выделения изотопов никеля, как и при извлечении изотопов плутония и стронция, используют процедуры соосаждения, ионнообменной или экстракционной хроматографии, или комбинации этих методов [346].

Методы, используемые для химического выделения, включают соосаждение, жидкостную экстракцию, ионный обмен и экстракционную хроматографию. В некоторых случаях сочетают два или более из этих методов. Точно так же, как и для изотопов плутония и стронция, в образец добавляют трассер, чтобы учесть неизбежную потерю образца во время разделения.

Проведенные анализы активности РАО АЭС и облученных конструкционных материалах определяют помимо ^{59}Ni и ^{63}Ni другие продукты деления и активации, типичные для ядерных отходов, включая α -излучатели [347,348].

Поэтому для определения активности радионуклидов никеля используют чувствительный метод последовательного анализа радионуклидов в пробах радиоактивных отходов, аналитический протокол которого детально изложен в работе [347]. Авторами разработанного метода радионуклиды ^{242}Pu , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am ,

^{235}U и ^{238}U определялись методом α -спектрометрии, тогда как ^{241}Pu , ^{90}Sr , ^{55}Fe и ^{63}Ni с помощью жидкого сцинтилляционного спектрометра, а ^{59}Ni – методом низкоэнергетической γ -спектрометрии. В качестве трассеров авторы использовали ^{242}Pu , ^{238}Pu , ^{243}Am и ^{232}U , а в качестве носителей – Sr (2 мг/мл), Fe (3 мг/мл) и Ni (2 мг/мл).

Радиохимическая процедура описанного метода состояла из трех стадий, выполняемых с помощью анионообменной хроматографии, методов соосаждения и экстракционной хроматографии с использованием смол TRU, Sr Resin и Ni Resin. На первом этапе производилось выделение ^{242}Pu , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Pu из матрицы методом ионообменной хроматографии на анионообменной колонке. Процесс разделения был основан на образовании анионных комплексов Pu(IV) с $-\text{NO}_3$ или $-\text{Cl}$ в высококонцентрированных кислотах HNO_3 или HCl [346]. На последующей стадии процесса полученный элюат использовался для соосаждения америция и стронция с щавелевой кислотой, тем самым отделяя их от присутствовавших в фильтрате урана и никеля. После отделения америция с помощью TRU-resin и стронция с помощью Sr-resin, никель выделялся путем соосаждения от железа и урана. Уран и железо разделялись ионообменной хроматографией с использованием анионообменной колонки, а никель был выделен с помощью экстракционно-хроматографической колонки и смолы Ni Resin.

Авторы [346,349] разработали метод аналитического определения ^{63}Ni и ^{55}Fe в образцах РАО АЭС. Для отделения ^{63}Ni и ^{55}Fe от матрицы образца и друг от друга предлагается использовать осаждение гидроксидом и NH_4OH . Выделенный ^{63}Ni очищается с помощью экстракционной хроматографии. Предложенный способ оказался перспективным для железа (99,9%), но для никеля качество очистки оказалось недостаточным (22%). В работе [350] представлен метод последовательного разделения для определения ^{55}Fe , $^{59,63}\text{Ni}$, ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{94}Nb в различных образцах РАО АЭС. Для разделения радионуклидов были использованы ионообменная и экстракционная хроматография. Однако выделение никеля на колонке с катионообменной смолой было недостаточно селективным, поэтому дальнейшую очистку никеля проводили путем осаждения диметилглиоксимом.

Цирконий широко используется в различных сферах промышленности, но особенно важно его значение в атомной энергетике, благодаря своим свойствам – высокой температуре плавления, малому сечению захвата тепловых нейтронов, химической инертностью, высокой коррозионной стойкостью к воде и пару. Поэтому сплавы циркония используются в качестве оболочек тепловыделяющих элементов большинства реакторов. Природная смесь изотопов циркония содержит пять стабильных изотопов ^{90}Zr (51,46%), ^{91}Zr (11,23%), ^{92}Zr (17,11%), ^{94}Zr (17,4%), ^{96}Zr (2,8%).

Наибольшую радиологическую опасность при активации сплавов циркония представляет собой ^{93}Zr ($T_{1/2}=1,6\times 10^6$ лет). Это один из радионуклидов, которые образуются на АЭС в результате двух процессов: деления ядерного топлива (с выходом около 6,3% из ^{235}U) и активации нейтронами стабильного ^{92}Zr в конструктивных компонентах топливных оболочек, в которых используется сплав циркония с оловом Zircaloy. Поэтому предсказывать его концентрацию в отходах АЭС очень сложно. Вследствие длительного периода полураспада через 1000 лет его вклад в общую активность продуктов деления в отходах АЭС оказывается вторым после ^{99}Tc [67].

^{93}Zr является чистым β -излучателем ($E_{\max}=60$ кэВ [75]) и может быть обнаружен по β -излучению методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС/LSC) или непосредственно методом масс-спектрометрии (в настоящее время исключительно методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, ICP-MS). При измерении методом ЖСС необходимо полное отделение от β -излучающих и рентген-излучающих радионуклидов (а именно, ^3H , ^{14}C , ^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{65}Zn , ^{90}Sr , ^{90}Y , $^{93\text{m}}\text{Nb}$, ^{94}Nb , ^{93}Mo , ^{133}Ba , ^{137}Cs , ^{152}Eu , ^{239}Np , ^{241}Pu и др.) [67]. Для приготовления образцов ^{93}Zr для измерений методом ЖСС используют методы жидкостно-жидкостной экстракции, ионного обмена или экстракционной хроматографии.

Типичным хелатирующим агентом, используемым в процедурах жидкостно-жидкостной экстракции, является 1-(2-Теноил)-3,3,3 - трифторацетон (ТА или НТА). Метод, описанный Ременком [68], основан на экстракции из 2MHNNO_3 с

использованием 0,5 МТА и рекстракции циркония с помощью 2 М HF. При использовании этого метода восстановление циркония достигло 80 %, а коэффициент разделения ^{94}Nb превысил 99,987 %. Другим возможным реагентом для жидкостно-жидкостной экстракции циркония является альфа-бензоиноксим. Эти методы иногда сочетаются со стадиями предварительного концентрирования, такими как образование преципитатов BaZrF_6 или $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Дуланска и др. [351] использовали комбинацию ионообменных колонок для разделения циркония. Образец загружали на катионообменник в 0,5 М HF и промывали колонку 0,5 М HF. Элюат загружали на анионообменную смолу и промывали 0,5 М HF. Цирконий элюировали 11,3 М HCl/0,0575 М HF, было достигнуто извлечение более 76,7% и «не наблюдалось загрязнения от ^{94}Nb ». Что касается экстракционных хроматографических материалов, то цирконий имеет сродство к производным фосфорной кислоты, таким как бис(2-этилгексил) гидрогенфосфат (HDEHP), оксиды фосфина (например, триоктилфосфин оксид, TPO) и трибутилфосфат (TBP).

Бомбард [352] объединил жидкостно-жидкостную экстракцию с разделением на колонке TEVA (экстракционная хроматографическая смола, содержащая триоктилметил аммоний хлорид, производства TrisKem International). Колонка кондиционировалась 8 М LiNO_3 /0,01 М HNO_3 , загрузочным раствором служил 9 М HCl. Фракция циркония (которая элюировалась H_2O) была загрязнена 0,17% Nb и 0,094% Mo.

Оливейра и др. [353] протестировали процедуру, сочетающую ионообменную хроматографию на смоле Dowex, жидкостно-жидкостную экстракцию с использованием ТА и экстракционную хроматографию на смоле TRU. Образец загружали на ионообменную колонку Dowex в 9 М HNO_3 , колонку промывали 9 М HNO_3 , затем проводили жидкостно-жидкостную экстракцию. Раствор загрузки колонки TRU представлял собой 4 М HCl, а колонка промывалась 2 М HCl. В результате всей процедуры было получено ~68% извлечения циркония и - 99% фактора разделения ниобия. Вместо TRU также была протестирована TEVA (по методу

Бомбарда [352]), и были получены аналогичные результаты (- 65% восстановления циркония и - 99% фактора разделения ниобия).

При измерении содержания ^{93}Zr методом ICP-MS на результаты влияют изобарные помехи от ^{93}Nb , $^{93\text{m}}\text{Nb}$ и ^{93}Mo и присутствие других атомов циркония (^{92}Zr) [67]. Среди них критическими являются изобарные помехи, связанные с ^{93}Nb , поскольку ниобий всегда присутствует в отходах АЭС как компонент цирконий-ниобиевых сплавов, а ^{93}Nb – его единственный природный изотоп.

Молибден является одним из важнейших промышленных металлов. Из характерных свойств молибдена следует отметить его высокую коррозионную стойкость в расплавах и парах щелочных металлов (натрия, лития, цезия), относительно малое растворение в минеральных кислотах, высокую стойкость против атмосферной коррозии. Оптимальное сочетание физико-механических и коррозионных свойств делает этот металл одним из важных компонентов жаропрочных конструкционных материалов и технологического оборудования реакторов. Природный молибден состоит из семи стабильных изотопов: ^{92}Mo (15,86%), ^{94}Mo (9,12 %), ^{95}Mo (15,70), ^{96}Mo (16,50 %), ^{97}Mo (9,45 %), ^{98}Mo (23,75) и ^{100}Mo (9,62 %).

^{93}Mo ($T_{1/2}=4\times 10^3$ лет) образуется в металлических конструкционных материалах ядерных реакторов в результате активации нейтронами стабильного ^{92}Mo . ^{93}Mo распадается путем электронного захвата и не испускает γ -лучей, которые можно было бы легко измерить с помощью γ -спектрометрии. В основном его активность обнаруживается с помощью рентгеновской спектрометрии по рентгеновским лучам с энергией 16,521 кэВ, 16,615 кэВ, 18,607 кэВ и 18,623 кэВ (это линии $K_{\alpha 2}$, $K_{\alpha 1}$, $K_{\beta 3}$ и $K_{\beta 1}$ продукта распада ниобия, соответственно) [75]. Поскольку $^{93\text{m}}\text{Nb}$ образуется не только при распаде ^{93}Mo , но и при β -распаде ^{93}Zr , для определения активности ^{93}Mo по рентгеновскому излучению необходимо отделить молибден от циркония и ниобия. Кроме того, энергия рентгеновского излучения ^{93}Mo достаточно мала и легко поглощается матрицей образца, поэтому необходимо химическое выделение молибдена из элементов матрицы и подготовка тонкослойного источника [68,69]. В отдельных исследованиях сообщалось, что соотношение Mo/Nb

во фракции молибдена, выделенной из сплава «циркалой» из ядерного реактора, составляет 100-1000.

И молибден, и ниобий легко образуют анионные виды, которые обычно одинаково ведут себя в анионообменной хроматографии и не удерживаются на катионообменной смоле [354]. Коэффициенты их распределения на анионообменной смоле существенно различаются только в среде 40% HF из-за их различного поведения при образовании анионов с фтором. Однако было отмечено, что извлечение молибдена неудовлетворительно при использовании метода, основанного на этой особенности. Шимада сообщил о двух способах отделения молибдена от ниобия с использованием смолы на основе четырехвалентного актинида (TEVA) [69,355,356]. Основным недостатком этого подхода является плохая очистка фракции молибдена от ниобия.

Бомбард [352] отделил ниобий от молибдена в 4 М NH₃-H₂O среде. Хотя наблюдались некоторые (10 %) потери молибдена, разделение было относительно успешным, так как коэффициент очистки для ниобия составил $1,98 \times 10^4$ после двух циклов осаждения-фильтрации-сепарации.

Тем не менее ни один из существующих радиохимических способов не позволяет очистить молибден от изотопов ниобия и циркония для достоверных измерений его активности в металлических конструкционных материалах и оборудования реакторов.

Благодаря испусканию оже-электронов ⁹³Mo также может быть измерен методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии. Основными преимуществами ЖСС перед рентгеновской спектрометрией для определения активности ⁹³Mo является более высокая эффективность обнаружения и отсутствие самопоглощения. Тем не менее, измерение ⁹³Mo с помощью ЖСС является малораспространенным [69].

4.1.3. Методы определения активности ^{41}Ca и ^{36}Cl в бетонах биологической защиты реакторов, конструкционных материалах и РАО АЭС

Одним из основных источников радиоактивных отходов (РАО) при демонтаже реакторной установки является радиационно-тепловая (биологическая) защита, выполненная из жаростойких бетонов. По некоторым оценкам объем активированных бетонов, может составлять десятки тысяч кубических метров и составлять порядка 60% от общего количества РАО [70,71,357]. Особую озабоченность не только большой объем облученных бетонных отходов, но и присутствие в них долгоживущих радионуклидов. Долгоживущая наведенная активность бетона биологической защиты через несколько лет после останковки реактора определяется, в первую очередь, следующими радиоизотопами: ^3H , ^{14}C , ^{41}Ca , ^{55}Fe , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{133}Ba , $^{152,154}\text{Eu}$, а также трансурановыми нуклидами [58,344,358]. Если γ -излучатели, такие как ^{60}Co , ^{133}Ba , ^{152}Eu и ^{154}Eu , могут быть легко определены методами прикладной γ -спектрометрии, то прямое определение содержания радионуклидов, распадающихся без испускания γ -квантов, достаточно затруднено. Поэтому точные измерения этих радионуклидов необходимы для инвентаризации радионуклидов в облученных бетонах и выбора стратегии дальнейшего с ними обращения. Кроме того, если окажется, что активность отдельных бетонных конструкций составляет менее 0,4 Бк/г [71], его можно рассматривать уже как «обычные» отходы, повторно использовать и минимизировать расходы на захоронение радиоактивных отходов.

Специальные радиационно-защитные бетоны, кроме крупной и мелкой фракции, а также цемента содержат широкий диапазон концентраций кальция, магния, бария, железа, кобальта и европия [359]. Природный кальций состоит из смеси шести изотопов: ^{40}Ca (96,97%), ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{46}Ca и ^{48}Ca . ^{41}Ca образуется в бетонах биологической защиты в результате (n, γ)-реакции из ^{40}Ca и распадается до ^{41}K путём электронного захвата с испусканием характеристического рентгеновского излучения низкой энергии (~ 3.3 кэВ) [75]. Благодаря длительному периоду полураспада, высокой экологической подвижности и биодоступности радиоизотопу ^{41}Ca уделяется особое внимание при декларировании и захоронении низко- и среднеак-

тивных отходов, образующихся при выводе из эксплуатации атомных электростанций [72]. В настоящее время для определения его содержания в образцах используют, в основном, радиохимические методы, методы жидкостной сцинтилляционной спектрометрии и метод корреляционных коэффициентов.

Радиохимический подход требует длительной и трудоёмкой предварительной подготовки образца, включающей пошаговое отделение посторонних радиоизотопов. В последние годы для разделения радионуклидов широко используется экстракционная хроматография. Однако выделение ^{41}Ca с помощью экстракционной хроматографии достаточно затруднено, поскольку для этого требуется многократное осаждение. Радиохимическое отделение ^{41}Ca состоит из нескольких этапов. Предварительная обработка образца облученного бетона может осуществляться различными способами: щелочное плавление, кислотное выщелачивание или микроволновое разложение. Затем, ^{55}Fe , ^{63}Ni , ^{60}Co и ^{152}Eu , также образовавшиеся в результате (n, γ)-реакций в бетоне биологической защиты, отделяются путём двойного осаждения в растворе NaOH . Для удаления остатков никеля и кобальта проводится осаждение карбонатов раствором NH_4OH . Похожие по химическим свойствам на кальций, химические элементы барий и стронций удаляются в растворе NaOH после трёхкратного осаждения. Количество циклов осадений зависит от содержания активности ^{41}Ca в образце облученного бетона. Чувствительность радиохимического метода определения активности ^{41}Ca в образцах облученного бетона биологической защиты реактора составляет ~ 0.02 Бк/г [70].

При проведении измерений методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (LSC) из-за плохого энергетического разрешения LSC-спектров, необходимым этапом является сложная пробоподготовка образцов и отделение ^{41}Ca от основных компонентов пробы и, прежде всего, от мешающих радионуклидов, испускающих низкоэнергетическое излучение, таких как ^3H , ^{55}Fe , ^{63}Ni и др. Чувствительность метода жидкостной сцинтилляционной спектрометрии для ^{41}Ca составляет ~ 8 Бк/г [360,361].

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) наиболее широко используется для определения элементов в следовых концентрациях и долгоживущих радионуклидов [362]. Однако ICP-MS не подходит для анализа ^{41}Ca из-за наличия хвостовых помех от ^{40}Ca , ^{40}Ar и других нуклидов, а также помех от изобарного эффекта ^{41}K [361]. Тем не менее возможно определение ^{41}Ca с помощью ускорительной масс-спектрометрии (AMS) и масс-спектрометрии с резонансной ионизацией RIMS. AMS – наиболее чувствительный масс-спектрометрический метод, способный обеспечить изотопное отношение для $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ в пределах 10^{-12} – 10^{-15} [72,363,364]. RIMS менее чувствителен и способен измерять $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ в диапазоне от 10^{-10} – 10^{-11} [305,365]. Тем не менее, вышеперечисленные методы не подходят для рутинных измерений ^{41}Ca в отходах АЭС, выводимых из эксплуатации, из-за труднодоступности аппаратуры и высоких операционных затрат на проведение анализа сотен тонн облученных бетонов биологической защиты реактора.

^{36}Cl наряду с рядом других радионуклидов, считается имеющим «значительное радиологическое значение» [73,366–369]. Большее количество ^{36}Cl образуется в ядерных реакторах в результате реакции нейтронного захвата $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ из-за присутствия примесей естественного хлора в топливных элементах, воде системы охлаждения и строительных материалах, таких как сталь и бетон. Более того, графит, используемый в качестве материала для замедлителей нейтронов, может обрабатываться газообразным хлором при высоких температурах для удаления примесей бора [73]. Высокая активность ^{36}Cl была также обнаружена в ионообменных смолах, которые концентрируют ^{36}Cl из реакторной воды.

^{36}Cl также может образовываться в двух других ядерных реакциях – $^{39}\text{K}(n, \alpha)^{36}\text{Cl}$ и $^{34}\text{S}(n, \gamma)^{35}\text{S} \rightarrow ^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$, но низкое сечение первой реакции и низкое изотопное содержание ^{34}S свидетельствуют о том, что для большинства реакторных материалов доминирует реакция $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$. Хотя содержание примеси ^{35}Cl в бетоне незначительное, большое сечение нейтрон-захватной реакции (43 бн) и объемы материала (тонны) приводят к тому, что продукт этой ядерной реакции вносит важный вклад в радионуклидный состав облученного бетона.

^{36}Cl распадается путем испускания β -частиц ($E_{\text{гр}} = 708,6$ кэВ, 98,1%) и электронным захватом (1,9%). Поэтому, как и для других чистых β -излучателей для его обнаружения используют β -счетчики, жидкостную сцинтилляционную спектрометрию и ускорительную масс-спектрометрию с предварительным радиохимическим выделением ^{36}Cl из матрицы образца. Ядерные отходы содержат множество различных радионуклидов, некоторые из которых очень активны в первые несколько лет после прекращения работы реактора. Поэтому для определения ^{36}Cl методом ЖСС требуется способ химического выделения с высоким коэффициентом очистки. Ранее сообщалось о многих процедурах химического разделения для определения ^{36}Cl . Большинство из них основаны на улетучивании хлора при высоких температурах, последующем осаждении AgCl и растворении осадка аммонием [70,71,370–374].

В работе [71] сообщается о разработке методов измерения ^{36}Cl и ^{129}I в бетонах реакторной защиты. ^{36}Cl и ^{129}I извлекались в виде солей серебра после частичного выщелачивания образца с помощью NaOH , а галогениды выделялись в виде галогенов при последовательном окислении HNO_3 и KMnO_4 . На подготовку пробы для жидкой сцинтилляционной спектрометрии потребовалось около 7 ч, а извлечение составило $>70\%$. При определении ^{36}Cl в почве хлор был извлечен в виде осадка AgCl после сплавления образца со щелочью. Подготовка образца для жидкой сцинтилляционной спектрометрии заняла более 1 дня. Описанные методы экстракции утомительны и требуют много времени, и, по-видимому, не подходят для рутинного анализа образцов бетона.

Аналитические методы определения ^{36}Cl применялись в основном к ионообменным смолам, концентратам испарителей, бетону и воде из системы охлаждения ядерных реакторов. Было описано несколько методов определения ^{36}Cl в графите, но воспроизвести их для получения надежных результатов не удалось. Не существует надежных методов определения ^{36}Cl в стали, алюминии, свинце и тяжелом бетоне. Графит трудно растворить, поскольку он устойчив к концентрированным кислотам и основаниям даже при высоких температурах. [70,71,370–374]

В заключении можно отметить, что подобные методы прямых измерений (радиохимические и масс-спектрометрические), как правило, затруднительно и нецелесообразно использовать для характеристики большого количества облученных конструкционных материалов или для разнообразных по физико-химическим формам и радионуклидному составу радиоактивных отходов АЭС.

4.1.4. Метод корреляционных коэффициентов

Альтернативная методология оценки активности радионуклидов, распадающихся без испускания γ -излучения, была предложена МАГАТЭ [375]. Она предполагает исследовать взаимосвязь между образованием некоторых ключевых γ -излучающих радионуклидов, таких как ^{60}Co (продукт активации конструкционных материалов) и ^{137}Cs (продукт деления ядерного топлива), и целевыми радионуклидами (β - и рентгеновские излучатели), для оценки их концентрации в образцах. Метод корреляционных коэффициентов (Scaling Factor Method, SF) является широко используемым подходом для оценки подобных нуклидов [376]. Этот метод основан на построении корреляции между «легко-измеряемыми» радионуклидами («Easy-to-Measure», EM) и радионуклидами, которые невозможно измерить методами регистрации γ -излучения («Difficult-to-Measure», DM). К DM радионуклидам, в первую очередь, относятся α - и β -излучатели. Активность DM радионуклидов в отходах оценивается следующим образом – сначала проводятся измерения γ -излучения EM радионуклидов, затем полученные данные о содержании ключевого радионуклида умножаются на соответствующие корреляционные коэффициенты (SF), рассчитанные на основе данных, полученных при предварительном отборе образцов с последующим радиохимическим анализом.

Международный стандарт ISO 21238:2007 [377] содержит рекомендации по общей методологии эмпирического определения корреляционных коэффициентов для оценки радиоактивности целевых радионуклидов DM в низко- и средне-активных РАО (НСаО).

При анализе факторов, влияющих на соотношения активностей целевых и ключевых радионуклидов, используют данные либо радиохимического анализа,

полученные при изучении радиоактивных отходов и облученных конструкционных материалов каждой конкретной реакторной установки, либо расчеты с использованием программных кодов Geant4/MCNP или комбинацию обоих методов. Обязательными факторами, влияющие на выбор пар ключевых и целевых радионуклидов (EM и DM) являются:

- сходство в механизмах наработки;
- сходство в транспортном (миграционном) поведении внутри систем станции.

Расчеты в рамках этого метода основываются на учете процессов активации [375,378], а относительную активность образующихся при активации одного радионуклида относительно второго, оценивают по формуле:

$$A_2 = \frac{\sigma_2 \lambda_2 M_2}{\sigma_1 \lambda_1 M_1} A_1 \quad (4.1)$$

где: λ – постоянная радиоактивного распада соответствующего радионуклида (с^{-1}); M – количество молей исходного стабильного изотопа в активной зоне; σ – сечение захвата тепловых нейтронов для соответствующего исходного стабильного изотопа (бн).

Важно отметить, что приведенное выражение основано исключительно на образовании активационного нуклида в результате захвата нейтронов и не учитывает процессы переноса, осаждения и ионного обмена. Именно поэтому для этого метода важен выбор подходящих корреляционных пар. Если это условие соблюдается, расчеты дает оценки, разумно согласующиеся с значениями, измеренными радиохимическими методами. На Рисунке 4.2 показаны этапы определения активности целевого радионуклида этим способом [377].

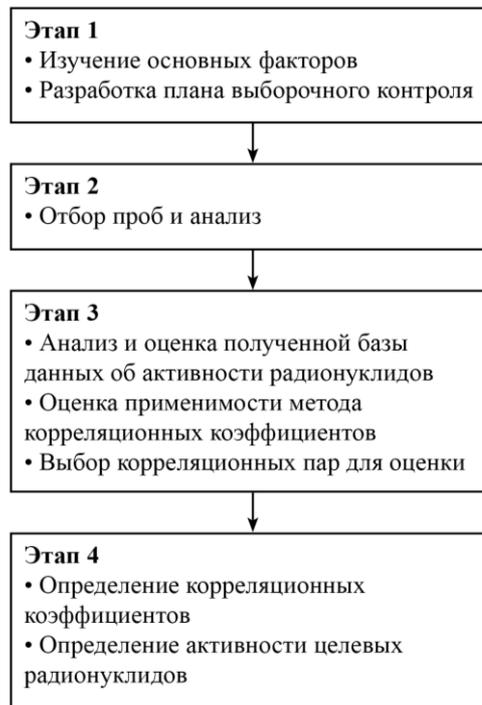


Рисунок 4.2 – Реализация метода корреляционных коэффициентов [377].

На первом этапе, необходимо исследовать особенности реактора: его тип, состав конструкционных материалов, график загрузок и остановок реактора, данные о мониторинговании потоков нейтронов за время эксплуатации, радионуклидный состав эксплуатационных РАО станции, радионуклидный состав теплоносителя и др. На этом этапе кроме характеристик реактора изучаются и другие факторы, такие как пути транспорта (миграции) радионуклидов, влияющие на соотношение между целевыми и ключевыми радионуклидами, оцениваются связи между возможными корреляционными парами, разрабатывается план отбора образцов, включающий помещения атомной электростанции, пути транспортировки (миграции) радионуклидов и анализируется диапазон активностей облученных конструкционных материалов и РАО АЭС.

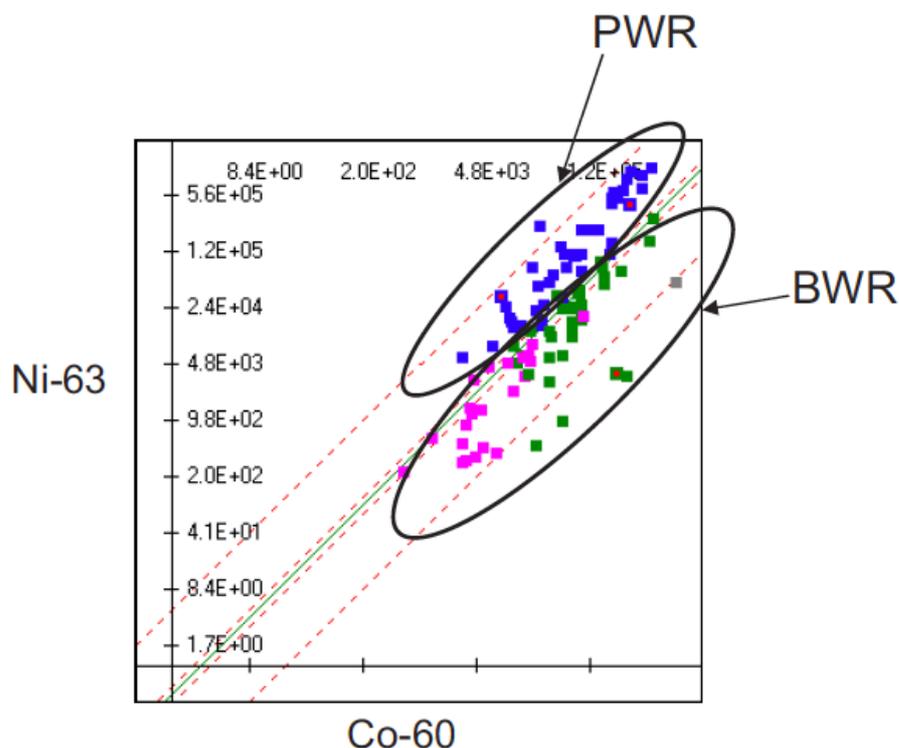


Рисунок 4.3 – Разница в корреляционных коэффициентах $^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$ для различных конструкций реакторов (*PWR – pressurized water reactor, водо-водяной реактор с водой под давлением; BWR – boiling water reactor, кипящий водо-водяной реактор*) [375].

На втором этапе осуществляется соответствующий отбор образцов в соответствии с планом отбора проб, разработанным в ходе исследований. Отбираются фрагменты конструкционных материалов, соскобы с оборудования, аликвоты жидкостей – всех типов радиоактивных отходов (репрезентативные пробы), и посредством радиохимического анализа собирается база данных об активности содержащихся радионуклидов для последующего анализа.

На третьем этапе, используя данные радионуклидного анализа, изучают корреляцию между целевыми радионуклидами и ключевыми радионуклидами с помощью логарифмических диаграмм рассеяния (см. Рис. 4.4). Группы корреляционных пар изучаются с учетом критических факторов, изученных на этапе 1. Применимость этого метода для конкретной пары определяется на основании того, существует ли наблюдаемая корреляция между концентрациями целевых нуклидов и выбранными ключевыми нуклидами.

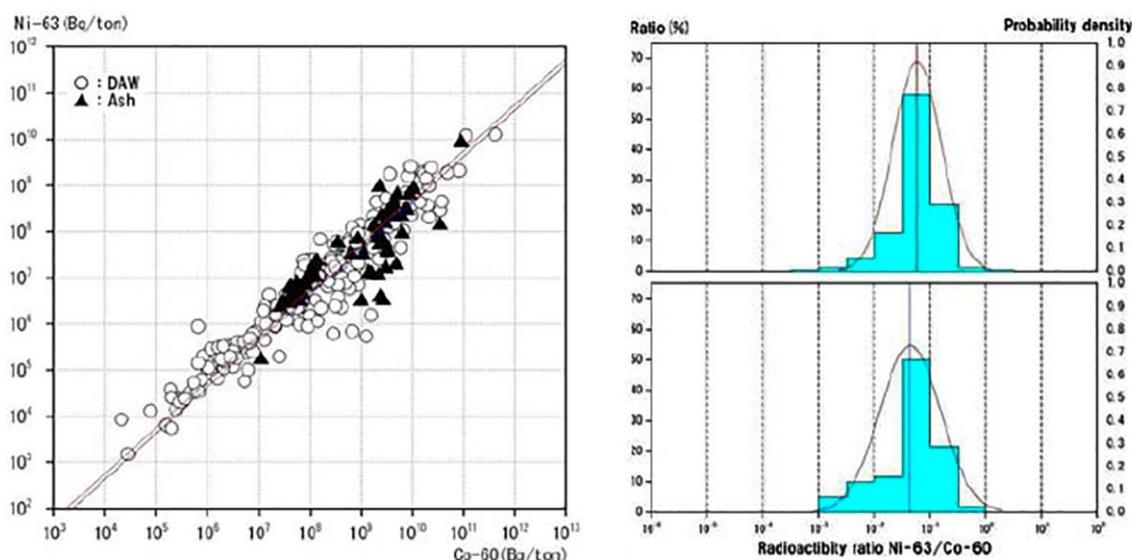


Рисунок 4.4 – Сравнение концентраций $^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$ в сухих РАО и золе японского реактора ВВЭР (слева – диаграмма рассеяния; справа – диаграмма распределения) [375].

Поскольку основная предпосылка состоит в том, что данные имеют логарифмически нормальное распределение и наиболее подходящим будет среднее геометрическое или среднее логарифмическое значение, то если на диаграммах рассеяния нет визуально очевидной корреляции, данные следует разделить по типам отходов (месту отбора и др. факторам) и изучить более подробно. В этом случае может оказаться необходимым вычислить репрезентативное среднее значение корреляционного фактора для каждого типа отходов. На простое среднее арифметическое или среднее значение сильно влияют максимальные значения активности и из-за этого оно может быть чрезмерно консервативным [378].

Корреляционные коэффициенты могут определяться, например, из среднего логарифмического отношения целевого радионуклида к ключевому, из регрессионного анализа парных данных или из других методов расчета. Это приводит к получению набора конкретных корреляционных коэффициентов радионуклидов для различных категорий отходов или типов отходов реактора.

Далее активность ключевых нуклидов в каждой группе отходов, подлежащих анализу, определяются с помощью γ -спектрометрии, а затем активность целевых

радионуклидов рассчитываются на основе полученного набора корреляционных коэффициентов для каждого типа отходов.

С практической точки зрения, существует ограниченное число относительно долгоживущих ключевых γ -излучающих радионуклидов (см. Табл. 1.1). К ним относятся ^{60}Co , ^{94}Nb (продукты активации конструкционных материалов), ^{137}Cs , ^{144}Ce и ^{125}Sb (продукты деления ядерного топлива). Поиск логической связи между содержанием ДМ радионуклидов и перечисленными ключевыми радионуклидами возможен лишь в той степени, в какой аналогичны механизмы их образования и физико-химические характеристики. Однако для большинства ДМ радионуклидов методология корреляционных коэффициентов сводится к чисто эмпирическим соотношениям, применимых только для определенного помещения/конструкционного материала конкретного реактора.

4.2. Новый фотоактивационный метод определения активности долгоживущих радиоизотопов, распадающихся без испускания γ -квантов в конструкционных материалах и РАО АЭС по активности ^{60}Co

4.2.1. *Общее описание метода*

Определять активность радиоизотопов, распадающихся без испускания γ -квантов в облученных конструкционных материалах и РАО атомных станций предлагается относительно активности долгоживущего радиоизотопа, который испускает легко регистрируемые γ -лучи и присутствует в исследуемых облученных материалах с использованием фотоактивационного подхода. Стандартные для радионуклидов, распадающихся без испускания γ -излучения, радиохимические методы определения активности нельзя использовать в масштабах сотен тонн конструкционных материалов вследствие их сложности и дороговизны. Фотоактивационный подход [343,357,379,380] позволяет определить активность исследуемого ДМ радионуклида, образовавшегося в результате (n, γ) - и (n, p) -реакций в конструкционных материалах, по активности дочернего радиоизотопа, который образуется при облучении образца пучком тормозного излучения ускорителя электронов в ре-

зультате (γ, xn)- или (γ, xp)-реакции. Активность дочернего радионуклида определяется методом γ -спектрометрии, после чего содержание исследуемого радионуклида рассчитывается, исходя из активности реперного радиоизотопа, который имеет характерные γ -переходы.

Экспериментальные и расчетные данные, полученные для различных типов реакторов, демонстрируют, что вклад ^{60}Co является наибольшим в общий уровень активности в период от пяти до двадцати лет после остановки реактора и будет вносить доминирующий вклад в общую дозу в течение ста лет [58,343,344,348,381,382]. Использование ^{60}Co в предлагаемом подходе [343,357,379] достаточно удобно, поскольку природный кобальт является моноизотопным элементом с единственным стабильным изотопом ^{59}Co , что упрощает последующие расчеты.

При наработке определяемого радионуклида $_{M+1}^Z X$ и ^{60}Co в облученных материалах реактора, в первую очередь, происходят следующие реакции: $_{M+1}^Z X (n, \gamma)$ $_{M+1}^Z X$, $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$, для которых можно записать следующие уравнения активации:

$$A_{_{M+1}^Z X} = N_{_M^Z X} (1 - e^{-\lambda_{_{M+1}^Z X} t_{\text{оп}}}) e^{-\lambda_{_{M+1}^Z X} t_{\text{р}}} \sigma_{_M^Z X}^{n*} \Phi_{n*}, \quad (4.2)$$

$$A_{^{60}\text{Co}} = N_{^{59}\text{Co}} (1 - e^{-\lambda_{^{60}\text{Co}} t_{\text{оп}}}) e^{-\lambda_{^{60}\text{Co}} t_{\text{р}}} \sigma_{^{59}\text{Co}}^{n*} \Phi_{n*}, \quad (4.3)$$

где A_i – активность i -ого изотопа (Бк); где Φ_{n*} – поток нейтронов в реакторе ($\text{н}/\text{см}^2 \text{с}^{-1}$); $\sigma_{_M^Z X}^{n*}$ и $\sigma_{^{59}\text{Co}}^{n*}$ – сечения реакций $_{M+1}^Z X (n, \gamma)$ $_{M+1}^Z X$ и $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$ для нейтронов деления (бн), N_i – количество ядер i -го изотопа в образце до активации; $\lambda_{_{M+1}^Z X}$ и $\lambda_{^{60}\text{Co}}$ – постоянные распада исследуемого радиоизотопа $_{M+1}^Z X$ и ^{60}Co (с^{-1}); $t_{\text{оп}}$ и $t_{\text{р}}$ – время работы и время остановки реактора соответственно (с).

Спектр нейтронов деления исследовался во многих работах [383,384] и было установлено, что в нём преобладают «реакторные тепловые» нейтроны с энергией

~1 эВ для реакторов ВВЭР ~2 эВ для реакторов РБМК (90-95%), тогда как резонансные и быстрые нейтроны вносят всего ~2% от общего потока нейтронов в формирование наведённой активности. В эпитепловой области сечения захвата нейтронов обратно пропорциональны скорости нейтронов и для «реакторных» тепловых нейтронов выполняется соотношение:

$$\sigma^{n*} \sim \frac{\sigma^n}{\sqrt{E}}, \quad (4.4)$$

где σ^{n*} – сечение (n, γ) реакции для «реакторных» тепловых нейтронов (бн); σ^n – сечение (n, γ) реакции для стандартизованных тепловых нейтронов с энергией 0.025 эВ (бн); E – энергия нейтронов (эВ). Таким образом, зная табличные значения сечений (n, γ) реакций для стандартизованных тепловых нейтронов [385], можно легко оценить сечения (n, γ) реакций для «реакторных» тепловых нейтронов.

Активность целевого радионуклида ${}_{M+1}^Z X$ предлагается получать из соотношения активностей ${}_{M+1}^Z X$ и ${}^{60}\text{Co}$, так как при подобном относительном подходе можно не учитывать взаимно компенсируемые потоки нейтронов и использовать табличные значения сечений захвата стандартизованных тепловых нейтронов. Подставляя (4.4) в уравнения (4.2) и (4.3), можно получить:

$$\frac{A_{M+1}^Z X}{A_{60}^{60}\text{Co}} = \frac{N_{M}^Z X (1 - e^{-\lambda_{M+1}^Z X t_{\text{оп}}}) e^{-\lambda_{M+1}^Z X t_p} \sigma_{M}^n{}^Z X}{N_{59}^{60}\text{Co} (1 - e^{-\lambda_{60}^{60}\text{Co} t_{\text{оп}}}) e^{-\lambda_{60}^{60}\text{Co} t_p} \sigma_{59}^n{}^{\text{Co}}} \quad (4.5)$$

С учетом небольшого периода полураспада ${}^{60}\text{Co}$ и в случае большого периода полураспада ${}_{M+1}^Z X$ выражение (4.5) может быть дополнительно упрощено [343,357,379]. Так как в среднем реактор работает около 30 лет, через 10 лет работы любого реактора активация ${}^{60}\text{Co}$ выйдет на насыщение. В результате временные экспоненты в (4.5) будут стремиться к единице при $t \geq 10$ лет. Если период полураспада ${}_{M+1}^Z X$ очень велик по сравнению с эксплуатационным временем работы (или простоя) реактора, то в выражении (4.5) можно разложить в ряд Тейлора по малому параметру $t/T_{1/2}$ все члены уравнения:

$$A_{M+1}^{Z X} = A_{60}^{Co} \left[\frac{N_{M}^{Z X}}{N_{59}^{Co}} \right] \frac{\lambda_{M+1}^{Z X} t_{op}^2 \sigma_{M}^{Z X}}{(t_{op} + t_p) \sigma_{59}^{Co}} \quad (4.6)$$

В (4.6) неизвестным фактором остается первичное соотношение $N_{M}^{Z X} / N_{59}^{Co}$, которое и предлагается определять с использованием фотоактивационного анализа. Для этого необходимо облучить образцы активированных материалов реактора тормозным излучением ускорителя электронов с последующим измерением остаточной активности на полупроводниковых спектрометрах.

Чтобы определить неизвестное соотношение $N_{M}^{Z X} / N_{59}^{Co}$ необходимо выбрать такие фотоядерные реакции ${}_{M}^{Z X}(\gamma, n) {}_{M-1}^{Z X}$ или ${}_{M}^{Z X}(\gamma, p) {}_{M}^{Z-1 X}$, продукты которых будут обладать благоприятными для предлагаемого подхода характеристиками – относительно длительным периодом полураспада и γ -излучением, легко регистрируемом на γ -спектрометрах. Для кобальта фотоядерной реакцией, соответствующей требованиям методики является ${}^{59}Co(\gamma, n) {}^{58}Co$ ($T_{1/2}({}^{58}Co) = 71$ суток, $E_{\gamma}({}^{58}Co) = 810$ кэВ).

Уравнения активации тормозным излучением для этих реакций будут следующего вида:

$$A_{M-1}^{Z X} = N_{M}^{Z X} (1 - e^{-\lambda_{M-1}^{Z X} t_{irr}}) e^{-\lambda_{M-1}^{Z X} t_{mp}} \Phi_{\gamma} Y_{M}^{Z X}, \quad (4.7)$$

$$A_{58}^{Co} = N_{59}^{Co} (1 - e^{-\lambda_{58}^{Co} t_{irr}}) e^{-\lambda_{58}^{Co} t_{mp}} \Phi_{\gamma} Y_{58}^{Co}, \quad (4.8)$$

где A_i – активности ${}_{M-1}^{Z X}$ и ${}^{58}Co$ (Бк); Φ_{γ} – эффективный поток тормозного излучения ($\gamma/cm^2 \cdot c^{-1}$); N_i – количество исходных ядер i -го изотопа в образце до облучения, $Y_{M}^{Z X}$ и Y_{59}^{Co} – средневзвешенные выходы реакций ${}_{M}^{Z X}(\gamma, n) {}_{M-1}^{Z X}$ и ${}^{59}Co(\gamma, n) {}^{58}Co$, соответственно, (бн); $\lambda_{M-1}^{Z X}$ и λ_{58}^{Co} – постоянные распада ${}_{M-1}^{Z X}$ и ${}^{58}Co$ (c^{-1}); t_{obl}^y и $t_{п}^y$ – время облучения тормозным излучением и время паузы между окончанием облучения и началом измерений на полупроводниковом спектрометре, соответственно, (с).

Для определения искомого неизвестного $N_{M^Z X} / N_{59Co}$ соотношения ядер $M^Z X$ и ^{59}Co используем относительный подход, при котором аналогично (4.5) можно не учитывать взаимно компенсируемые потоки тормозного излучения:

$$\frac{A_{M^Z X}}{A_{58Co}} = \left[\frac{N_{M^Z X}}{N_{59Co}} \right] \frac{(1 - e^{-\lambda_{M^Z X} t_{обл}^y}) e^{-\lambda_{M^Z X} t_n^y} Y_{M^Z X}}{(1 - e^{-\lambda_{58Co} t_{обл}^y}) e^{-\lambda_{58Co} t_n^y} Y_{59Co}} \quad (4.9)$$

Таким образом для получения неизвестного первоначального соотношения $N_{M^Z X} / N_{59Co}$ из выражения (4.9) необходимо определить средневзвешенные по потоку тормозного излучения выходы $Y_{M^Z X}$ и Y_{59Co} соответствующих реакций для используемой энергии тормозного излучения.

Средневзвешенные по потоку тормозного излучения выходы фотоядерных реакций можно определить экспериментально либо рассчитать теоретически с использованием программного кода TALYS [386].

4.2.2. Определение содержания долгоживущих изотопов никеля, циркония и молибдена в металлических конструкционных материалах реакторов и РАО АЭС

Для определения активности долгоживущих изотопов $^{59,63}Ni$, ^{93}Zr и ^{93}Mo в конструкционных материалах реакторов относительно активности ^{60}Co предлагается использовать следующие реакции:

- $^{58}Ni(\gamma, n)^{57}Ni$ (энергетический порог реакции $E^{th} = 12,2$ МэВ) либо $^{58}Ni(\gamma, p)^{57}Co$ (энергетический порог реакции $E^{th} = 8,2$ МэВ),
- $^{90}Zr(\gamma, n)^{89}Zr$ (энергетический порог реакции $E^{th} = 12,0$ МэВ),
- $^{100}Mo(\gamma, n)^{99}Mo$ (энергетический порог реакции $E^{th} = 8,3$ МэВ),
- $^{59}Co(\gamma, n)^{58}Co$ (энергетический порог реакции $E^{th} = 10,5$ МэВ).

Эти реакции приводят к наработке ^{57}Ni ($T_{1/2}=35.6$ ч), ^{57}Co ($T_{1/2} = 272$ сут), ^{58}Co ($T_{1/2}=70.8$ сут), ^{89}Zr ($T_{1/2}=78$ ч) и ^{99}Mo ($T_{1/2}=66$ ч), которые можно легко определять по γ -излучению с энергиями γ 1377 кэВ ^{57}Ni , γ 136 кэВ ^{57}Co , γ 811 кэВ ^{58}Co , 909 кэВ ^{89}Zr , γ 739 кэВ ^{99}Mo . Энергетические пороги этих реакций указывают на то, что

оптимальным вариантом для реализации предложенной методики являются ускорители электронов с энергией пучка 18-20 МэВ. Такие установки достаточно распространены и экономичны.

После облучения образцов металлических конструкционных материалов реактора на ускорителе электронов можно получить искомое неизвестное первоначальное отношения ядер ^{58}Ni и ^{59}Co по наработанным в образцах активностям соответствующих радионуклидов из выражения (4.9):

$$\left[\frac{N_{^{58}\text{Ni}}}{N_{^{59}\text{Co}}} \right] = \frac{A_{^{57}\text{Ni}} Y_{^{59}\text{Co}} (1 - e^{-\lambda_{^{58}\text{Co}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{^{58}\text{Co}} t_{\text{п}}^y}}{A_{^{58}\text{Co}} Y_{^{58}\text{Ni}} (1 - e^{-\lambda_{^{57}\text{Ni}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{^{57}\text{Ni}} t_{\text{п}}^y}} \quad (4.10)$$

где $A_{^{57}\text{Ni}}$, $A_{^{58}\text{Co}}$ – активности ^{57}Ni и ^{58}Co , соответственно (Бк); $Y_{^{58}\text{Ni}}$, $Y_{^{59}\text{Co}}$ – средневзвешенные по потоку тормозного излучения выходы (γ, n) -реакций на ^{58}Ni и ^{59}Co (бн); $\lambda_{^{57}\text{Ni}}$ и $\lambda_{^{58}\text{Co}}$ – постоянные распада ^{57}Ni и ^{58}Co (с^{-1}); $t_{\text{обл}}^y$ и $t_{\text{п}}^y$ – время работы ускорителя и время паузы между окончанием облучения и измерениями на γ -спектрометре, соответственно (с).

Для определения неизвестного первоначального отношения ядер ^{62}Ni и ^{59}Co , ^{90}Zr и ^{59}Co необходимо модифицировать выражение (4.10) с учетом соотношения изотопов никеля, циркония и молибдена в природной смеси:

$$N_{^{62}\text{Ni}} = N_{^{58}\text{Ni}} \frac{C_{^{62}\text{Ni}}}{C_{^{58}\text{Ni}}} = 0,05 N_{^{58}\text{Ni}}, \quad (4.11)$$

$$N_{^{92}\text{Zr}} = N_{^{90}\text{Zr}} \frac{C_{^{92}\text{Zr}}}{C_{^{90}\text{Zr}}} = 0,33 N_{^{90}\text{Zr}}, \quad (4.12)$$

$$N_{^{92}\text{Mo}} = N_{^{100}\text{Mo}} \frac{C_{^{92}\text{Mo}}}{C_{^{100}\text{Mo}}} = 1,65 N_{^{100}\text{Mo}}, \quad (4.13)$$

где C_i – концентрация i -го изотопа в природной смеси. Тогда выражения для неизвестного первоначального отношения ядер ^{62}Ni и ^{59}Co , ^{92}Zr и ^{59}Co примут вид:

$$\left[\frac{N_{^{62}\text{Ni}}}{N_{^{59}\text{Co}}} \right] = 20 \frac{A_{^{57}\text{Ni}} Y_{^{59}\text{Co}} (1 - e^{-\lambda_{^{58}\text{Co}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{^{58}\text{Co}} t_{\text{п}}^y}}{A_{^{58}\text{Co}} Y_{^{58}\text{Ni}} (1 - e^{-\lambda_{^{57}\text{Ni}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{^{57}\text{Ni}} t_{\text{п}}^y}} \quad (4.14)$$

$$\left[\frac{N_{92\text{Zr}}}{N_{59\text{Co}}} \right] = 3 \frac{A_{89\text{Zr}} Y_{59\text{Co}} (1 - e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{п}}^y}}{A_{58\text{Co}} Y_{90\text{Zr}} (1 - e^{-\lambda_{89\text{Zr}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{89\text{Zr}} t_{\text{п}}^y}} \quad (4.15)$$

$$\left[\frac{N_{92\text{Mo}}}{N_{59\text{Co}}} \right] = 0,6 \frac{A_{99\text{Mo}} Y_{59\text{Co}} (1 - e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{п}}^y}}{A_{58\text{Co}} Y_{100\text{Mo}} (1 - e^{-\lambda_{99\text{Mo}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{99\text{Mo}} t_{\text{п}}^y}} \quad (4.16)$$

где $A_{57\text{Ni}}$, $A_{58\text{Co}}$, $A_{89\text{Zr}}$, $A_{100\text{Mo}}$ – активности ^{57}Ni , ^{58}Co , ^{89}Zr и ^{99}Mo , соответственно (Бк); $Y_{58\text{Ni}}$, $Y_{59\text{Co}}$, $Y_{90\text{Zr}}$ и $Y_{100\text{Mo}}$ – средневзвешенные по потоку тормозного излучения выходы (γ , n)-реакций на ^{58}Ni , ^{59}Co , ^{90}Zr и ^{100}Mo (бн); $\lambda_{57\text{Ni}}$, $\lambda_{58\text{Co}}$, $\lambda_{89\text{Zr}}$ и $\lambda_{99\text{Mo}}$ – постоянные распада ^{57}Ni , ^{58}Co , ^{89}Zr и ^{99}Mo (с^{-1}); $t_{\text{обл}}^y$ и $t_{\text{п}}^y$ – время работы ускорителя и время паузы между окончанием облучения и измерениями на γ -спектрометре, соответственно (с).

Так как время облучения на ускорителе электронов для наработки активности, достаточной для разработанного подхода, как правило, не превышает 1–2 ч, что значительно меньше периода полураспада ^{57}Ni , ^{58}Co , ^{89}Zr и ^{99}Mo , то, экспоненту, связанную с временем облучения мишеней, также можно разложить в ряд Тейлора:

$$\left[\frac{N_{58\text{Ni}}}{N_{59\text{Co}}} \right] = \frac{A_{57\text{Ni}} Y_{59\text{Co}} \lambda_{58\text{Co}} e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{п}}^y}}{A_{58\text{Co}} Y_{58\text{Ni}} \lambda_{57\text{Ni}} e^{-\lambda_{57\text{Ni}} t_{\text{п}}^y}} \quad (4.17)$$

$$\left[\frac{N_{62\text{Ni}}}{N_{59\text{Co}}} \right] = 20 \frac{A_{57\text{Ni}} Y_{59\text{Co}} \lambda_{58\text{Co}} e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{п}}^y}}{A_{58\text{Co}} Y_{58\text{Ni}} \lambda_{57\text{Ni}} e^{-\lambda_{57\text{Ni}} t_{\text{п}}^y}} \quad (4.18)$$

$$\left[\frac{N_{92\text{Zr}}}{N_{59\text{Co}}} \right] = 3 \frac{A_{89\text{Zr}} Y_{59\text{Co}} \lambda_{58\text{Co}} e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{п}}^y}}{A_{58\text{Co}} Y_{90\text{Zr}} \lambda_{89\text{Zr}} e^{-\lambda_{89\text{Zr}} t_{\text{п}}^y}} \quad (4.19)$$

$$\left[\frac{N_{92\text{Mo}}}{N_{59\text{Co}}} \right] = 0,6 \frac{A_{99\text{Mo}} Y_{59\text{Co}} \lambda_{58\text{Co}} e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{п}}^y}}{A_{58\text{Co}} Y_{100\text{Mo}} \lambda_{99\text{Mo}} e^{-\lambda_{99\text{Mo}} t_{\text{п}}^y}} \quad (4.20)$$

Таким образом для получения неизвестных первоначальных отношений ядер ^{58}Ni и ^{59}Co , ^{62}Ni и ^{59}Co , ^{90}Zr и ^{59}Co , ^{100}Mo и ^{59}Co необходимо определить средневзвешенные по потоку тормозного излучения выходы $Y_{^{58}\text{Ni}}$, $Y_{^{59}\text{Co}}$, $Y_{^{90}\text{Zr}}$ (γ, n)-реакций на ^{58}Ni , ^{59}Co , ^{90}Zr и ^{100}Mo для заданной энергии электронов. Для определения отношения изотопов никеля к кобальту также можно использовать реакцию $^{58}\text{Ni}(\gamma, p)^{57}\text{Co}$.

Средневзвешенные по потоку тормозного излучения выходы (γ, n) и (γ, p)-реакций на ^{58}Ni , (γ, n)-реакции на ^{59}Co , (γ, n)-реакции на ^{90}Zr и (γ, n)-реакции на ^{100}Mo были получены путем облучения никелевых, кобальтовых, циркониевых и молибденовых мишеней естественного изотопного состава [343,357,379,387–390]. Серия облучений была проведена с использованием тормозного излучения ускорителя электронов с энергией 20 МэВ Varian Trilogy (ФМБЦ им. Бурназяна). В каждом эксперименте облучалась сборка целевой мишени с мониторной мишенью тантала. Время облучения мишеней в разных экспериментах составляло от 30 до 40 мин. Металлические мишени никеля и циркония были в виде куба $1 \times 1 \times 1 \text{ см}^3$, мишень молибдена была в виде гранул массой 3,43 г, мишень металлического кобальта была в виде гранул массой 3,1 г, мониторные мишени тантала были в виде фольг, по площади совпадающих с площадью целевых мишеней. Активность облученных мишеней измеряли на полупроводниковых спектрометрах CanberraTM и OrtecTM с HPGe-детекторами (см. Раздел 1.3.) через разные интервалы времени, для того чтобы активность радионуклидов была определена не только по характерным γ -переходам, но и по периоду полураспада. Обработка полученных γ -спектров проводилась с помощью программы Winspectrum [208], а эффективность регистрации спектрометрами γ -излучения определялась с помощью объемных смешанных калибровочных источников ^{60}Co , ^{133}Ba , ^{137}Cs , ^{152}Eu , ^{241}Am .

Средневзвешенный по потоку тормозного излучения выход фотоядерной реакции Y , можно определить, зная величину плотности эффективного потока тормозного излучения на мишени. Для расчета плотности эффективного потока на целевых мишенях с помощью мониторной реакции $^{181}\text{Ta}(\gamma, n)^{180}\text{Ta}$ определялся

теоретический средневзвешенный выход этой реакции путём свертки смоделированного в Geant4 [391] спектра тормозного излучения ускорителя электронов Varian Trilogy (Рис. 4.5) с дифференциальным сечением этой реакции для моноэнергетических гамма-квантов:

$$Y_{181\text{Ta}} = \frac{\sum_{E^{\text{th}}}^{E^{\text{max}}} \sigma(E)\varphi(E)}{\sum_{E^{\text{th}}}^{E^{\text{max}}} \varphi(E)}, \quad (4.21)$$

где $\sigma(E)$ – дифференциальное сечение $^{181}\text{Ta}(\gamma, n)^{180}\text{Ta}$ реакции для моноэнергетических фотонов из [392,393] или смоделированное с использованием программного кода TALYS1.96 (бн); $\varphi(E)$ – весовой коэффициент, отражающий долю фотонов данной энергии в тормозном спектре из [394]; E_{max} – граничная энергия тормозного излучения (МэВ); E_{th} – энергетический порог $^{181}\text{Ta}(\gamma, n)^{180}\text{Ta}$ реакции (МэВ).

Зная теоретическое значение средневзвешенного выхода мониторинговой реакции $^{181}\text{Ta}(\gamma, n)^{180}\text{Ta}$ и активность продукта реакции ^{180}Ta с периодом полураспада $T_{1/2} = 8$ ч, можно получить значение плотности эффективного потока тормозного излучения на облученной мониторинговой мишени ($\gamma/\text{см}^2 \text{ с}$):

$$\Phi_{\gamma}^{\text{МОН}} = \frac{181S\lambda_{180\text{Ta}}}{(1 - e^{-\lambda_{180\text{Ta}} t_{\text{обл}}}) e^{-\lambda_{180\text{Ta}} t_{\text{п}}} (1 - e^{-\lambda_{180\text{Ta}} t_{\text{изм}}}) \xi k \eta Y_{181\text{Ta}} N_{\text{A}} m}, \quad (4.22)$$

где «181» – молярная масса тантала (г/моль); S – площадь фотопика, соответствующего распаду ^{180}Ta из γ -спектра облученной мониторинговой мишени тантала; $\lambda_{180\text{Ta}}$ – постоянная распада ^{181}Ta (с^{-1}); $t_{\text{обл}}$, $t_{\text{п}}$ и $t_{\text{изм}}$ – времена облучения на ускорителе, паузы между окончанием облучения и началом измерения на спектрометре и измерения на спектрометре (с); ξ – эффективность регистрации γ -излучения спектрометром; k – коэффициент самопоглощения γ -излучения данной энергии в образце, η – квантовый выход для γ -перехода 93 кэВ, сопутствующего распаду ^{180}Ta ; $Y_{181\text{Ta}}$ – средневзвешенный по потоку тормозного излучения выход реакции $^{181}\text{Ta}(\gamma, n)^{180}\text{Ta}$, рассчитанный согласно (4.11) (бн); $N_{\text{A}} = 6,02 \times 10^{23}$ – постоянная Авогадро (моль^{-1}); m – эффективная масса облученной мишени тантала (г).

После того как значение эффективной плотности потока тормозного излучения для мониторинговой цели получено, можно пересчитать эффективную плотность потока тормозного излучения для целевых мишеней ($\gamma/\text{см}^2 \text{ с}$), учитывая разницу между энергетическими порогами исследуемых и мониторинговой реакций:

$$\Phi_{\gamma} = \Phi_{\gamma}^{\text{МОН}} \frac{\sum \varphi_j(E_{\text{th}}; E_{\text{max}})}{\sum \varphi_i(E_{\text{th}}^{\text{МОН}}; E_{\text{max}})} \quad (4.23)$$

$\varphi(E)$ – весовой коэффициент, отражающий долю фотонов данной энергии в смоделированном тормозном спектре из [394]; E_{th} – энергетический порог исследуемой реакции (МэВ); E_{max} – граничная энергия тормозного излучения (МэВ); $E_{\text{th}}^{\text{МОН}}$ – энергетический порог мониторинговой реакции (МэВ).

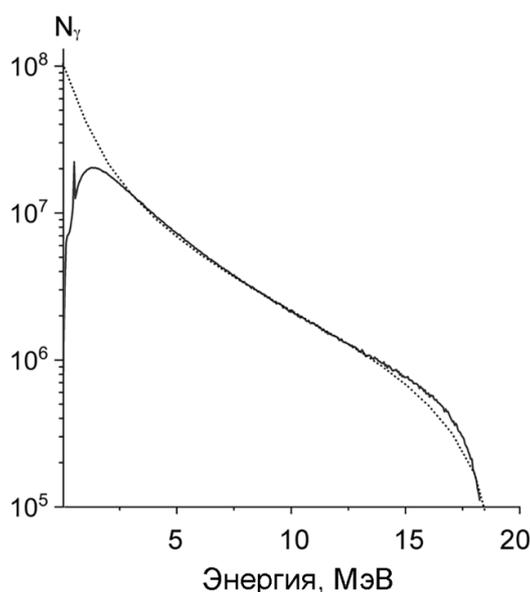


Рисунок 4.5 – Спектр, смоделированный с использованием программного кода Geant 4 (пунктирная линия) и из работы [394] (сплошная линия).

Далее, используя полученную величину плотности эффективного потока тормозного излучения рассчитывался средневзвешенный по потоку тормозного излучения выход изучаемой фотоядерной реакции по формуле:

$$Y = \frac{\lambda SM}{\Phi_{\gamma} m N_A p (1 - e^{-\lambda t_{\text{обл}}}) e^{-\lambda t_{\text{п}}} (1 - e^{-\lambda t_{\text{изм}}}) \theta \eta \epsilon k} \quad (4.24)$$

где S – площадь фотопика γ -перехода, сопутствующего распаду продукта изучаемой реакции, в измеренном γ -спектре; m – эффективная масса облучаемой мишени

(г); M – молярная масса исходного атома – материала мишени (г/моль); N_A – постоянная Авогадро $6,02 \times 10^{23}$ (моль⁻¹), p – изотопное содержание исходного атома в облучаемой смеси; $t_{\text{обл}}$, $t_{\text{п}}$, $t_{\text{изм}}$ – времена облучения образца, паузы между окончанием облучения мишени и началом измерений, измерения на полупроводниковым спектрометре, соответственно (с); Φ_{γ} – эффективная плотность потока тормозного излучения ($\gamma/\text{см}^2 \text{ с}$); θ – отношение живого времени записи спектра к реальному; η – квантовый выход γ -излучения, сопутствующего распаду продукта изучаемой реакции; ε – эффективность регистрации γ -излучения спектрометра; k – коэффициент самопоглощения γ -излучения данной энергии в мишени [395]. Величины λ , M , p и η были взяты из баз данных [396]. S , Φ_{γ} , m , $t_{\text{обл}}$, $t_{\text{п}}$, $t_{\text{изм}}$, θ , ε и k – определялись в результате проведенных экспериментов.

При оценке плотности эффективного потока тормозного излучения на мишени никеля в качестве мониторинговой реакции использовалась реакция $^{90}\text{Zr}(\gamma, n)^{89}\text{Zr}$. Выбор этой реакции в качестве мониторинговой для расчета средневзвешенных выходов (γ, n) и (γ, p)-реакций на никеле был связан с тем, что пороги (γ, n)-реакций на цирконии и никеле совпадают (12,2 МэВ и 12 МэВ, соответственно), а γ -переходы сопутствующие распаду ^{89}Zr и ^{57}Ni находятся в одной энергетической области (1713 кэВ и 1757 кэВ, соответственно). Такая близость по энергии γ -переходов продуктов исследуемой и мониторинговой реакции позволяет минимизировать методические ошибки. Средневзвешенный выход $^{90}\text{Zr}(\gamma, n)^{89}\text{Zr}$ реакции определялся как теоретически, в результате свертки табличных значений сечений этой реакции для монохроматических γ -квантов [397] с шагом 0,5 МэВ с относительными величинами смоделированного в Geant4 [391] спектра тормозного излучения по формуле (4.13), так и в результате проведенных экспериментов по облучению мишеней циркония.

Фрагменты измеренных γ -спектров облученных мишеней приведены на Рисунке 4.5. Полученные результаты приведены в Таблице 4.2.

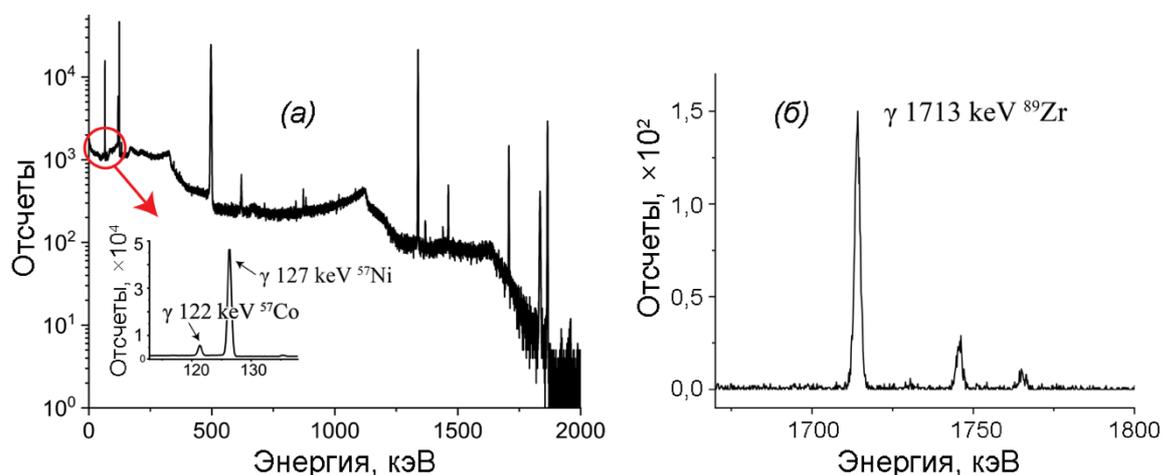


Рисунок 4.6 – Фрагмент спектров облученных мишеней никеля (а) и циркония (б).

Таблица 4.2 – Средневзвешенные выходы исследованных фотоядерных реакций

Реакция	$Y_{\text{эксп}}$, мбн	Y_{Talys} , мбн
$^{35}\text{Cl}(\gamma, n)^{34\text{m}}\text{Cl}$	$2,1 \pm 0,2$	2,0
$^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$	$0,40 \pm 0,02$	0,54
$^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$	$13,70 \pm 0,69$	14,59
$^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$	$11,2 \pm 0,6$	10,1
$^{58}\text{Ni}(\gamma, p)^{57}\text{Co}$	$12,7 \pm 0,6$	9,5
$^{59}\text{Co}(\gamma, n)^{60}\text{Co}$	$21,5 \pm 1,2$	20,8
$^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$	$56,7 \pm 3,2$	59,3
$^{90}\text{Zr}(\gamma, n)^{89}\text{Zr}$	$69,1 \pm 3,7$	73,9

Статистическая погрешность, связанная с расчетом средневзвешенных выходов реакций $^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$, $^{58}\text{Ni}(\gamma, p)^{57}\text{Co}$, $^{62}\text{Ni}(\gamma, p)^{61}\text{Co}$, из-за использования мониторинговой реакции $^{90}\text{Zr}(\gamma, n)^{89}\text{Zr}$, составила менее 5%. Для остальных реакций статистическая погрешность составила около 5%. Однако, моделирование спектра тормозного излучения представляет собой сложную задачу, учитывая использование в серии облучений сборок различных размеров и массы. Таким образом, результирующая оцененная ошибка, связанная с формой спектра тормозного излучения, составила около 5%. Для минимизации систематической погрешности были

проведены измерения на разных спектрометрах. В Таблице 4.2 показано общее значение погрешности.

Особое внимание было уделено точной оценке сечений нейтрон-захватных реакций, представленных в формулах (4.5-4.6) [343]. Хорошо известно, что энергетический спектр нейтронов теплового реактора состоит из трех компонент: быстрых нейтронов; замедляющихся нейтронов; и тепловых нейтронов, которые находятся в термодинамическом равновесии с окружающей средой.

Распределение быстрых нейтронов описывается спектром Уатта [398]:

$$N(E) = Ce^{-E} \frac{e^{\sqrt{2E}} - e^{-\sqrt{2E}}}{2} \quad (4.25)$$

где $N(E)$ – число нейтронов с энергией E , постоянная C характеризует тип делящегося материала (для $^{235}\text{U} - 0,48$). Для быстрых нейтронов тепловых реакторов средняя энергия составляет ~ 2 МэВ.

При взаимодействии с окружающей средой быстрые нейтроны замедляются до энергий промежуточных (резонансных) нейтронов. Эта часть спектра описывается спектром Ферми [398]:

$$\Phi(E) \sim \frac{1}{E} \quad (4.26)$$

При этом в связи с перерассеянием нейтронов спектр промежуточных нейтронов осложнен ярко выраженной резонансной структурой, особенной в области энергий ближе к тепловой (см. Рис. 4.7).

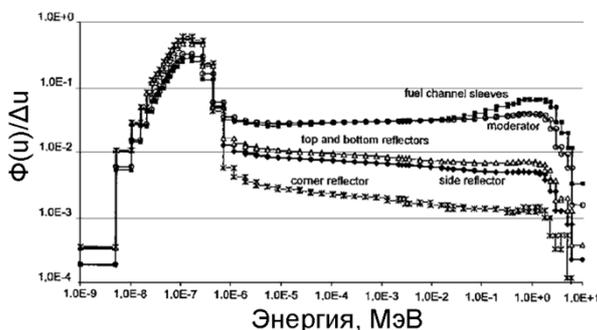


Рисунок 4.7 – Нормированный спектр потока нейтронов реактора РБМК-1500 [399].

Энергетическое распределение собственно тепловых нейтронов описывается спектром Максвелла [398]:

$$\Phi(E) \sim e^{-E} \sqrt{E} \quad (4.27)$$

И наиболее вероятная энергия тепловых нейтронов описывается как:

$$E \approx kT \quad (4.28)$$

где k – постоянная Больцмана, а T – температура окружающей среды.

Как упоминалось ранее в результате интенсивного поглощения и утечки тепловых нейтронов в реакторе полное тепловое равновесие этих нейтронов со средой не устанавливается и реальный спектр реакторных тепловых нейтронов сдвинут от спектра стандартизированных тепловых нейтронов в сторону более высоких энергий $\sim 1-2$ эВ, поэтому была оценена поправка из данных о сечении захвата для естественного никеля, кобальта, циркония, молибдена и спектров нейтронов тепловых реакторов. На Рисунке 4.8 приведены сечения нейтронного захвата $^{58}\text{Ni}(n, \gamma)^{59}\text{Ni}$, $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$, $^{90}\text{Zr}(n, \gamma)^{91}\text{Zr}$, $^{92}\text{Mo}(n, \gamma)^{93}\text{Mo}$ реакций из [385].

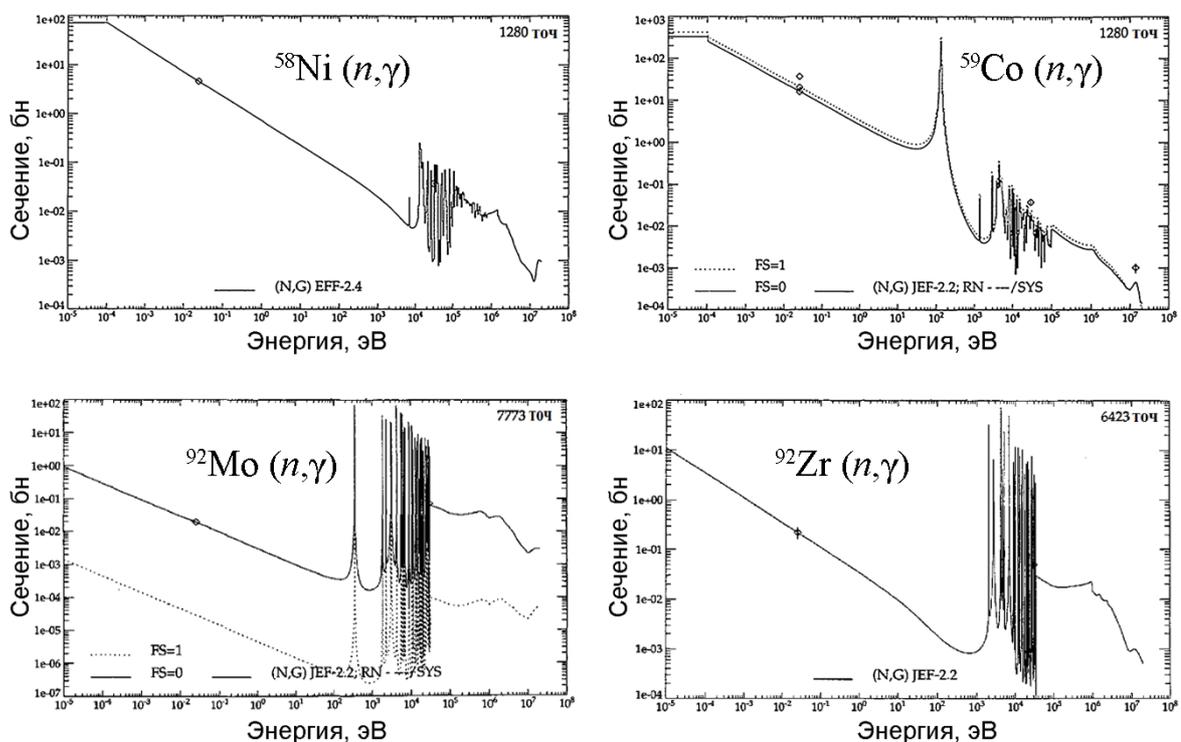


Рисунок 4.8 – Функция возбуждения (n, γ) -реакций для ^{58}Ni , ^{59}Co , ^{92}Mo и ^{92}Zr [385].

Как видно, из-за сильного резонанса функция возбуждения кобальта отличается от функции возбуждения никеля, а функции возбуждения циркония и молибдена тоже визуально не совпадают с функцией возбуждения кобальта. Тем не менее свертка этих функций с распределением нейтронов по энергии в тепловых реакторах показала, что эти отличия добавляют небольшое поправочный коэффициент, который может изменить конечный результат не более чем на 5%, а учет t_p для ^{60}Co в формуле (4.5) фактически убирает и эту поправку.

Таким образом, получив средневзвешенные выходы исследованных (γ, n) -реакций можно рассчитать искомые неизвестные первоначальные отношения ядер в металлических конструкционных материалах до облучения в реакторе по формулам (4.16-4.19) и из формулы (4.6) с учетом табличных данных о нейтрон-захватных реакциях получить активность $^{59,63}\text{Ni}$, ^{91}Zr , ^{93}Mo относительно активности ^{60}Co в активированных металлических конструкционных материалах реактора:

$$A_{59\text{Ni}} = 0,23A_{60\text{Co}} \frac{A_{57\text{Ni}} \lambda_{58\text{Co}} e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{op}}^y} \lambda_{59\text{Ni}} t_{\text{op}}^2}{A_{58\text{Co}} \lambda_{57\text{Ni}} e^{-\lambda_{57\text{Ni}} t_{\text{op}}^y} (t_{\text{op}} + t_p)} \quad (4.29)$$

$$A_{63\text{Ni}} = 15,36A_{60\text{Co}} \frac{A_{57\text{Ni}} \lambda_{58\text{Co}} e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{op}}^y} \lambda_{63\text{Ni}} t_{\text{op}}^2}{A_{58\text{Co}} \lambda_{57\text{Ni}} e^{-\lambda_{57\text{Ni}} t_{\text{op}}^y} (t_{\text{op}} + t_p)} \quad (4.30)$$

$$A_{93\text{Zr}} = 0,003A_{60\text{Co}} \frac{A_{89\text{Zr}} \lambda_{58\text{Co}} e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{op}}^y} \lambda_{93\text{Zr}} t_{\text{op}}^2}{A_{58\text{Co}} \lambda_{89\text{Zr}} e^{-\lambda_{89\text{Zr}} t_{\text{op}}^y} (t_{\text{op}} + t_p)} \quad (4.31)$$

$$A_{93\text{Mo}} = 0,00045A_{60\text{Co}} \frac{A_{99\text{Mo}} \lambda_{58\text{Co}} e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{op}}^y} \lambda_{93\text{Mo}} t_{\text{op}}^2}{A_{58\text{Co}} \lambda_{99\text{Mo}} e^{-\lambda_{99\text{Mo}} t_{\text{op}}^y} (t_{\text{op}} + t_p)} \quad (4.32)$$

где A_i – активность i -ого изотопа (Бк); λ_i – постоянная распада соответствующего изотопа (с^{-1}); t_{op} , t_p , $t_{\text{п}}^y$ – времена работы реактора, его остановки, паузы между окончанием облучения на ускорителе и началом измерений на полупроводниковом спектрометре соответственно (с).

Как уже обсуждалось ранее, для определения активности долгоживущих изотопов никеля можно использовать фотопротонную реакцию $^{58}\text{Ni}(\gamma, p)^{57}\text{Co}$. В этом случае выражения для расчета активности $^{59,63}\text{Ni}$ примут вид:

$$A_{^{59}\text{Ni}} = 0,2A_{^{60}\text{Co}} \frac{A_{^{57}\text{Co}} \lambda_{^{58}\text{Co}} e^{-\lambda_{^{58}\text{Co}} t_{\text{п}}^y} \lambda_{^{59}\text{Ni}} t_{\text{оп}}^2}{A_{^{58}\text{Co}} \lambda_{^{57}\text{Co}} e^{-\lambda_{^{57}\text{Co}} t_{\text{п}}^y} (t_{\text{оп}} + t_{\text{п}})} \quad (4.33)$$

$$A_{^{63}\text{Ni}} = 13,54A_{^{60}\text{Co}} \frac{A_{^{57}\text{Co}} \lambda_{^{58}\text{Co}} e^{-\lambda_{^{58}\text{Co}} t_{\text{п}}^y} \lambda_{^{63}\text{Ni}} t_{\text{оп}}^2}{A_{^{58}\text{Co}} \lambda_{^{57}\text{Co}} e^{-\lambda_{^{57}\text{Co}} t_{\text{п}}^y} (t_{\text{оп}} + t_{\text{п}})} \quad (4.34)$$

где A_i – активность i -ого изотопа (Бк); λ_i – постоянная распада соответствующего изотопа (с^{-1}); $t_{\text{оп}}$, $t_{\text{п}}$, $t_{\text{п}}^y$ – времена работы реактора, его остановки, паузы между окончанием облучения на ускорителе и началом измерений на полупроводниковом спектрометре соответственно (с).

При определении активности долгоживущих радионуклидов, распадающихся без испускания γ -излучения предлагаемым способом, в качестве средневзвешенных по тормозному излучению выходов фотоядерных реакций можно использовать как экспериментальные данные, так и рассчитанные с использованием программного кода TALYS1.96. В случаях, когда между этими данными наблюдаются расхождения, выходящие за пределы экспериментальной погрешности, необходимо отдавать предпочтение экспериментальным данным, а не расчетным значениям. Если определение активности долгоживущих радионуклидов предлагаемым методом основано на фотопротонных реакциях, то TALYS1.96 не может быть использован для теоретических расчетов их сечений, поскольку эти реакции характеризуются полупрямым механизмом, а данный программный код описывает статистические процессы (см. Табл. 4.2). Поэтому для теоретических оценок величины средневзвешенного по тормозному излучению выхода используемых фотопротонных реакций можно использовать метод преобразования средневзвешенного сечения (γ, n) -реакции в средневзвешенное сечение (γ, p) -реакции с учетом изоспинового расщепления [389].

4.2.3. Определение содержания долгоживущих изотопов кальция и хлора в бетонах биологической защиты реакторов

Для определения активности ^{41}Ca относительно активности ^{60}Co в облученных бетонах биологической защиты реактора предлагается использовать следующие фотоядерные реакции на изотопах кальция: $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$ (энергетический порог реакции $E^{\text{th}} = 12.2$ МэВ) либо $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca} \rightarrow ^{47}\text{Sc}$ ($E^{\text{th}} = 9.9$ МэВ). Продукты этих реакций обладают благоприятными для предлагаемого подхода характеристиками: относительно длительным периодом полураспада и γ -излучением высокой энергии, легко регистрируемом на γ -спектрометрах ($T_{1/2}(^{43}\text{K}) = 22.3$ ч, $E_{\gamma}(^{43}\text{K}) = 373$ кэВ, $E_{\gamma}(^{43}\text{K}) = 617$ кэВ; $T_{1/2}(^{47}\text{Ca}) = 4,5$ суток, $E_{\gamma}(^{47}\text{Ca}) = 1297$ кэВ; $T_{1/2}(^{47}\text{Sc}) = 3,3$ суток, $E_{\gamma}(^{47}\text{Sc}) = 159$ кэВ). Для определения активности ^{36}Cl относительно активности ^{60}Co в облученных бетонах биологической защиты реактора предлагается использовать фотоядерную реакцию $^{35}\text{Cl}(\gamma, n)^{34\text{m}}\text{Cl}$, продуктом этой реакции является изомер $^{34\text{m}}\text{Cl}$ с $T_{1/2} = 32$ мин и характерными γ -переходами 1177 кэВ (14%), 2127 (42%).

Применяя аналогичные рассуждения, как и в предыдущем разделе 4.2.3 для определения искомого неизвестного соотношения ядер ^{40}Ca и ^{59}Co , ^{35}Cl и ^{59}Co используем относительный подход, при котором согласно (4.9) можно не учитывать взаимно компенсируемые потоки тормозного излучения:

$$\frac{A_{43\text{K}}}{A_{58\text{Co}}} = \frac{N_{44\text{Ca}} (1 - e^{-\lambda_{43\text{K}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{43\text{K}} t_{\text{п}}^y} Y_{44\text{Ca}}}{N_{59\text{Co}} (1 - e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{п}}^y} Y_{59\text{Co}}} \quad (4.35)$$

$$\frac{A_{47\text{Ca}}}{A_{58\text{Co}}} = \frac{N_{48\text{Ca}} (1 - e^{-\lambda_{47\text{Ca}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{47\text{Ca}} t_{\text{п}}^y} Y_{48\text{Ca}}}{N_{59\text{Co}} (1 - e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{п}}^y} Y_{59\text{Co}}} \quad (4.36)$$

$$\frac{A_{34\text{mCl}}}{A_{58\text{Co}}} = \frac{N_{35\text{Cl}} (1 - e^{-\lambda_{34\text{mCl}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{34\text{mCl}} t_{\text{п}}^y} Y_{35\text{Cl}}}{N_{59\text{Co}} (1 - e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{п}}^y} Y_{59\text{Co}}} \quad (4.37)$$

Количество ядер ^{40}Ca можно оценить через соотношение изотопов кальция в природной смеси:

$$N_{40\text{Ca}} = N_{44\text{Ca}} \frac{C_{40\text{Ca}}}{C_{44\text{Ca}}} = 46.5 N_{44\text{Ca}} = N_{48\text{Ca}} \frac{C_{40\text{Ca}}}{C_{48\text{Ca}}} = 518.4 N_{48\text{Ca}}, \quad (4.38)$$

где C_i – концентрация i -го изотопа кальция в природной смеси. Тогда итоговые выражения примут вид:

$$\frac{N_{40\text{Ca}}}{N_{59\text{Co}}} = 46.5 \frac{A_{43\text{K}} Y_{59\text{Co}} (1 - e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{п}}^y}}{A_{58\text{Co}} Y_{44\text{Ca}} (1 - e^{-\lambda_{43\text{K}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{43\text{K}} t_{\text{п}}^y}} \quad (4.39)$$

$$\frac{N_{40\text{Ca}}}{N_{59\text{Co}}} = 518.4 \frac{A_{47\text{Ca}} Y_{59\text{Co}} (1 - e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{п}}^y}}{A_{58\text{Co}} Y_{48\text{Ca}} (1 - e^{-\lambda_{47\text{Ca}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{47\text{Ca}} t_{\text{п}}^y}} \quad (4.40)$$

$$\frac{N_{35\text{Cl}}}{N_{59\text{Co}}} = \frac{A_{34\text{mCl}} (1 - e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{п}}^y} Y_{59\text{Co}}}{A_{58\text{Co}} (1 - e^{-\lambda_{34\text{mCl}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{34\text{mCl}} t_{\text{п}}^y} Y_{35\text{Cl}}} \quad (4.41)$$

Так как время облучения на ускорителе электронов для наработки, достаточной для нашего подхода, активности, как правило, не превышает 1–2 ч, что значительно меньше периода полураспада ^{43}K , ^{58}Co и ^{47}Ca , экспоненту, связанную с временем облучения, также можно разложить в ряд Тейлора:

$$\frac{N_{40\text{Ca}}}{N_{59\text{Co}}} = 46.5 \frac{A_{43\text{K}} Y_{59\text{Co}} \lambda_{58\text{Co}} e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{п}}^y}}{A_{58\text{Co}} Y_{44\text{Ca}} \lambda_{43\text{K}} e^{-\lambda_{43\text{K}} t_{\text{п}}^y}} \quad (4.42)$$

$$\frac{N_{40\text{Ca}}}{N_{59\text{Co}}} = 518.4 \frac{A_{47\text{Ca}} Y_{59\text{Co}} \lambda_{58\text{Co}} e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{п}}^y}}{A_{58\text{Co}} Y_{48\text{Ca}} \lambda_{47\text{Ca}} e^{-\lambda_{47\text{Ca}} t_{\text{п}}^y}} \quad (4.43)$$

$$\frac{N_{35\text{Cl}}}{N_{59\text{Co}}} = \frac{A_{34\text{mCl}} \lambda_{58\text{Co}} t_{\text{обл}}^y e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{п}}^y} Y_{59\text{Co}}}{A_{58\text{Co}} (1 - e^{-\lambda_{34\text{mCl}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{34\text{mCl}} t_{\text{п}}^y} Y_{35\text{Cl}}} \quad (4.44)$$

Таким образом для получения неизвестного первоначального соотношения ^{40}Ca и ^{59}Co , ^{35}Cl и ^{59}Co необходимо определить средневзвешенные по потоку тормозного излучения выходы $Y_{44\text{Ca}}$, $Y_{48\text{Ca}}$, $Y_{35\text{Cl}} Y_{59\text{Co}}$ реакций $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$, $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$, $^{35}\text{Cl}(\gamma, n)^{34\text{mCl}}$ и $^{59}\text{Co}(\gamma, n)$ для заданной энергии электронов.

Для оценки средневзвешенных по потоку тормозного излучения выходов фотоядерных реакций $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$ и $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$ было проведено облучение сборки из хлорида кальция CaCl_2 и мониторинжной мишени тантала. Источником тормозного излучения был ускоритель электронов Varian Trilogy с энергией пучка 20 МэВ (ФМБЦ им. Бурназяна). Облученные образцы измерялись на полупроводниковых спектрометрах CanberraTM и OrtecTM с HPGe-детекторами (см. Раздел 1.3.). Эффективность регистрации γ -излучения спектрометров определялась с помощью смешанного калибровочного источника, содержащего ^{241}Am , ^{137}Cs , ^{133}Ba , ^{152}Eu , ^{60}Co .

Оценка плотности эффективного потока тормозных мишеней, проводилась по процедуре, описанной в разделе 4.2.2 с использованием мониторинжной мишени тантала. Зная плотность эффективного потока тормозного излучения на мишени хлорида кальция и рассчитав активность $^{34\text{m}}\text{Cl}$, ^{43}K и ^{47}Ca из γ -спектра облученной мишени (Рис. 4.9), можно получить искомые экспериментальные значения средневзвешенных выходов фотоядерных реакций из выражения (4.24).

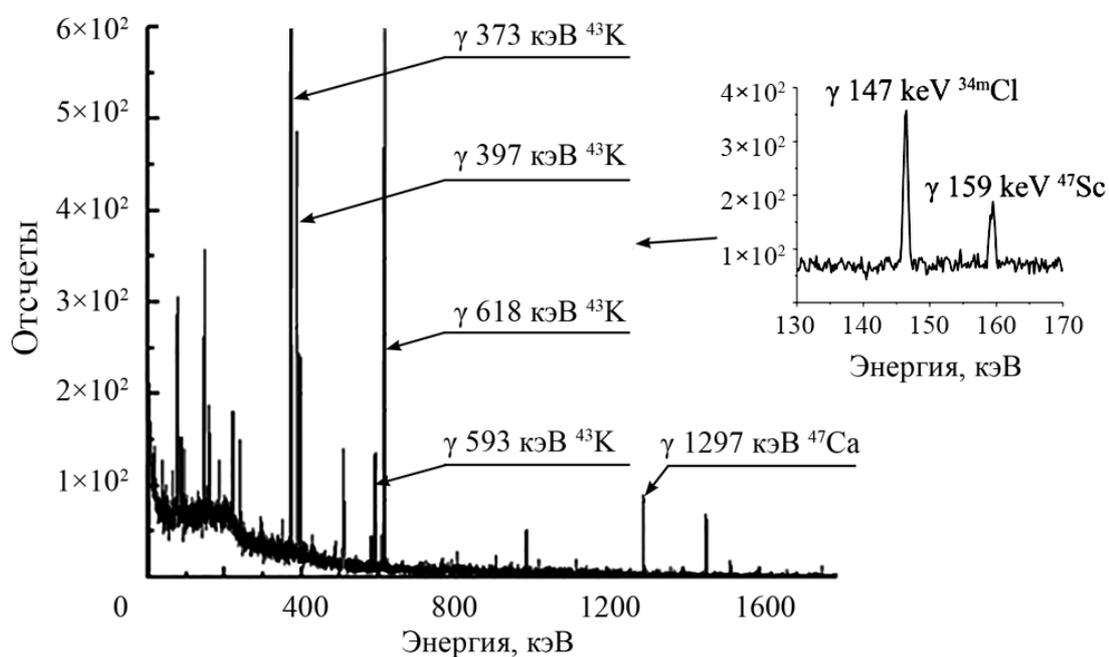


Рисунок 4.9 – Гамма-спектр облученной тормозным излучением мишени хлорида кальция.

Полученные экспериментальные значения средневзвешенных по потоку тормозного излучения выходов рассматриваемых реакций представлены в Табл. 4.3.

Таблица 4.3 – Сравнение полученных экспериментальных средневзвешенных выходов фотоядерных реакций на естественном кальции и хлоре с теоретическими значениями

	Средневзвешенный выход фотоядерной реакции		
	Y_{44Ca}	Y_{48Ca}	Y_{35Cl}
TALYS1.96	0,539	14,59	2,0
Эксперимент	0,398±0,020	13,70±0,69	2,1±0,2

Окончательное выражение для расчёта активности ^{41}Ca по измерению активности продукта реакции $^{44}Ca(\gamma, p)^{43}K$ можно записать в виде:

$$A_{41Ca} = 27.7 \cdot A_{60Co} \frac{A_{43K} \lambda_{58Co} \lambda_{41Ca} e^{-\lambda_{58Co} t_{оп}^y} t_{оп}^2}{A_{58Co} \lambda_{43K} e^{-\lambda_{43K} t_{п}^y} (t_{оп} + t_p)}, \quad (4.45)$$

по измерению активности продукта реакции $^{48}Ca(\gamma, n)^{47}Ca$:

$$A_{41Ca} = 9 \cdot A_{60Co} \frac{A_{47Ca} \lambda_{58Co} \lambda_{41Ca} e^{-\lambda_{58Co} t_{п}^y} t_{оп}^2}{A_{58Co} \lambda_{47Ca} e^{-\lambda_{47Ca} t_{п}^y} (t_{оп} + t_p)}, \quad (4.46)$$

а для расчета активности ^{36}Cl по содержанию продукта реакции $^{35}Cl(\gamma, n)^{34m}Cl$:

$$A_{36Cl} = 11,2 A_{60Co} \frac{A_{34mCl} (1 - e^{-\lambda_{58Co} t_{обл}^y}) e^{-\lambda_{58Co} t_{п}^y} \lambda_{36Cl} t_{оп}^2}{A_{58Co} (1 - e^{-\lambda_{34mCl} t_{обл}^y}) e^{-\lambda_{34mCl} t_{п}^y} (t_{оп} + t_p)} \quad (4.47)$$

где A_i – активность i -ого изотопа (Бк); λ_i – постоянная распада соответствующего изотопа (s^{-1}); $t_{оп}$, t_p , $t_{обл}^y$ и $t_{п}^y$ – времена работы реактора, его остановки, облучения тормозным излучением и паузы между окончанием облучения на ускорителе и началом измерений на полупроводниковом спектрометре соответственно (с).

Важно отметить, что предлагаемая методика количественного определения активности ^{36}Cl в образцах бетонов биологической защиты реактора, из-за короткого периода полураспада продукта фотоядерной реакции $^{35}Cl(\gamma, n)^{34m}Cl$, требует анализа образцов, облученных на ускорителе электронов в течение первых 1-1,5 часов после облучения.

4.2.3. Апробация и верификация разработанного подхода

Предложенная методика была проверена в ходе экспериментов на 52 образцах облученных конструкционных материалов реакторов РБМК-1000, отобранных в помещениях, характеризующихся высоким нейтронным фоном, графита, а также из корпуса реактора РБМК-1000[343,357,379]. Масса образцов была в диапазоне 0,05-2 г. Образцы облучались на ускорителях электронов с граничной энергией тормозного излучения 20 МэВ Varian Trilogy (ФМБЦ им. Бурназяна) и 40 МэВ LINAC 200 (ОИЯИ, Дубна). В них была определена активность γ -спектрометрическими и разработанными методами ^{40}K , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{94}Nb , ^{106}Ru , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, ^{125}Sb , ^{126}Sn , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{153}Gd , ^{154}Eu , ^{155}Eu , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{226}Ra , ^{232}Th , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Pu , ^{241}Am , ^{234}U , $^{235,236}\text{U}$, ^{238}U , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{55}Fe (см. Табл. 4.4).

Активность ^{59}Ni и ^{63}Ni относительно активности ^{60}Co разработанным методом определялась с использованием $^{58}\text{Ni}(\gamma, p)^{57}\text{Co}$ реакции. В γ -спектрах образцов облученных металлических конструкционных материалов реакторов РБМК-1000 была достоверно идентифицирована активность ^{57}Co , ^{58}Co и ^{60}Co (см. Рис. 4.10). А затем по формулам (4.33-4.34) было определено содержание ^{59}Ni и ^{63}Ni в каждом образце.

Для определения активности ^{93}Mo в образцах металлических конструкционных материалов реактора предложенным методом использовалась активность ^{99}Mo , ^{58}Co и ^{60}Co (см. Рис. 4.11). Затем по формуле (4.32) была рассчитана активность ^{93}Mo в образцах, которая составила $100-150 \pm 20-30$ мБк/г. Активность ^{93}Zr была найдена в одном образце, рассчитанная с использованием формулы (4.31), оказалась равной 6 ± 2 нБк/г.

Таблица 4.4 – Активность радионуклидов в облученных конструкционных материалах реактора РБМК-1000, полученная с помощью спектрометрических и фотоактивационных методов

Изотоп, Бк/г	Образцы облученных кожухов теплообменников					Образцы облученных клапанов теплообменников					Образцы облученных медно-никелевых труб					Образцы облученных сепараторов-пароперегревателей				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
⁴⁰ K	0.07	0.04	0.1	0.08	0.07	0.27	0.13	0.35	0.10	0.19	0.12	0.11	0.18	0.18	0.17	0.14	0.22	0.26	0.23	0.25
⁶⁰ Co	3.48	2.86	3.54	4.63	2.34	20.45	25.44	52.88	34.00	38.53	0.07	0.04	0.07	0.73	0.13	0.26	0.05	3.67	0.50	3.49
⁹⁰ Sr	0.04	0.06	0.03	0.06	0.02	0.11	0.16	1.08	0.37	0.87	0.05	0.48	0.42	0.14	0.13	0.16	0.25	0.54	0.24	1.63
⁹⁴ Nb	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.65	0.64	2.63	1.47	1.60	4×10 ⁻³	2×10 ⁻³	4×10 ⁻³	0.03	0.01	0.02	4×10 ⁻³	0.11	0.06	0.10
¹⁰⁶ Ru	0.15	0.1	0.13	0.17	0.1	0.71	0.75	0.83	0.91	0.96	0.08	0.08	0.12	0.12	0.11	0.02	0.16	0.22	0.16	0.22
^{108m} Ag	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.05	0.06	0.07	0.07	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
¹²⁵ Sb	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.16	0.17	0.19	0.21	0.22	0.02	0.02	4×10 ⁻³	0.03	0.03	0.05	0.04	0.06	0.06	0.06
¹²⁶ Sn	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03
¹³⁴ Cs	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.07	0.07	0.08	0.09	0.09	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
¹³⁷ Cs	0.04	0.04	0.03	0.09	0.04	0.35	0.40	0.90	1.45	0.80	0.11	0.87	0.64	0.72	0.72	0.15	0.25	0.29	0.31	0.53
¹⁵³ Gd	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.08	0.10	0.09	0.10	0.12	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03
¹⁵⁴ Eu	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.10	0.18	0.27	0.14	0.25	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.07	0.01	0.05
¹⁵⁵ Eu	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.09	0.07	0.09	0.09	0.08	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02
²¹⁴ Pb	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.13	0.13	0.134	0.15	0.16	0.02	0.02	0.03	0.07	0.03	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04
²¹⁴ Bi	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.14	0.14	0.154	0.17	0.18	0.02	0.02	0.03	0.09	0.02	0.05	0.04	0.05	0.03	0.05
²²⁶ Ra	0.28	0.19	0.26	0.31	0.21	1.18	1.14	1.15	1.26	1.36	0.20	0.21	0.32	0.14	0.28	0.05	0.37	0.43	0.34	0.04
²³² Th	0.08	0.05	0.07	0.1	0.06	0.39	0.40	0.43	0.47	0.50	0.03	0.03	0.05	0.06	0.04	0.90	0.08	0.13	0.07	0.12
^{239,240} Pu	0.03	0.02	0.08	0.05	0.01	0.12	0.17	0.53	0.33	0.37	5×10 ⁻³	5×10 ⁻³	5×10 ⁻³	0.02	0.23	0.01	0.04	0.15	0.18	0.09
²³⁸ Pu	0.01	0.01	0.02	0.01	3×10 ⁻³	0.05	0.06	0.17	0.12	0.12	3×10 ⁻³	2×10 ⁻³	3×10 ⁻³	7×10 ⁻³	0.10	0.01	0.02	0.07	0.06	0.04
²⁴¹ Pu	0.34	0.18	0.23	0.29	0.33	1.62	1.73	6.20	4.00	4.38	0.16	0.13	0.11	0.31	3.19	0.13	0.68	2.85	0.61	1.44
²⁴¹ Am	0.02	0.03	0.02	0.03	0.01	0.25	0.40	1.04	0.68	0.74	0.04	0.01	0.01	0.03	0.27	0.02	0.07	0.24	0.03	0.12
²³⁴ U	0.02	1×10 ⁻³	5×10 ⁻³	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³	0.01	2×10 ⁻²	2×10 ⁻²	2×10 ⁻²	3×10 ⁻²	7×10 ⁻³	3×10 ⁻³	1×10 ⁻³	3×10 ⁻³	2×10 ⁻³	3×10 ⁻³	2×10 ⁻³	1×10 ⁻³	4×10 ⁻³	4×10 ⁻³
^{235,236} U	3×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	2×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁵	2×10 ⁻³	2×10 ⁻³	1×10 ⁻³	3×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	4×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	9×10 ⁻⁵	9×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵
²³⁸ U	0.01	6×10 ⁻⁴	3×10 ⁻³	4×10 ⁻⁴	9×10 ⁻⁴	7×10 ⁻³	9×10 ⁻³	1×10 ⁻²	9×10 ⁻³	1×10 ⁻²	5×10 ⁻³	2×10 ⁻³	1×10 ⁻³	2×10 ⁻³	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻³	2×10 ⁻³	2×10 ⁻³	4×10 ⁻³	3×10 ⁻³
⁵⁹ Ni	0.71	0.72	0.62	0.59	0.65	0.93	0.56	0.46	1.67	0.71	0.476	0.60	0.60	0.58	0.60	0.46	0.44	0.43	0.46	0.63
⁶³ Ni	2.21	2.15	2.95	2.11	1.95	13.93	24.95	27.47	63.53	43.17	2.11	1.71	2.02	1.98	1.96	2.10	1.96	4.96	1.95	7.80
⁵⁵ Fe	0.93	0.67	0.79	0.63	0.63	2.83	9.12	3.21	9.94	7.14	0.67	0.94	0.84	1.06	0.70	0.73	0.62	0.62	0.60	0.68

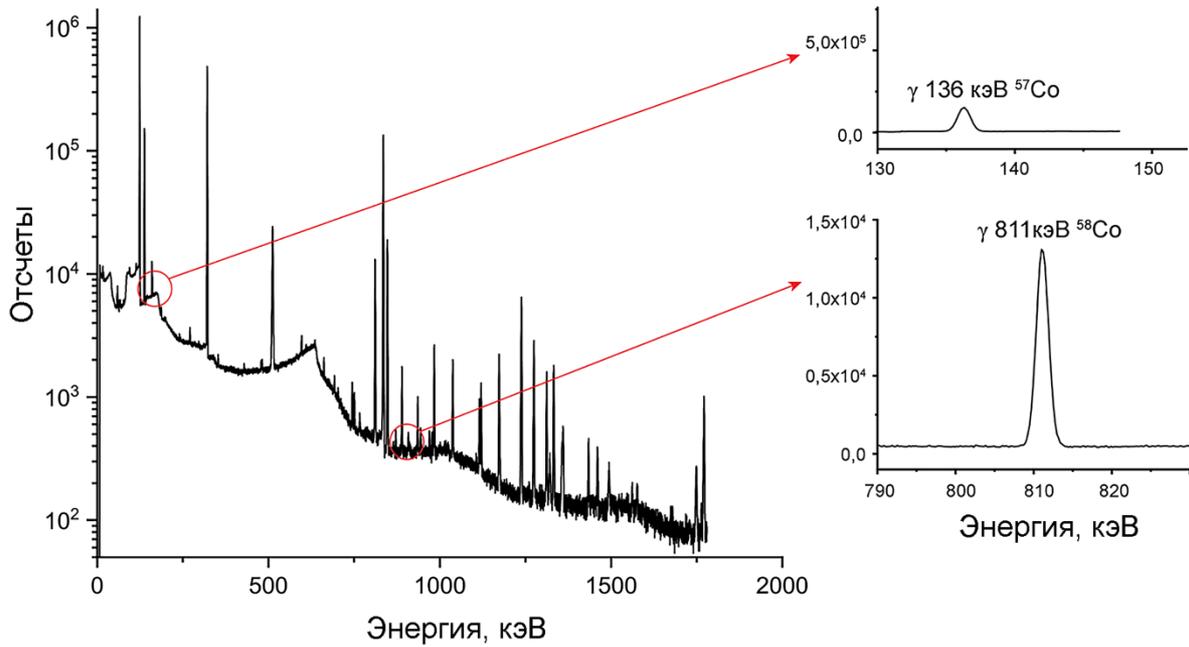


Рисунок 4.10 – Гамма-спектр фрагмента жалюзи системы вентиляции реактора РБМК-1000, облученного тормозным излучением с граничной энергией 40 МэВ.

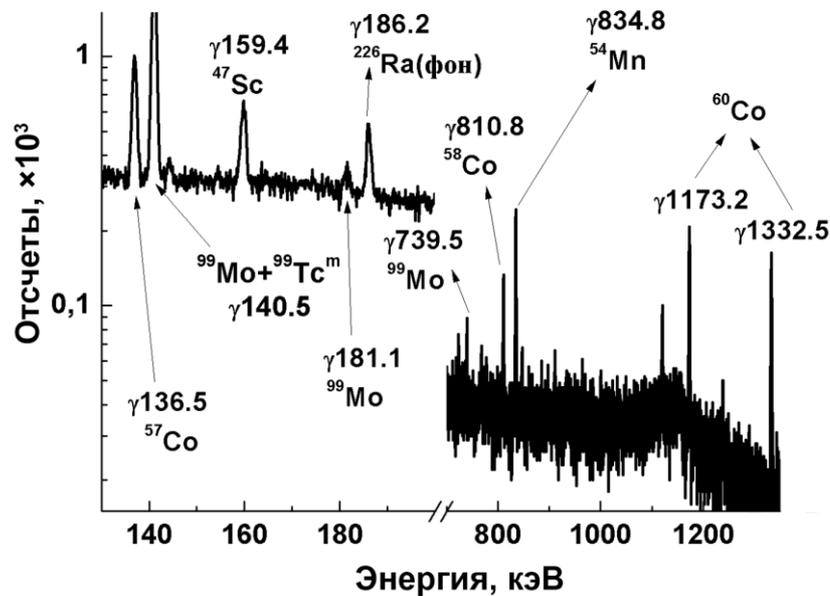


Рисунок 4.11 – Гамма-спектр фрагмента трубы реактора РБМК-1000, облученного тормозным излучением с граничной энергией 20 МэВ.

Активность ^{41}Ca в двух образцах биологической защиты реактора массой 2 г была исследована с целью проверки разработанного метода на образцах бетонов.

Образцы облучались тормозным излучением с граничной энергией 20 МэВ в течение 3 ч, затем в низкофоновой лаборатории были проведены γ -спектрометрические измерения образцов (Рис. 4.12). Наблюдение различных значений активности ^{60}Co и ^{58}Co в разных образцах подтверждает неравномерное распределение кобальта в материале биологической защиты реактора.

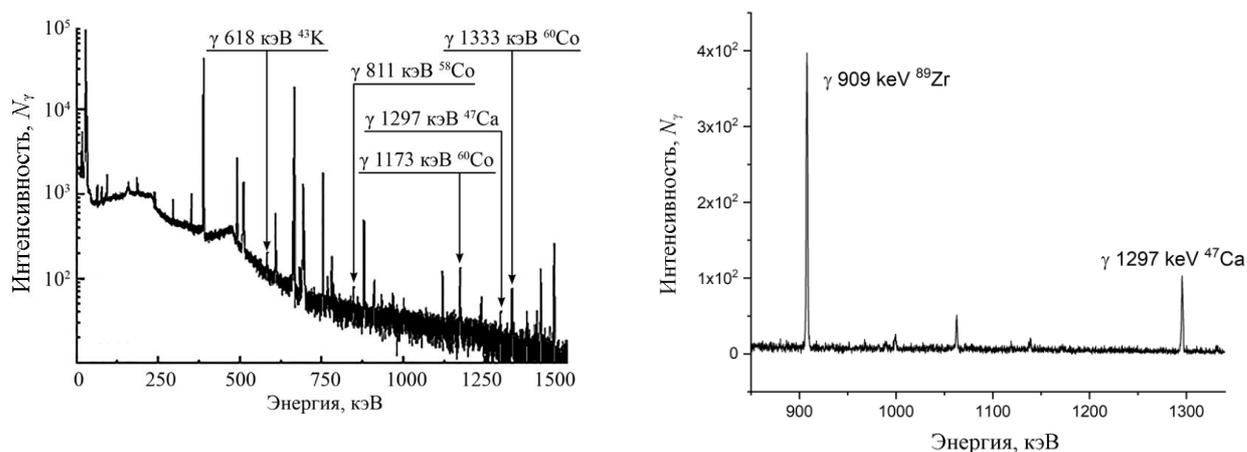


Рисунок 4.12 – Гамма-спектры фрагментов биологической защиты реактора, облученного тормозным излучением с граничной энергией 20 МэВ.

Полученные данные об активности ^{41}Ca для обоих образцов, рассчитанные с использованием реакций $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$ и $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$ представлены в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Активность ^{41}Ca в исследованных фрагментах биологической защиты реактора

Реакция, которая использовалась	Активность ^{41}Ca (1 образец), мкБк	Активность ^{41}Ca (2 образец), мкБк
$^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$	22 ± 10	25 ± 11
$^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$	$31,0 \pm 2,1$	$31,4 \pm 2,4$

Удельная активность изотопа ^{41}Ca достигает всего десятков мкБк при массе образцов в 4 г. Полученные результаты находятся в хорошем согласии между двумя образцами. Для измерений с использованием реакции $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$ наблюдаются значительно заниженные результаты и большая погрешность измерений. Это связано с непродолжительным периодом полураспада ^{43}K (22.3 ч) и длительной паузой между временами облучения и измерения остаточной активности на полупроводниковом спектрометре (несколько суток). При использовании этой реакции для

достижения наименьшего значения погрешности измерения образцов следует проводить непосредственно после облучения на ускорителе. Поэтому наиболее удобной фотоядерной реакцией для предложенного способа является $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$, несмотря на небольшое процентное содержание ^{48}Ca (0.19%) в природной смеси кальция, так как период полураспада ^{47}Ca составляет ~ 4 суток, а выход этой реакции в 40 раз больше, чем $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$ реакции.

Также разработанные методы были опробованы на фрагментах графита реактора РБМК-1000. В измеренных бета- и гамма-спектрах идентифицирована активность ^{36}Cl , ^{14}C , ^{60}Co , ^{94}Nb , ^{133}Ba , ^{137}Cs , ^{154}Eu (Рис. 4.13), полученные результаты показаны в Таблице 4.6.

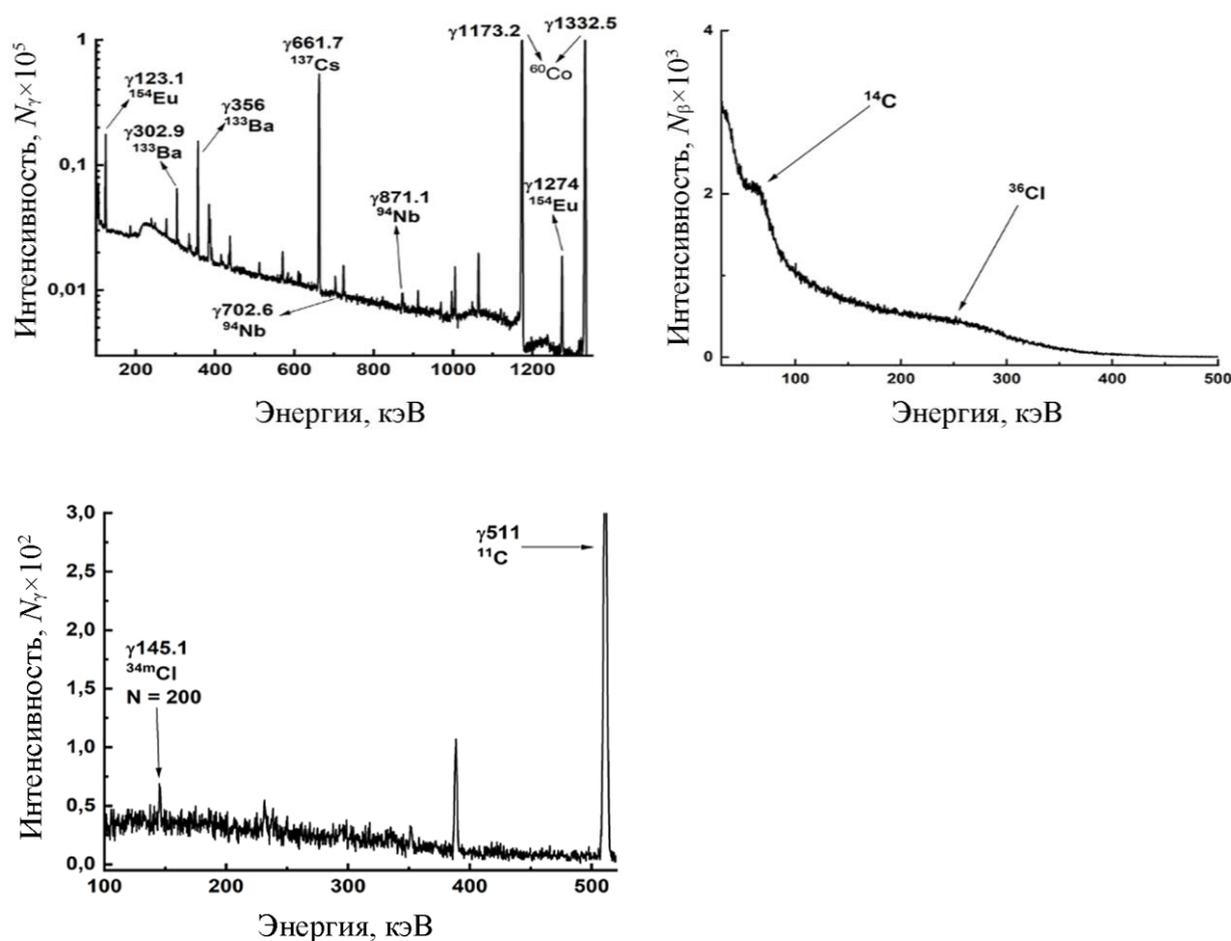


Рисунок 4.13 – Бета- и гамма-спектры фрагментов графита реактора ВВЭР-1000, облученного тормозным излучением с граничной энергией 20 МэВ.

Таблица 4.6 – Активность долгоживущих радионуклидов в графите реактора РБМК-1000, измеренная разработанными методами

Радионуклид	³⁶ Cl	¹⁴ C	⁶⁰ Co	⁹⁴ Nb	¹³³ Ba	¹³⁷ Cs	¹⁵⁴ Eu
Активность Бк/г	1020±±200	4080±±400	368±18	0,18±01	1,9±0,1	6,0±0,3	2,40±0,12

Поскольку среди долгоживущих радиоизотопов, для которых была разработана методика, именно изотопы никеля легко определяются радиохимическими методами, а их содержание в облученных конструкционных материалах достаточно велико, верификация разработанного подхода была проведена для них. Радиохимические исследования содержания ⁵⁹Ni и ⁶³Ni в изученных образцах проводились с использованием высокомолекулярной смолы Ni Resin. Полученные счетные образцы измерялись на антикомптоновском спектрометре с HPGe-детектором и NaI(Tl)-детекторами активной защиты. Подавление комптоновского фона в области низких энергий было не меньше, чем в 8 раз, что позволило с высокой точностью определить активность ⁵⁹Ni по характеристическому рентгеновскому излучению. Активность ⁶³Ni в счетных образцах определялась с использованием жидкостного сцинтилляционного счетчика (LSC) TRI-CARB 2500TR. Можно отметить, что чувствительность разработанного метода с использованием полупроводниковой гамма-спектрометрии значительно выше, чем радиохимического метода и наблюдается хорошее согласие между спектрометрическими и радиохимическими измерениями (см. Табл. 4.7).

Таблица 4.7 – Активность долгоживущих изотопов никеля в облученных конструкционных материалах реакторов РБМК-1000, полученная разработанным методом и радиохимическими методами

№	A(⁶³ Ni)фотоаквационный подход, Бк/г	A(⁶³ Ni)радиохимия, Бк/г
1	22,0±2,1	25,4±1,5
2	2,1±0,2	<2
3	1,60,2±	<2
4	1,50,2±	4,1±1,5
5	1,40,2±	<2

6	41,34,1±	43,2±1,5
---	----------	----------

Для подтверждения полученных данных об исходном соотношении ядер ^{58}Ni и ^{59}Co в исследованных фрагментах облученных металлических конструкционных материалов реактора, элементный состав образца 6 (см. Табл. 4.7). реактора РБМК-1000 был изучен методом сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом на электронном микроскопе JEOL JSM-IT500 с энергодисперсионным спектрометром Oxford X-MaxN. (см. Рис. 4.14). В результате было получено отношение Co к $\text{Ni} = 0,029(2)$. Как видно, это значение хорошо согласуется с нашими результатами.

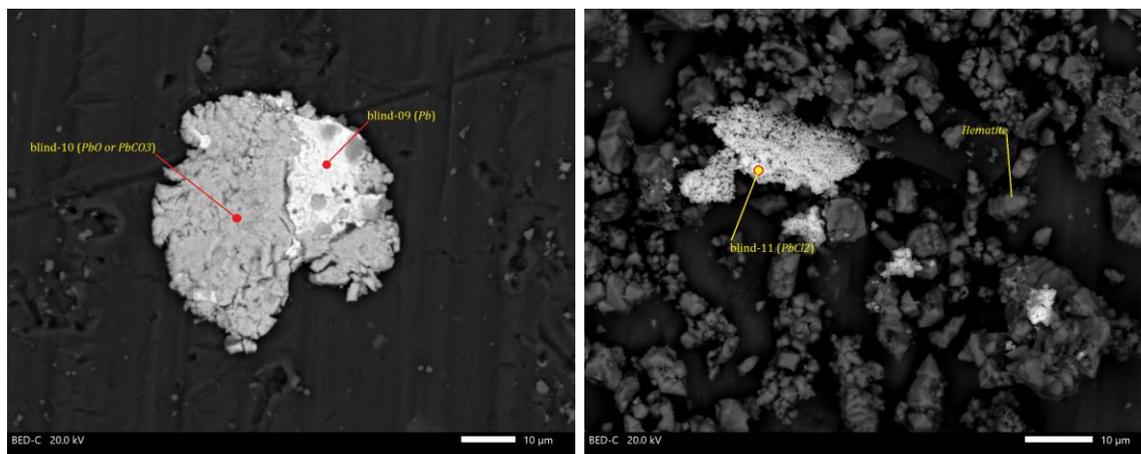


Рисунок 4.14 – Изображения фрагментов облученного металлического конструкционного материала из реактора РБМК-1000, полученные с помощью электронного микроскопа JEOL JSM - IT500.

В зависимости от массы исследуемых образцов конструкционных материалов и при условии использования полупроводниковых спектрометров с HPGe-детекторами чувствительность разработанных фотоактивационных методов определения активности составляет $\sim 10^{-6}$ - 10^{-9} Бк/г. Поскольку ПДК для чистых бета-излучателей составляет около 10^2 Бк/г [400], предложенный подход позволяет успешно измерять содержание всех вышеперечисленных радионуклидов, распадающихся без испускания γ -излучения, в облученных конструкционных материалах реакторов и РАО АЭС.

4.3. Новый способ определения активности ^{10}Be в конструкционных материалах АЭС по активности ^{94}Nb

Предложенный подход можно использовать для определения содержания долгоживущих трудно-измеряемых (DM) радионуклидов и относительно активности других долгоживущих γ -излучающих радионуклидов. Продукт реакции $^{93}\text{Nb}(n, \gamma)^{94}\text{Nb}$, ^{94}Nb с периодом полураспада $T_{1/2}=2,03 \times 10^4$ лет и γ -переходами с энергией 701 и 871 кэВ является также подходящим для предложенного фотоактивационного подхода легко-измеряемым (EM) радионуклидом. Ниобий, как химический элемент используется в материалах отражателей, сплавах, при легировании ТВЭЛов для улучшения их механических и коррозионных свойств, а также предотвращения радиационного распухания и как присутствует в виде примеси в нержавеющей стали. При ранее проводившихся исследованиях была обнаружена его достаточно широкая распространенность в конструкционных материалах и различных типах РАО, отобранных на АЭС [58,344,380]. Для предложенного подхода этот радионуклид имеет более подходящие характеристики (в первую очередь длительный период полураспада), однако в отличие от ^{60}Co , который встречается практически во всех образцах облученных конструкционных материалах реакторов и бетонов, ^{94}Nb встречается, в основном, только в сплавах конструкционных элементов тепловыделяющих элементов и отражателей.

Как обсуждалось ранее (см. Рис. 4.1) в облученных конструкционных материалах реакторов ^{10}Be накапливается за счет двух процессов: $^9\text{Be}(n, \gamma)^{10}\text{Be}$ реакции на бериллии и $^{10}\text{B}(n, p)^{10}\text{Be}$ реакции на боре. В результате второй реакции большой вклад в общую активность ^{10}Be формируется, в первую очередь, в двухконтурных водо-водяных ядерных реакторах, где борная кислота используется для управления интенсивностью цепной реакции деления (борное регулирование). Поэтому прогнозировать его концентрацию в отходах АЭС крайне сложно.

Для определения неизвестной исходной концентрации ^9Be и ^{10}B предлагается использовать реакции $^9\text{Be}(\gamma, 2n)^7\text{Be}$ и $^{10}\text{B}(\gamma, 2np)^7\text{Be}$, приводящие к образованию ^7Be с периодом полураспада $T_{1/2}=53$ дня, легко регистрируемого по γ -излучению 477 кэВ .

Анализ сечений нейтрон-захватных реакций на бериллии и боре показал, что сечение ${}^9\text{Be}(n, \gamma){}^{10}\text{Be}$ реакции на тепловых нейтронах равно $7,6 \pm 0,8$ мбн, а сечение ${}^{10}\text{B}(n, p){}^{10}\text{Be}$ реакции на тепловых нейтронах равно $6,4 \pm 0,5$ мбн, поэтому для расчетов можно использовать единое усредненное сечение $\sigma_{{}^9\text{Be}/{}^{10}\text{B}}^n = 7 \pm 1$ мбн.

Анализ сечений фотоядерных реакций на ${}^9\text{Be}$ показал, что при граничной энергии тормозного излучения 35-40 МэВ средневзвешенные по потоку тормозного излучения выходы $(\gamma, 2n)$ -реакции на ${}^9\text{Be}$ составляют 400-500 мкбн. А так как экспериментальные данные о сечениях $(\gamma, p2n)$ реакций на ${}^{10}\text{B}$ практически отсутствуют, поэтому были проведены исследования экспериментальных значений средневзвешенных выходов фотоядерных реакций на мишенях бора, бериллия и железа естественного изотопного состава при облучении их тормозным излучением с граничной энергией 20, 40 и 55 МэВ. Серия облучений проводилась с использованием ускорителей Varian Trilogy (ФМБЦ им. Бурназяна), LINAC-200 (ОИЯИ, Дубна), разрезного микротрона НИИЯФ МГУ. Для определения плотности эффективного потока тормозного излучения на мишенях использовались мониторные мишени тантала (см. Раздел 4.2.2).

После облучения активированные мишени исследовались в низкофоновой лаборатории на полупроводниковых спектрометрах CanberraTM и OrtecTM с HPGe-детекторами большого объема (см. Раздел 1.3.).

Мониторирование плотности эффективного потока тормозного излучения проводилось по ${}^{181}\text{Ta}(\gamma, n){}^{180}\text{Ta}$ реакции (см. Раздел 4.2.2).

При энергии тормозного излучения 40 МэВ образование ${}^7\text{Be}$ возможно в основном в $(\gamma, p2n)$ -реакции на ${}^{10}\text{B}$ и $(\gamma, 2n)$ -реакции на ${}^9\text{Be}$ (см. Рис. 4.15).

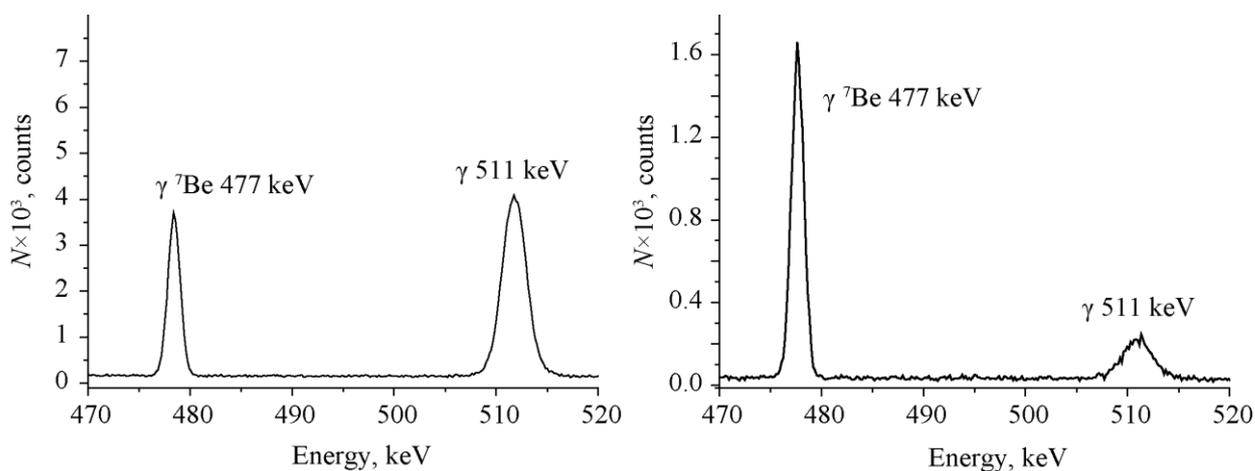


Рисунок 4.15 – Фрагменты γ -спектров облученных тормозным излучением с граничной энергией 40 МэВ мишеней природного бора (а) и природного бериллия (б).

Данные об эффективной плотности потока тормозного излучения и упомянутые выше поправки на различие энергетических порогов и кулоновских барьеров исследуемых реакций и мониторинговой реакции были использованы для расчета средневзвешенных по потоку выходов следующих реакций по формуле (4.24): ${}^9\text{Be}(\gamma, 2n){}^7\text{Be}$ и ${}^{\text{nat}}\text{B}(\gamma, x){}^7\text{Be}$ при граничной энергии тормозного излучения 40 и 55 МэВ; ${}^{10}\text{B}(\gamma, t){}^7\text{Be}$ при граничной энергии тормозного излучения 20 МэВ. Полученные результаты приведены в Таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Средневзвешенные выходы реакции заселения ${}^7\text{Be}$ при разных граничных энергиях тормозного излучения

E_{max} , МэВ	20	40			55	
Исходная мишень	Бор	Бор	Бериллий	Железо	Бор	Бериллий
Y , мкбн	11 \pm 2	390 \pm 40	423 \pm 40	455 \pm 30	920 \pm 90	675 \pm 90

Анализ полученных данных с учетом моделирования функции возбуждения $(\gamma, 2n)$ реакции для ${}^9\text{Be}$ показал, что для тормозного излучения с граничной энергией 37-40 МэВ для расчетов можно использовать единый средневзвешенный по потоку тормозного излучения выход $Y_{{}^9\text{Be}/{}^{10}\text{B}} = 400 \pm 30$ мкбн для ${}^9\text{Be}$ и ${}^{10}\text{B}$ в нержавеющей стали (так как в нержавеющей стали кроме железа еще присутствует 10% примесь хрома).

Таким образом наработанную активность ${}^7\text{Be}$ в исследуемом образце можно рассчитать по формуле:

$$A_{{}^7\text{Be}} = N_{{}^9\text{Be}+{}^{10}\text{B}} (1 - e^{-\lambda_{{}^7\text{Be}} t_{\text{обл}}^y}) Y_{{}^9\text{Be}/{}^{10}\text{B}} \Phi_\gamma \quad (4.48)$$

где $N_{{}^9\text{Be}+{}^{10}\text{B}}$ – число атомов ${}^9\text{Be}$ и ${}^{10}\text{B}$, $Y_{{}^9\text{Be}/{}^{10}\text{B}}$ – единый средневзвешенный выход фотоядерных реакций на ${}^9\text{Be}$ и ${}^{10}\text{B}$, Φ_γ – плотность эффективного потока тормозного излучения на мишени, рассчитанная согласно формулам (4.22) и (4.23), $\lambda_{{}^7\text{Be}}$ – постоянная распада ${}^7\text{Be}$, $t_{\text{ит}}$ – время облучения образца.

Так как в металлических конструкционных материалах, а следовательно и в исследуемых образцах наиболее распространенным химическим элементом является железо, то для исключения возможных методических ошибок, связанных с моделированием формы спектров тормозного излучения и погрешностей при определении абсолютных эффективностей регистрации γ -излучения предлагается исследовать не измерения абсолютных значений, а проводить относительные измерения выходов активности ${}^7\text{Be}$ по отношению к ${}^{54}\text{Mn}$, который одновременно вместе с ${}^7\text{Be}$ активируется в реакции ${}^{\text{nat}}\text{Fe}(\gamma, pn){}^{54}\text{Mn}$ при облучении исследуемых образцов металлических конструкционных материалах. Отношение масс железа и бериллия в исходном образце можно оценить из следующего выражения:

$$\frac{N_{{}^9\text{Be}+{}^{10}\text{B}}}{N_{{}^{56}\text{Fe}}} = \frac{A_{{}^7\text{Be}} (1 - e^{-\lambda_{{}^{54}\text{Mn}} t_{\text{обл}}^y}) (1 - e^{-\lambda_{{}^{54}\text{Mn}} t_{\text{изм}}^y}) e^{-\lambda_{{}^{54}\text{Mn}} t_{\text{п}}^y} Y_{{}^{56}\text{Fe}} \lambda_{{}^7\text{Be}}}{A_{{}^{54}\text{Mn}} (1 - e^{-\lambda_{{}^7\text{Be}} t_{\text{обл}}^y}) (1 - e^{-\lambda_{{}^7\text{Be}} t_{\text{изм}}^y}) e^{-\lambda_{{}^7\text{Be}} t_{\text{п}}^y} Y_{{}^9\text{Be}+{}^{10}\text{B}} \lambda_{{}^{54}\text{Mn}}} \quad (4.49)$$

Для наработки достаточного для предлагаемого подхода количества радионуклидов в образцах их необходимо облучать 2-3 часа потоком тормозного излучения. Время измерения спектров γ -лучей, как правило, составляет несколько часов. Таким образом период полураспада нарабатываемых радионуклидов $\gg t_{\text{обл}}$ и $t_{\text{изм}}$, поэтому можно упростить выражение (4.49), заменив $1 - e^{-\lambda t_{\text{обл}}} \approx \lambda t_{\text{обл}}$:

$$\frac{N_{{}^9\text{Be}+{}^{10}\text{B}}}{N_{{}^{56}\text{Fe}}} = 1,7 \frac{S_\gamma({}^7\text{Be}) e^{-\lambda_{{}^{54}\text{Mn}} t_{\text{п}}^y} Y_{{}^{56}\text{Fe}} \varepsilon_{{}^{54}\text{Mn}}}{S_\gamma({}^{54}\text{Mn}) e^{-\lambda_{{}^7\text{Be}} t_{\text{п}}^y} Y_{{}^9\text{Be}+{}^{10}\text{B}} \varepsilon_{{}^7\text{Be}}} \quad (4.50)$$

$$N_{9\text{Be}+^{10}\text{B}} = 1,7 N_{^{56}\text{Fe}} \frac{S_{\gamma}(^7\text{Be}) e^{-\lambda_{^{54}\text{Mn}} t_{\text{п}}^y} Y_{^{56}\text{Fe}} \varepsilon_{^{54}\text{Mn}}}{S_{\gamma}(^{54}\text{Mn}) e^{-\lambda_{^7\text{Be}} t_{\text{п}}^y} Y_{9\text{Be}/^{10}\text{B}} \varepsilon_{^7\text{Be}}} \quad (4.51)$$

где «1,7» – отношение постоянных распада ^{54}Mn и ^7Be $S_{\gamma}(^7\text{Be})$ – число отсчетов в фотопике с энергией 477 кэВ, сопутствующего распаду ^7Be , $S_{\gamma}(^{54}\text{Mn})$ – число отсчетов в фотопике с энергией 834 кэВ, сопутствующего распаду ^{54}Mn , $t_{\text{п}}$ – время паузы между окончанием облучения мишени на ускорителе электронов до начала измерений активности на полупроводниковом спектрометре, $\lambda_{^{54}\text{Mn}}$ – постоянная распада ^{54}Mn , $\lambda_{^7\text{Be}}$ – постоянная распада ^7Be , $\varepsilon(^{54}\text{Mn})$ – относительная эффективность регистрации по γ -линии 834 кэВ ^{54}Mn , $\varepsilon(^7\text{Be})$ – относительная эффективность регистрации по γ -линии 477 кэВ ^7Be .

Для определения активности ^{10}Be фотоядерным способом вместо активности ^{60}Co предлагается использовать данные об активности ^{94}Nb , а с учетом его большого периода полураспада по сравнению со временем эксплуатации реактора, можно записать:

$$A_{^{10}\text{Be}} = A_{^{94}\text{Nb}} \left[\frac{N_{9\text{Be}+^{10}\text{B}}}{N_{^{93}\text{Nb}}} \right] \frac{\lambda_{^{10}\text{Be}} \sigma_{9\text{Be}/^{10}\text{B}}^n}{\lambda_{^{94}\text{Nb}} \sigma_{^{93}\text{Nb}}^n} \quad (4.52)$$

где $A_{^{10}\text{Be}}$ – активность ^{10}Be (Бк), $A_{^{94}\text{Nb}}$ – активность ^{94}Nb (Бк), $N_{9\text{Be}+^{10}\text{B}}$ – неизвестное первоначальное содержание атомов бериллия и бора в образце конструкционных материалов реактора, $N_{^{93}\text{Nb}}$ – первоначальное содержание атомов ниобия в образце конструкционных материалов реактора, $\lambda_{^{10}\text{Be}}$, $\lambda_{^{94}\text{Nb}}$ – постоянные распада ^{10}Be и ^{94}Nb (с^{-1}), $\sigma_{9\text{Be}/^{10}\text{B}}^n = 7 \pm 1$ мбн – усредненное сечение нейтрон-захватных реакций на бериллии и боре $^9\text{Be}(n, \gamma)^{10}\text{Be}$ и $^{10}\text{B}(n, p)^{10}\text{Be}$ (бн), $\sigma_{^{93}\text{Nb}}^n$ – сечение $^{93}\text{Nb}(n, \gamma)^{94}\text{Nb}$ реакции (бн).

Таким же способом, как и для ^{59}Co из формулы (4.9), можно определить отношение неизвестного первоначального содержания атомов бериллия+бора и ниобия

в образце конструкционных материалов реактора, используя фотоядерную реакцию $^{93}\text{Nb}(\gamma, n)^{92}\text{Nb}$ и активность ^{92}Nb в исследуемом образце:

$$\frac{A_{7\text{Be}}}{A_{92\text{Nb}}} = \left[\frac{N_{9\text{Be}+^{10}\text{B}}}{N_{93\text{Nb}}} \right] \frac{(1 - e^{-\lambda_{7\text{Be}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{7\text{Be}} t_{\text{п}}^y} Y_{9\text{Be}/^{10}\text{B}}}{(1 - e^{-\lambda_{92\text{Nb}} t_{\text{обл}}^y}) e^{-\lambda_{92\text{Nb}} t_{\text{п}}^y} Y_{92\text{Nb}}} \quad (4.53)$$

Ну а дальше, для определения активности ^{10}Be проводить расчеты аналогичные, детально описанным в предыдущем разделе.

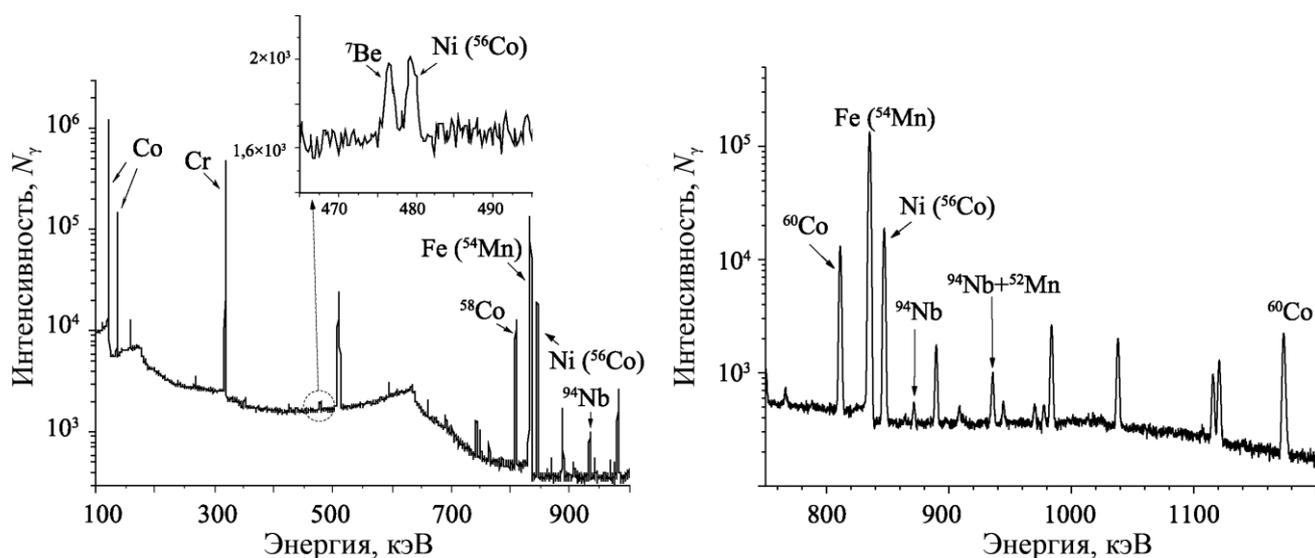


Рисунок 4.16 – Фрагменты γ -спектра образца конструкционного материала реактора РБМК-1000, облученного тормозным излучением с граничной энергией 40 МэВ.

Таблица 4.9 – Активности ^{10}Be (Бк/г) в некоторых исследованных образцах конструкционных материалов и РАО АЭС

Образец из облученного кожуха теплообменника	Образец из облученных демпферов теплообменника	Образец из облученных трубок из медно-никелевого сплава	Образец из облученных труб сепаратора
2	4,5	<0,5	1,5

Активационная методика определения ^{10}Be может значительно упростить процедуры выявления, контроля и паспортизации этого изотопа в конструкционных материалах и радиоактивных отходах различных типов. В свете значительного

объема радиоактивных отходов, образующихся на АЭС, предлагаемый метод является более эффективным по сравнению с традиционными радиохимическими методами. Расчётная погрешность метода составляет около 15-20%, чувствительность метода — 1 Бк/г. Как правило, допустимые концентрации бериллия в облученных материалах составляют 500 Бк/г, как видно предложенный метод значительно превышает пределы требуемой точности измерений.

Минимальная масса образца, необходимая для анализа предложенным способом [343,357,379], составляет всего несколько мг, в то время как на ускорителях электронов возможно облучение мишени массой до сотен грамм. Таким образом, при использовании фотоактивационного подхода возможно облучение до нескольких сотен образцов конструкционных материалов или радиоактивных отходов одновременно, что значительно уменьшает время анализа образцов и снижает затраты по сравнению с традиционными радиохимическими методами.

Глава 5. Апробация разработанных методов

5.1. Исследование поведения аварийных топливных выпадений в окружающей среде

Искусственные радионуклиды и, прежде всего, наиболее радиотоксичные актиниды стали постоянными компонентами биосферы в связи с испытаниями ядерного оружия и авариями на ядерных объектах [401]. Основной формой нахождения трансурановых радионуклидов в окружающей среде являются радиоактивные микрочастицы (горячие частицы) [222,402–408].

Загрязнение земной поверхности горячими частицами имеет различную структуру и радионуклидный состав в зависимости от источника выброса. Как правило, выпадение радиоактивных осадков носит неравномерный «пятнистый» характер. Более того, форма загрязнения постоянно меняется во времени из-за процессов миграции и распада радионуклидов.

Возможными сценариями уменьшения размера горячих частиц и повышения их биодоступности являются, прежде всего, процессы выветривания и растворения. Наряду с этим существенный вклад могут вносить и биологические процессы [409–411]. Например, установлено влияние «радиотрофных» почвенных микрогрибов на разрушение горячих частиц [412,413]. В этом случае их расщепление или фрагментация происходит за счет взаимодействия с мицелием микромицета, в процессе которого образуются более мелкие частицы, подверженные повышенному выветриванию.

Радионуклиды из горячих частиц могут накапливаться в качестве компонентов биогеоценозов и включаться в пищевые цепи. Интенсивность их разрушения зависит от внешних условий, структуры и состава частиц, обстановки в районе выпадения. Горячие частицы представляют значительную опасность для здоровья при попадании в организм, в основном, при вдыхании. Мелкие горячие частицы с α -излучателями представляют более значительную радиологическую опасность, чем

более крупные, так как проникают глубже в легкие, где и оседают на очень длительное время [414,415]. Они же являются источником подвижных форм особо опасных радионуклидов, выделяющихся при растворении и разрушении подобных частиц. Поскольку горячие частицы представляют непосредственную угрозу для окружающей среды и здоровья, информация об их характеристиках имеет важное значение при оценке воздействия на окружающую среду районов, загрязненных частицами.

Во время аварии на 4-м блоке Чернобыльской АЭС (ЧАЭС) в окружающую среду попало большое количество мелкодисперсного топлива в виде частиц, в основном размером 1–10 мкм [416–418]. При этом выброс топливных выпадений в окружающую среду был растянут во времени, что привело к появлению частиц с разным выгоранием топлива. Различное выгорание способствовало разному тепловыделению, результатом чего стало образование топливосодержащих материалов разных модификаций, разрушение которых может происходить с разной скоростью.

За последние годы ситуация с топливными выпадениями на территории Чернобыльской зоны отчуждения претерпела значительные изменения - существенное влияние на текущую радиоэкологическую ситуацию в ближней зоне ЧАЭС оказала установка второго конфайнмента.

Однако это ни в коей мере не снижает актуальность изучения поведения радионуклидов, находящихся в составе горячих частиц аварийного выброса ЧАЭС, в меняющихся условиях окружающей среды для использования этого опыта для других возможных аварийных ситуаций с выбросом частиц облученного ядерного топлива, а также при его захоронении.

В сухую погоду и во время пожаров эти «горячие» частицы могут подниматься с восходящими конвективными потоками воздуха и достигать зоны дыхания человека. В настоящее время получены многочисленные данные о содержании и пространственном распределении в почвах этих территорий только ^{137}Cs . Тогда как информация о ^{90}Sr и тем более долгоживущих трансурановых нуклидов гораздо

более разрозненная и малочисленная. В тоже время ^{90}Sr в несколько раз радиологически опаснее по сравнению с ^{137}Cs из-за следующих свойств: ядерные характеристики, является химическим аналогом кальция и на порядок большие коэффициенты перехода «почва-растение-человек». Все вышеперечисленное приводит к тому, что при поступлении в организм человека, вклад активности ^{90}Sr даже на уровне нескольких процентов по сравнению с активностью ^{137}Cs формирует внутреннюю дозу облучения, сравнимую с внутренней дозой от радиоцезия. Альфа-излучающие трансурановые радионуклиды чернобыльского происхождения ввиду своих длительных периодов полураспада представляют еще большую опасность при поступлении в организм человека.

5.1.1. Материалы и методы исследования

Исследования поведения аварийных топливных выпадений проводились на образцах почв из ближней 5-км зоны ЧАЭС (опытные участки Полесского государственного радиэкологического заповедника и Чернобыльской зоны отчуждения с разными уровнями радиоактивного загрязнения, а также на образцах почв, отобранных на отдельных территориях пострадавших в результате выпадений от аварии на ЧАЭС Российской Федерации – Клинцовский и Новозыбковский районы Брянской области; и Республики Беларусь – Хойникский и Брагинский районы Гомельской области Почвенный покров этих территорий, в основном, представлен минеральными автоморфными почвами легкого механического состава, на отдельных участках — гидроморфными минеральными и органогенными почвами.

В начале были проведены рекогносцировочные работы, направленные на оценку общей радиационной обстановки полигонов, в результате чего были выбраны точки с разным уровнем загрязненности. Затем в этих точках методом конверта с шагом 1-2 м на глубину до 50 см отбирались послойно образцы почв.

В отдельных образцах почвы были выделены горячие частицы массами от 10 до 500 мкг. Отбор горячих частиц проводился по следующей методике: предварительно образцы почв исследовались на HPGe-спектрометрах в области 100 кэВ. В ряде проб было обнаружено характеристическое $K\alpha$ -излучение урана, появление

которого может проявиться при ионизации атомов урана. Очевидно, что для появления такого излучения уран должен находиться только в виде фрагментов топлива значительных размеров. Из этих образцов с помощью радиографии и визуально были отобраны горячие частицы для последующих исследований.

В γ -спектроскопических исследованиях использовались следующие приборы: полупроводниковый HPGe-спектрометр Ortec объемом 1 см^3 с тонким входным бериллиевым окном и разрешением 300 эВ на линии 17 кэВ, а также полупроводниковые спектрометры CanberraTM и OrtecTM с HPGe-детекторами большого объема (см. Раздел 1.3).

Для исключения возможных систематических ошибок и сравнения поведения изучаемых радионуклидов с вертикальной миграцией ^{137}Cs основная часть исследований проводилась в низкоэнергетической области. Изучались выходы K_x -излучения Ba (распад ^{137}Cs), Gd (распад изотопов Eu), L_x -излучения U и Np, а также выходы γ -квантов с энергиями 59 кэВ (^{241}Am), 86 и 105 кэВ (распад ^{155}Eu) и γ 123 кэВ (распад ^{154}Eu). Близость по энергии позволила практически исключить методические погрешности в определении коэффициентов относительной эффективности регистрации γ -квантов. Они составили не более 5%.

Для измерений в низкоэнергетической области необходимо было подавить комптоновский фон, поэтому использовался антикомптоновский спектрометр с HPGe-детектором с эффективностью регистрации 20% по сравнению с NaI(Tl) детектором размерами 3'x3". Спектрометр может работать в режиме подавления комптоновского фона или $\gamma\gamma$ -совпадений. В результате в спектре антисовпадений достигается коэффициент подавления комптоновского фона около 10, при этом интенсивность γ -линии не изменяется, если она не совпадает с другими γ -переходами.

Регистрация ^{90}Sr в образцах почвы, донных отложениях пруда-охладителя и горячих частицах проводились по разработанным спектрометрическим методам регистрации ^{90}Sr путем измерения спектров электронов $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ с помощью CsI(Tl) сцинтилляционного спектрометра с тонким входным окном или K_x -излучения, сопровождающее распад ^{90}Sr (Глава 3) [287,419].

Для того, чтобы избежать безвозвратных потерь горячих частиц основные измерения активности изотопов Pu определялось по L_{α} -излучению, сопровождающему α -распад изотопов Pu (Глава 2) [200]. Также были проведены радиохимические исследования отдельных частиц. Для оценки изотопного состава α -излучателей, а также расчета удельной активности отдельных α -излучающих радионуклидов перевод радионуклидов из горячих частиц в раствор производили путем их полного кислотного вскрытия с применением концентрированных HF, HNO₃, HCl в тефлоновом стакане. Частица растворялась полностью, полученный раствор упаривался до влажных солей. Влажные соли растворялись в HNO₃ и количественно переносились с той же кислотой в центрифужную пробирку. Для анализа отбиралась аликвота раствора горячей частицы. Проба упаривалась с сульфатом натрия, сухой остаток растворяли в буферном растворе сульфата аммония с pH=2±0,05 и переносили в электролитическую ячейку для электролиза. Электролитическое осаждение радионуклидов проводили на диск из нержавеющей стали. Контроль полноты осаждения осуществляли путем повторного электролиза. Для этого буферный раствор, оставшийся после первого электролитического осаждения, упаривали и повторно производили электроосаждение на диск из нержавеющей стали. Оба диска последовательно исследовали на α -спектрометре в одинаковых условиях. Контроль показал, что при первом электролитическом осаждении на диск переносится почти 100% содержащихся в буферном растворе U, Pu, Am, Cm. Измерения проводили на α -спектрометре Alpha Analyst. Полученный спектр от первого электролиза представлен на Рисунке 5.1.

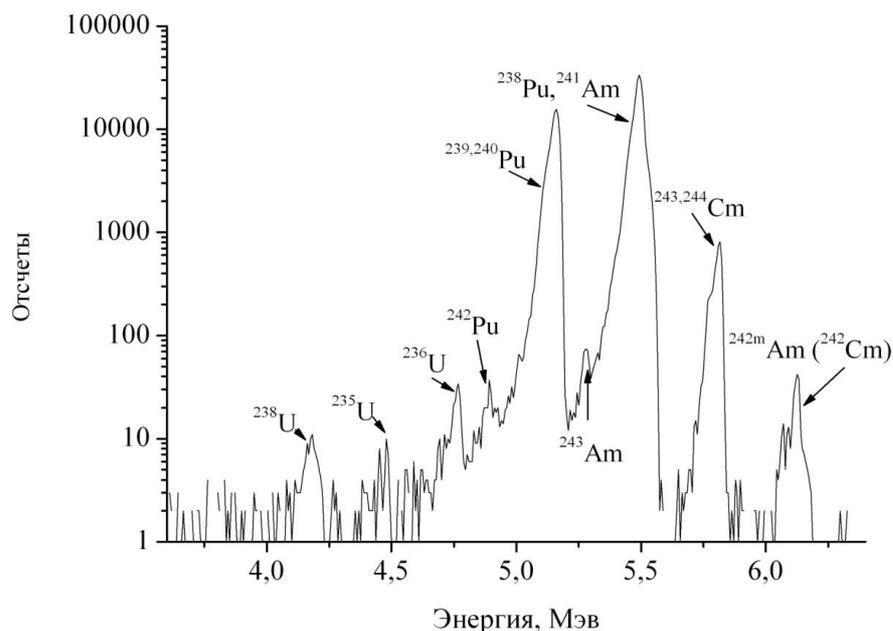


Рисунок 5.1 – Суммарный α -спектр частицы горячей частицы чернобыльского происхождения.

Использованный метод дал возможность оценить изотопный состав α -излучателей в горячей частице. Из изученных спектров было установлено, что в образце присутствуют $^{234-236}\text{U}$, ^{238}U , ^{242}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, $^{238}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$, ^{243}Am , $^{243,244}\text{Cm}$, ^{242}Cm .

Полученные данные об изотопном составе дали возможность выбрать дальнейшую схему радиохимического анализа, которая позволяла бы разделить изотопы U, Pu, Am+Cu и ^{90}Sr и оценить их активность.

Наличие в пробе таких радиоактивных изотопов как ^{242}Pu и ^{243}Am делало невозможным использование соответствующих трассеров для расчета коэффициентов химического выхода плутония и америция. Коэффициент химического выхода плутония оценивали по разнице удельных интенсивностей α -пигов $^{239,240}\text{Pu}$ в суммарном спектре (Рис. 5.1) и после радиохимического отделения от смеси изотопов. Коэффициент химического выхода плутония составил 99,3%.

Коэффициент химического выхода америция и кюрия оценивали по разнице удельных интенсивностей α -пиков ^{241}Am в суммарном спектре и после радиохимического отделения от смеси изотопов. Коэффициент химического выхода америция и кюрия составил 45,2%.

Для оценки активности ^{241}Pu , активный слой счетного образца плутония с поверхности диска из нержавеющей стали стравливали раствором H_2SO_4 . Полученный раствор количественно переносили в сцинтилляционную вialу, добавляли сцинтилляционный коктейль марки Ultima Gold AB и проводили измерение активности ^{241}Pu на жидкостном сцинтилляционном спектрометре TRI-CARB 2500 TR. Изотопы урана определялись с использованием в качестве трассера ^{232}U для определения химического выхода.

Оценку химического выхода стронция осуществляли гравиметрическим методом. Измерение активности ^{90}Sr осуществляли на жидкостном сцинтилляционном спектрометре TRI-CARB 2500 TR. Расчет активности осуществляли по методу двойных энергетических окон.

Изучение дисперсного состава горячих частиц в образцах почв проводилось с помощью радиографических методов (Рис. 5.2).

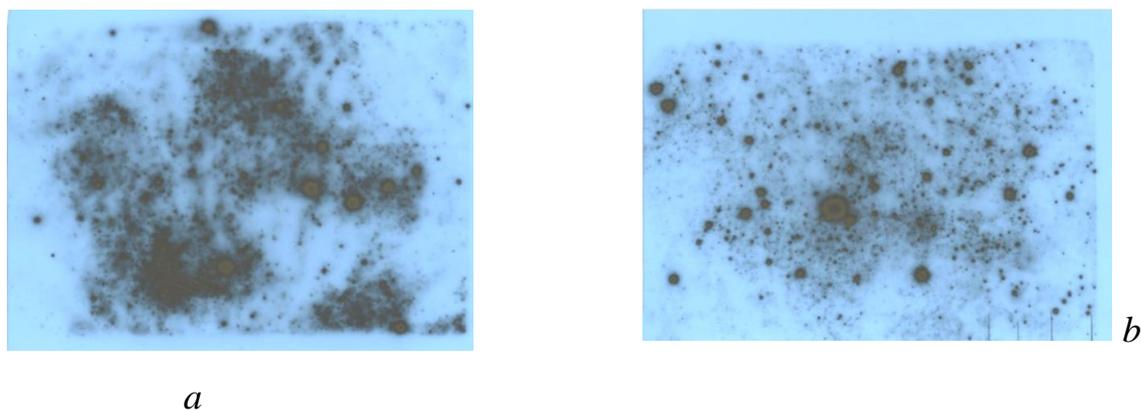


Рисунок 5.2 – Радиография горячих частиц в образцах дерново-слабоподзолистых пылепесчаных почв (а — слой 0-2 см, б — слой 2-4 см).

Для оценки дисперсного состава горячих частиц использовалась экспериментальная зависимость между диаметром пятен потемнения (в пикселях) и дозой (произведение активности ^{90}Sr (Бк) в топливных частицах на время экспозиции).

Зависимость была получена при экспозиции на рентгеновской пленке в течение разного времени линейки из единичных топливных частиц. Данные частицы были выделены из образцов почвы и для каждой из них предварительно была измерена активность ^{90}Sr инструментальным способом.

Для понимания механизмов процессов деструкции горячих частиц методом последовательных экстракций были определены формы нахождения ^{90}Sr и ^{137}Cs в исследуемых образцах почв. Выщелачивание проводилось в трех повторах для каждого пробоотбора при соотношении твердой и жидкой фаз 1:5. Для определения в щелочах содержания ^{137}Cs применялся γ -спектрометрический метод, ^{90}Sr определялся β -радиометрическим методом после радиохимического выделения.

5.1.2. Динамика поведения антропогенных радионуклидов в почвах территорий, пострадавших в результате аварии на ЧАЭС

Ближняя 5-км зона ЧАЭС

При изучении миграции антропогенных радионуклидов в ближней зоне ЧАЭС, следует отметить, что по сочетанию ландшафтных факторов стока, эта зона относится к территориям с абсолютным преобладанием инфильтрации над поверхностным стоком. Здесь широко развиты различные сочетания механических, сорбционных и глеевых барьеров. Поэтому первоначальные прогнозы по скорости миграции радиоактивных выпадений были достаточно оптимистичными [217]. Однако уже в конце 90-х годов в грунтовых водах в районах захоронений погибшего соснового леса (ПВЛРО «Рыжий лес») были обнаружены изотопы плутония в значительном количестве ($\sim 10^{-10}$ Ки/кг) [420]. Указанная территория подверглась максимальному радиоактивному загрязнению, мощность экспозиционной дозы γ -излучения в первые месяцы после выброса составляла десятые доли Зв/час, в результате чего большая часть сосновых насаждений погибла.

Было заложено 435 точек отбора, расстояние между точками было 5-10 м. На отдельных участках отбирались образцы почвы в виде колонок (~ 100) и разделялись по слоям: по 2 см (4 слоя) и затем по 5 см до глубины 30 или 60 см. Всего было

исследовано больше 2500 образцов (работы выполнялись в том числе и при поддержке российско-белорусского гранта РФФИ №20-57-00009 «Глубокие нейронные сети для автоматизации измерения низких активностей радионуклидов в образцах» и РФФИ №19-05-50095 «Радиоактивные микрочастицы в атмосфере, педосфере и гидросфере: экологический риск и здоровье населения»).

В отобранных пробах почв исследовательского полигона «Рыжий лес» спектрометрическими методами были определены активности радионуклидов ^{60}Co ($T_{1/2}= 5.27$ лет), ^{90}Sr ($T_{1/2}=28.79$ лет), ^{137}Cs ($T_{1/2}=30.07$ лет), $^{154,155}\text{Eu}$ ($T_{1/2}=8.59$ лет и 4.76 лет, соответственно), ^{94}Nb ($T_{1/2}=2.03\times 10^4$ лет), ^{241}Am ($T_{1/2}= 432.2$ лет) и ^{243}Cm ($T_{1/2}= 29.1$ лет), $^{238,239,240}\text{Pu}$ ($T_{1/2}=87.7$ лет, 2.4×10^5 лет, 6.6×10^3 , соответственно).

Результаты исследований показали, что пространственное распределение радиоактивных выпадений на территории экспериментального полигона «Рыжий лес» крайне неоднородно (см. Рис. 5.3 и Табл. 5.1). Можно отметить, что в настоящее время вклад ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am и изотопов плутония в общее загрязнение территории полигона является преобладающим.

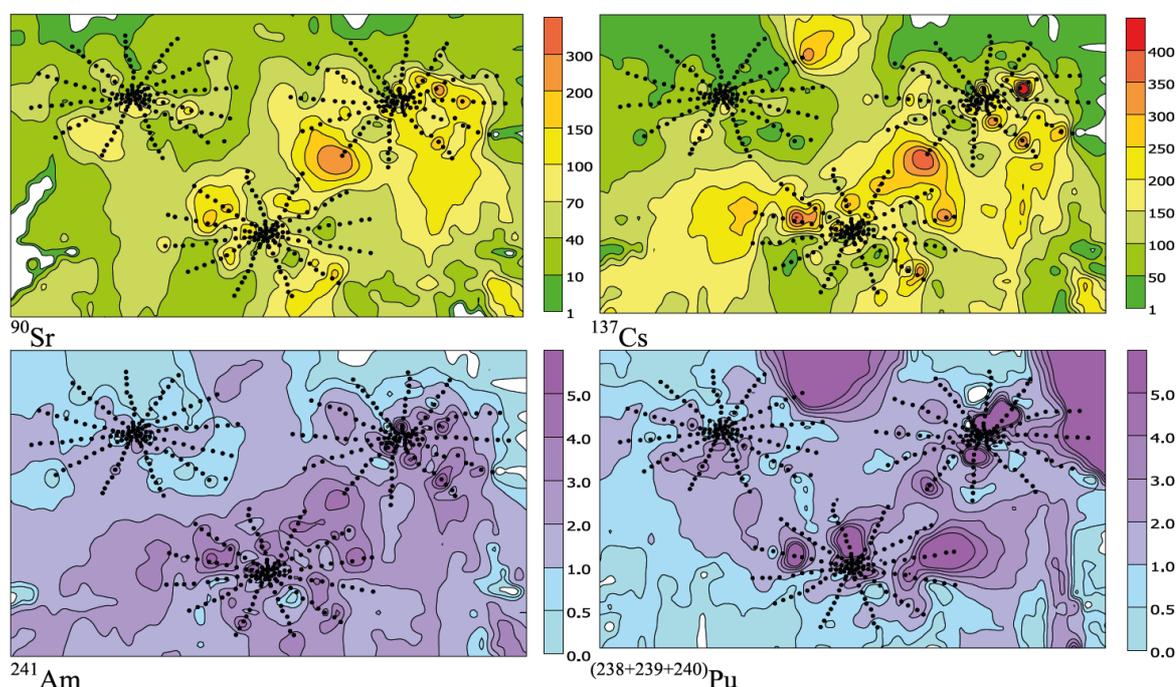


Рисунок 5.3 – Распределение радионуклидов на трех изученных участках полигона «Рыжий лес» в первом слое (0-2 см) МБк/м².

**Таблица 5.1 – Содержание радиоактивных изотопов
в почвах изученных участков полигона «Рыжий лес» МБк·м⁻² на 2010 г.**

		⁹⁰ Sr	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs	¹⁵⁴ Eu	¹⁵⁵ Eu	²⁴¹ Am	^{238,239,240} Pu
участок 1	Среднее	70,2	0,50	118,6	0,76	0,40	1,79	1,59
	Стандартное отклонение	62,5	0,44	111,4	0,81	0,42	1,92	4,83
	Коэффициент вариативности, %	75,7	74,5	77,7	87,5	87,2	87,5	175,4
участок 2	Среднее	55,3	0,65	151,8	0,99	0,51	2,21	1,46
	Стандартное отклонение	43,8	0,42	94,2	0,67	0,35	1,52	2,45
	Коэффициент вариативности, %	64,8	56,9	56,7	62,1	61,5	61,6	103,1
участок 3	Среднее	34,0	0,29	61,4	0,37	0,20	0,85	1,09
	Стандартное отклонение	33,5	0,26	59,4	0,38	0,20	0,84	1,34
	Коэффициент вариативности, %	77,1	76,2	80,0	83,4	79,8	83,2	96,5

В Таблице 5.2 представлены данные об активности изученных радионуклидов на поверхности почв полигонов, отобранные в 2019 г. после установки второго конфайнмента.

**Таблица 5.2 – Данные об активности изученных радионуклидов
в верхних слоях почвы (0-5 см) на 2019 г.**

№ полигона Место отбора	Активность, Бк/г						
	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	²⁴¹ Am	⁹⁴ Nb	⁶⁰ Co	Am/Sr	Am/Cs
1 ЛЭП	128,30	21,80	4,83	0,040	0,008	0,22	0,04
2 Ново-Шепеличи	2,62	0,14	0,15	0	0,007	1,11	0,058
3 Чистогаловка	76,20	17,60	8,74	0,037	0,072	0,49	0,115
4 Припять	280,00	24,36	10,12	0,098	0,015	0,41	0,036
5 Рыжий лес	51,60	9,61	2,71	0,009	0,004	0,28	0,052

На Рисунке 5.4 приведены фрагменты γ -спектра поверхностного образца почвы с высоким уровнем загрязненности.

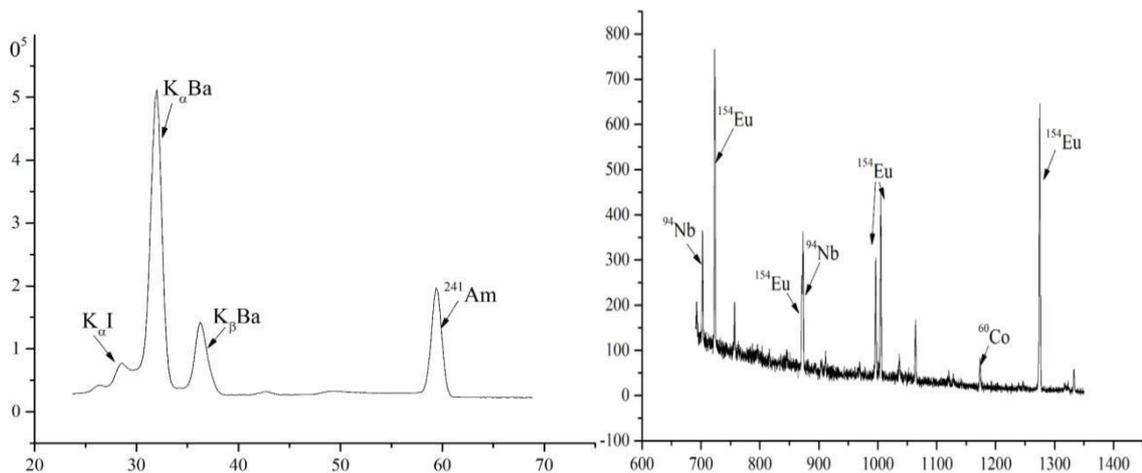


Рисунок 5.4 – Фрагменты образца верхнего слоя почвы полигона в низко-энергетической области (а) и высокоэнергетической области (б).

Анализ рассчитанных значений изотопных отношений (Рис. 5.5-5.7) и их сравнение со значениями, полученными для выпадений топливной компоненты выброса в ближней части зоны отчуждения ЧАЭС [408,416], показали, что изученные полигоны характеризуются загрязнением суперпозицией топливной и конденсационной компонент выпадений. В результате выявлено anomalous соотношение $A(^{241}\text{Am})/A(^{137}\text{Cs})$, величина меняется от 0,004 до 0,215. Отметим, что на основании результатов ранее проведенных исследований [227,421] эта величина ожидалась равной 0,025. Соотношение $A(^{241}\text{Am})/A(^{90}\text{Sr})$ тоже выпадает из характерных значений $\sim 0,1$.

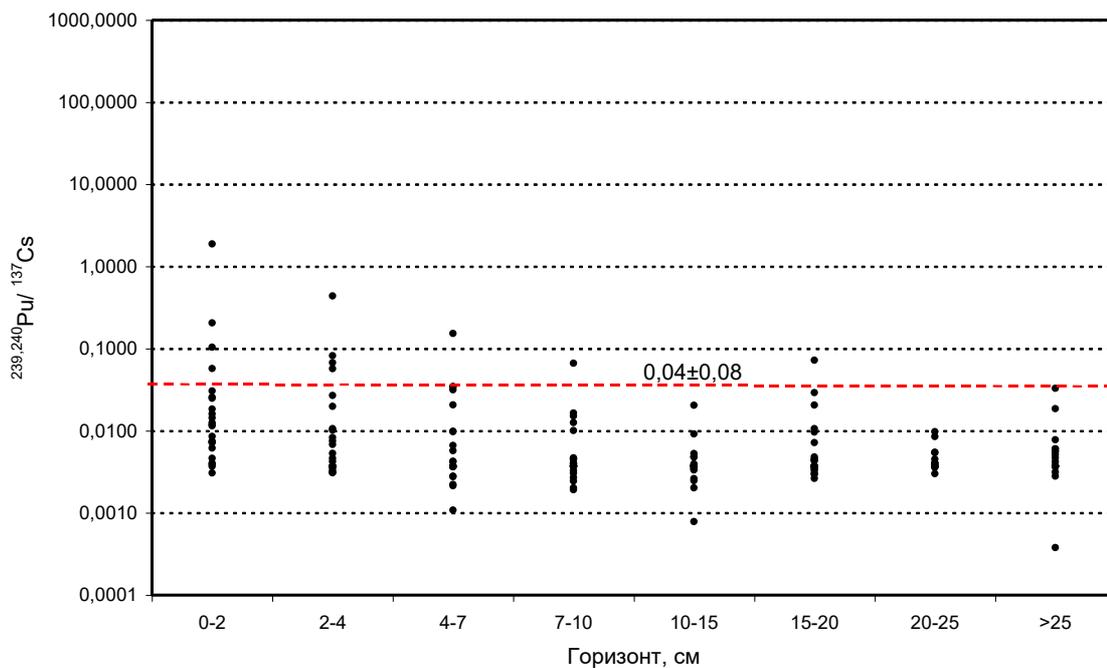


Рисунок 5.5 – Значения изотопного отношения $^{239,240}\text{Pu} / ^{137}\text{Cs}$ в профиле почв изученных полигонов. Пунктирная линия – среднее значение $^{239,240}\text{Pu} / ^{137}\text{Cs}$ в профиле почв в целом.

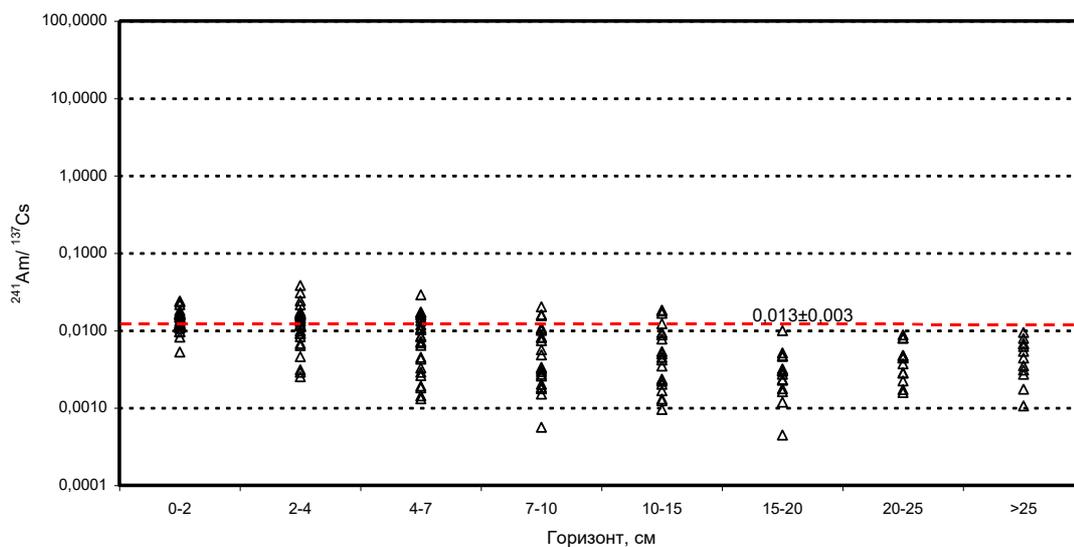


Рисунок 5.6 – Значения изотопного отношения $^{241}\text{Am} / ^{137}\text{Cs}$ в профиле почв изученных полигонов. Пунктирная линия – среднее значение $^{241}\text{Am} / ^{137}\text{Cs}$ в профиле почв в целом.

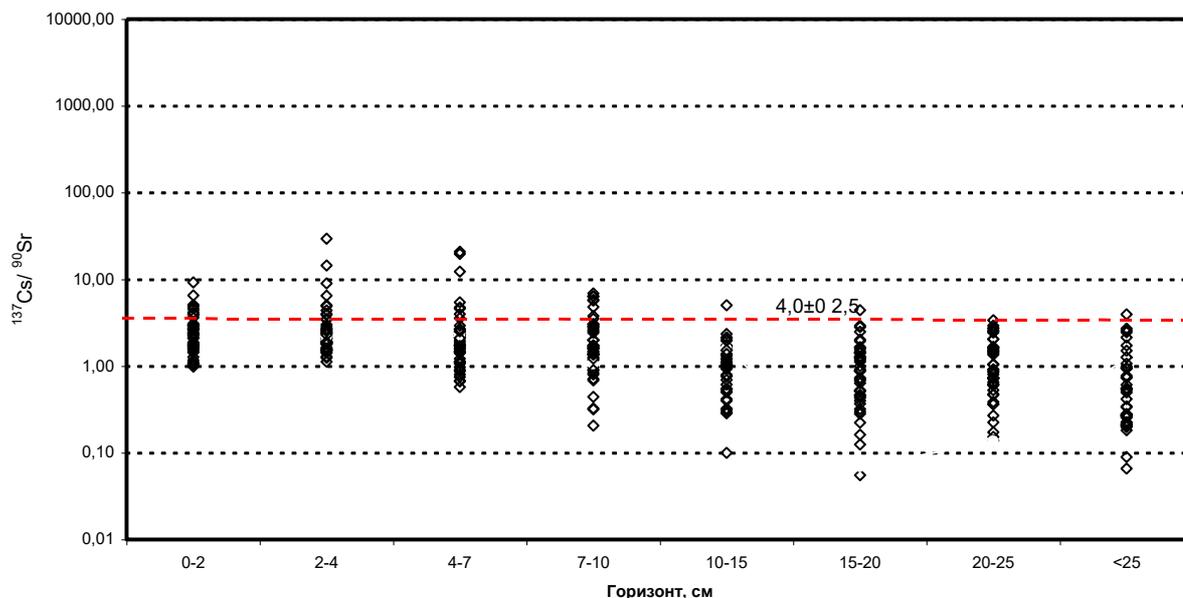


Рисунок 5.7 – Значения изотопного отношения $^{137}\text{Cs} / ^{90}\text{Sr}$ в профиле почв изученных полигонов. Пунктирная линия – среднее значение $^{137}\text{Cs} / ^{90}\text{Sr}$ в профиле почв в целом.

Несмотря на то, что активность ^{60}Co уменьшилась к настоящему времени в 75 раз, надежно наблюдаются в образцах почвы активности ^{60}Co и ^{94}Nb , которые, вероятнее всего, связаны с попаданием фрагментов конструкционных материалов из объекта «Укрытие» при демонтаже в процессе установки второго конфайнмента.

Соотношение мобильных форм ^{90}Sr и ^{137}Cs в исследованных образцах почвы демонстрирует устойчивое преобладание ^{90}Sr по сравнению с ^{137}Cs (Табл. 5.3).

Таблица 5.3 – Соотношения мобильных форм ^{90}Sr и ^{137}Cs в верхних слоях автоморфных почв

Почвенный слой	NH_4Ac	HCl	HNO_3	$(\text{NH}_4\text{Ac} + \text{HCl})$
Содержание ^{90}Sr в экстрактах, % от суммы четырех экстракций				
0-2 см	34,5	19,8	5,8	54,3
2-4 см	41,9	22,7	21,5	64,6
Содержание ^{137}Cs в экстрактах, % от суммы четырех экстракций				
0-2 см	3,8	1,5	5,1	5,3
2-4 см	3,3	1,4	4,4	4,7

На Рисунке 5.8 для примера приведены данные об относительной активности ^{241}Am , ^{137}Cs , ^{90}Sr и изотопов плутония по глубине в отдельных разрезах пылевато-

песчаных почв и болотных минеральных глинисто-песчаных почвах. Отмечается практически одинаковое поведение этих радионуклидов, из чего можно сделать предположение, что здесь наблюдаются миграция горячих частиц, в виде субмикронных структур. Скорее всего наблюдается деструкция горячих частиц на более мелкие фрагменты.

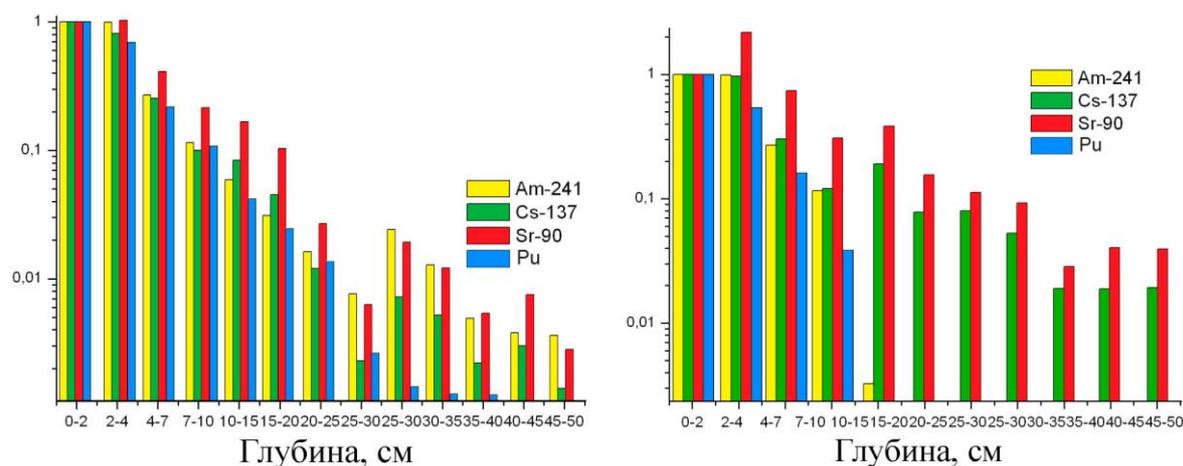


Рисунок 5.8 – Гистограммы относительной активности Cs, Sr, Am и изотопов плутония в пылевато-песчаных почвах (слева) и в болотных минеральных глинисто-песчаных почвах ближней 5-км зоны ЧАЭС (справа), активность дана в относительных единицах: активность каждого слоя нормирована на активность первого слоя.

Отдельные территории России и Беларуси, пострадавшие в результате аварии на ЧАЭС

Для исследования поведения антропогенных радионуклидов в окружающей среде были проведены исследования образцов почв на отдельных территориях пострадавших в результате выпадений от аварии на ЧАЭС Российской Федерации – Клинцовский и Новозыбковский районы Брянской области; и Республики Беларусь – Хойникский и Брагинский районы Гомельской области (работа выполнена при поддержке российско-белорусского гранта РФФИ №20-57-00009 «Глубокие нейронные сети для автоматизации измерения низких активностей радионуклидов в образцах» и РФФИ №19-05-50095 «Радиоактивные микрочастицы в атмосфере,

педосфере и гидросфере: экологический риск и здоровье населения»). Исследования распределения радионуклидов по глубине проводились на незатронутых сельскохозяйственной деятельностью участках, пробы отбирались в виде разрезов до глубины ~60 см.

Фрагменты типичных γ -спектров образцов почв в низкоэнергетической области приведены на Рисунке 5.9.

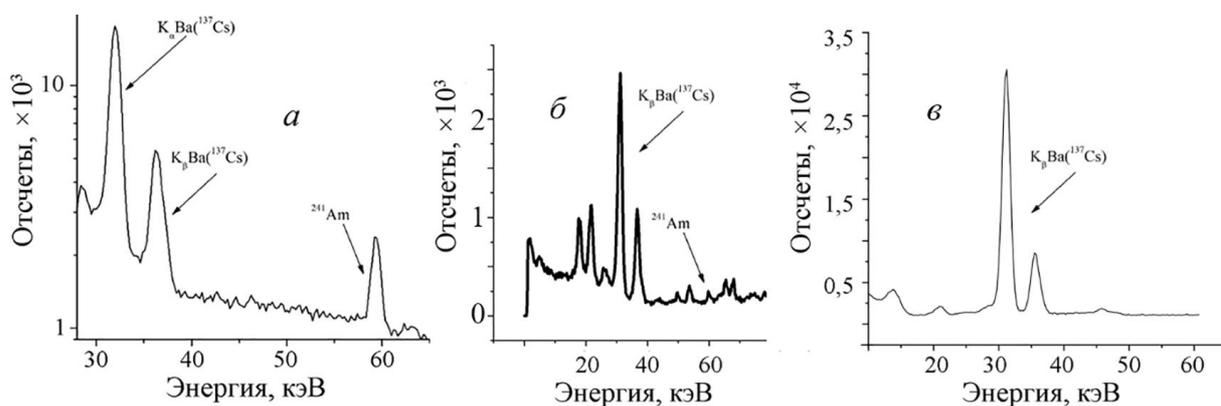


Рисунок 5.9 – Фрагменты γ -спектров верхнего слоя почв в низкоэнергетической области, отобранных в Хойникском районе (а), Новозыбковском (б) и Клинцовском районе (в)

При использовании слабоактивных проб возникают проблемы с калибровкой спектрометра по эффективности регистрации γ -квантов в области низких энергий из-за разной плотности изучаемых образцов. Поэтому были проведены методические исследования по учету изменения эффективности регистрации γ -лучей в пробах большого объема. Для этого сравнивалась активность ^{137}Cs , определенная по выходу K_{β} -излучения Ba (36 кэВ) и γ -лучей с энергией 662 кэВ. Различие в активности связывалось с изменением плотности в исследуемых образцах почвы. Из этих данных были получены выражения для определения поправки при измерении активности ^{241}Am (59 кэВ):

$$A(^{241}\text{Am})^* = A(^{241}\text{Am}) \cdot (1,6 - 0,6 A(662 \text{ кэВ})/A(K_{\beta} \text{ Ba})), \quad (5.1)$$

где $A(^{241}\text{Am})$ – активность ^{241}Am измеренная со стандартной калибровкой по эффективности регистрации γ -квантов, $A(K_{\beta}\text{Ba})$ – активность ^{137}Cs , измеренная по выходу K_{β} -излучения Ba (36 кэВ), $A(662\text{ кэВ})$ – активность ^{137}Cs , измеренная по γ -линии 662 кэВ.

Измерение концентрации ^{90}Sr в образцах почв проводилось с помощью разработанной нерадиохимической методики. Предлагаемый метод основан на измерении энергетического спектра электронов, сопровождающих распад ^{40}K , ^{90}Sr и ^{137}Cs (Глава 3) [287]. Основные γ -спектроскопические исследования трансурановых нуклидов проводились путем измерения L_x -излучения урана и нептуния U, Np и γ 59 кэВ ^{241}Am согласно разработанного метода [200]. Для ряда образцов были проведены исследования α -спектров трансурановых нуклидов после их радиохимического выделения. Счетные образцы Pu и Am готовили методом электролиза, измерения проводили на α -спектрометре AlphaAnalyst. Альфа-спектры америция и изотопов плутония после радиохимического разделения представлены на Рисунке 5.10. Как хорошо видно, на представленных рисунках уверенно фиксируются все вышеперечисленные α -излучающие нуклиды. Эти исследования были выполнены для всех изученных вертикальных разрезов до глубины 20–25 см.

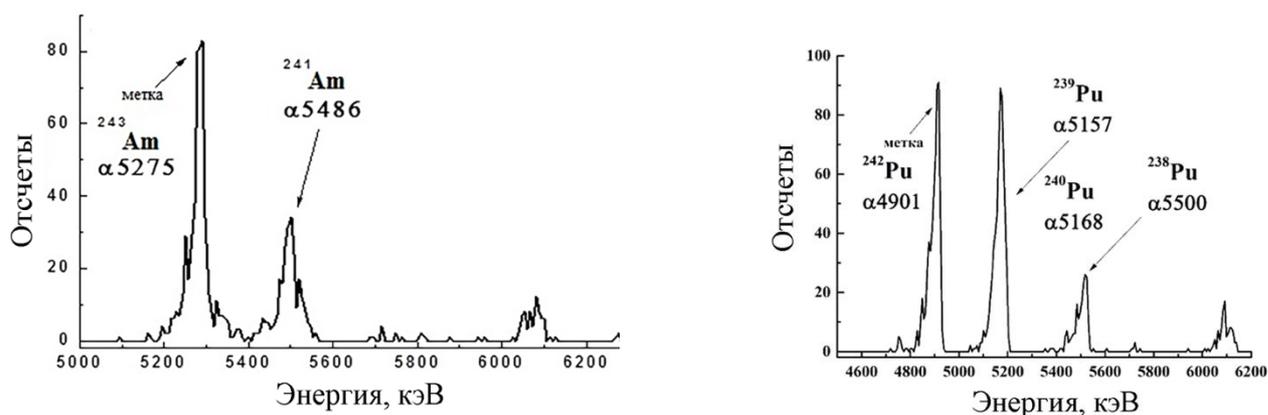


Рисунок 5.10 – Фрагменты α -спектра почв Хойникского района с выделенными изотопами америция и плутония.

**Таблица 5.4 – Активность радионуклидов в верхнем слое почв
исследованных полигонов (Бк/кг)**

Полигон	Cs	Am	Pu	Sr	Sr/Am	Cs/Sr
Ивановка (Хой- никский район)	3283	5,8	8,0	86	15,0	37,8
Дубровное(Бра- гинский район)	1113	10,3	6,7	81	8,0	13,6
Соболи (Брагин- ский район)	1185	17,5	4,7	90	5,1	13,1

В отобранных образцах почвы Брагинского района Гомельской области в поверхностном слое активность ^{137}Cs в среднем составляет 1200 Бк/кг, активность ^{90}Sr составляет 5-10 % от активности ^{137}Cs , а активность ^{241}Am составляет около ~1% по сравнению ^{137}Cs . Подобные изотопные соотношения позволяют предположить, что в Брагинском районе, выпадения имеют, главным образом, аэрозольное происхождение.

На исследовательском полигоне Клинцовского района Брянской области (см. Рис. 5.11) была выделена только активность ^{137}Cs (зафиксированный максимум активности на поверхности 9000 Бк/кг, в среднем в этой местности ~1000 Бк/кг), что свидетельствует о чисто аэрозольном характере загрязнения.

Вертикальное распределение радионуклидов в профиле почв показало существенное влияние физико-химических форм выпадений, характеристик почвенного покрова, свойств радионуклидов как изотопов конкретных химических элементов, роющей деятельности животных и т.д. В зависимости от водного режима почв отмечены как экспоненциальные формы профилей распределения радионуклидов в почве, так и распределения с максимумом («гауссианы»). На Рисунке 5.11 приведены примеры типичных профилей распределения радионуклидов по глубине в некоторых разрезах.

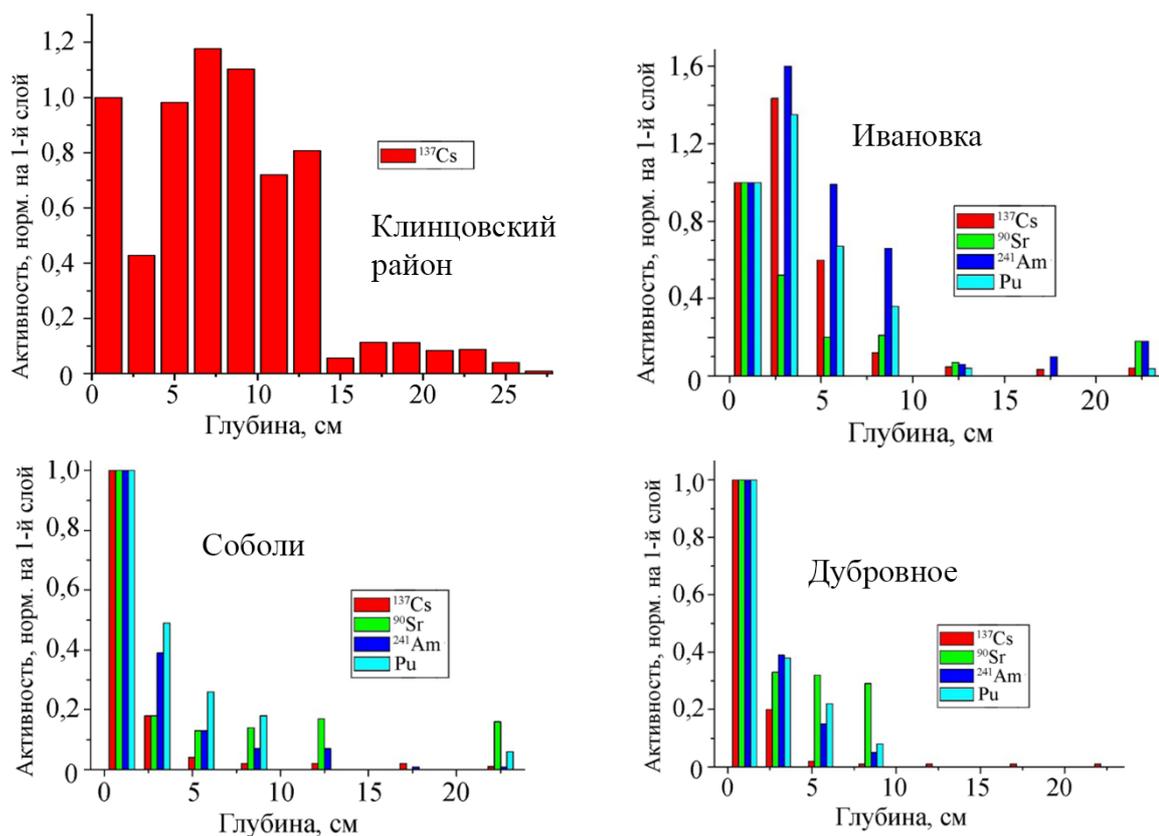


Рисунок 5.11 – Гистограммы относительного распределения радионуклидов в вертикальных разрезах исследованных полигонов.

Полученные данные указывают, что ^{137}Cs в основном аккумулирован в верхнем 0–10 см слое. Анализ результатов показывает, что ^{137}Cs выпал из аэрозольных выпадений, а присутствие ^{90}Sr и трансурановых нуклидов в отдельных разрезах обусловлено топливной компонентой [422].

5.1.3. Расчет параметров вертикальной миграции антропогенных радионуклидов в почвах исследовательских полигонов

Возможность построения прогнозных оценок перераспределения радионуклидов в почвенном профиле имеет исключительно важное практическое значение. Прогноз содержания радионуклидов в корнеобитаемом слое почвы природных и искусственных фитоценозов позволяет сделать оценку изменения их подвижно-

сти в цепях миграции в компонентах этих систем, а также получить более адекватные долговременные оценки изменения мощности экспозиционной дозы гамма-излучения, формируемого на местности гамма-излучающими радионуклидами.

Как известно, динамика перехода радионуклидов из почвы в растения определяется тремя основными процессами - выносом радионуклида из корнеобитаемого горизонта почвы, динамикой содержания биологически доступных форм радионуклида в этом слое почвы и физическим распадом радионуклида.

Анализ полученных и опубликованных данных показал, что интенсивность вертикального переноса радионуклидов выброса ЧАЭС в почвенном профиле существенно зависит от характеристик почвенного покрова (физико-химических и водно-физических свойств почвы) и свойств радионуклидов как радиоизотопов химических элементов. Специфическое поведение аварийных выпадений в почвенном профиле по сравнению с глобальными выпадениями в большей мере присуще радионуклидам, выпавшим в составе мелкодисперсных высокоактивных частиц ядерного топлива.

Ранее преимущественное внимание уделялось изучению вертикальной миграции ^{137}Cs в почвах, в меньшей степени ^{90}Sr , изотопам плутония и другим радионуклидам. Выпадения ^{90}Sr , изотопов плутония и других трансурановых элементов в составе топливных горячих частиц в результате аварии на ЧАЭС предопределили принципиально иную динамику мобильности указанных радионуклидов в почвах на топливных следах выпадений. Наиболее значимыми факторами, определяющими такую динамику, являются характеристики топливных частиц (степень физико-химической трансформации их матрицы) и характеристики почвенно-растительного покрова территории, влияющие как на интенсивность трансформации топливных частиц, так и на перенос различных форм вышеуказанных радионуклидов в почвенном профиле.

Расчет параметров вертикального переноса радионуклидов в профиле почв проводился с использованием модифицированной конвективно-диффузионной модели переноса Иванова Ю.А. [423], учитывающей процессы диффузии и направленного переноса радионуклидов:

$$C(x,t) = C_0 \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \exp\left(-\frac{(x-u \cdot t)^2}{4D \cdot t}\right) - \frac{u \cdot x}{D} \exp\left(-\frac{u \cdot x}{D}\right) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x+u \cdot t}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \right] \right\} \quad (5.2)$$

где: C_0 , $C(x, t)$ — содержание радионуклида в почвенном слое x в начальный момент времени t_0 и в момент времени t , Бк/г; D — коэффициент диффузии радионуклида, $\text{см}^2 \times \text{год}^{-1}$; u — скорость конвективного переноса радионуклида с током влаги, $\text{см}^2 \times \text{год}^{-1}$.

Полученные коэффициенты диффузии (D) и скорость конвективного переноса (u) для некоторых профилей почв самых высокоактивных участков (1 и 2) экспериментального полигона «Рыжий лес» приведены в Таблицах 5.5-5.7.

Таблица 5.5 – Параметры переноса ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{241}Am и $^{238,239,240}\text{Pu}$ в профиле почв заболоченных участков полигона «Рыжий Лес»

Точка отбора	Параметр, $\text{см}^2 \times \text{год}^{-1}$	^{90}Sr	^{137}Cs	^{154}Eu	^{241}Am	Pu
Уч. 1 т. 48	D	7,25E-02	7,25E-02	6,94E-02	7,57E-02	1,39E-01
	u	1,73E-01	1,64E-01	1,58E-01	1,55E-01	7,88E-02
Уч. 1 т. 138	D	1,23E-01	6,31E-02	–	4,10E-02	2,68E-01
	u	3,15E-01	2,55E-01	–	2,43E-01	1,89E-01
Уч. 1 т. 114	D	1,67E-01	4,10E-02	4,10E-02	4,10E-02	4,10E-02
	u	9,46E-05	1,17E-01	1,04E-01	1,10E-01	8,51E-02
Уч. 1 т. 24	D	2,27E-01	8,83E-02	5,68E-02	5,99E-02	9,46E-02
	u	1,58E-01	1,67E-01	1,77E-01	1,80E-01	1,39E-01
Уч. 1 т. 66	D	3,78E-01	1,17E-01	1,73E-01	1,55E-01	1,99E-01
	u	2,65E-01	2,02E-01	1,89E-01	1,89E-01	5,99E-06
Уч. 1 т. 132	D	4,73E-01	5,99E-01	3,15E-01	3,15E-01	4,10E-02
	u	3,78E-01	2,33E-01	3,15E-01	3,47E-01	1,80E-06
Уч. 1 т. 126	D	5,68E-01	1,83E-01	2,11E-01	2,33E-01	2,74E-01
	u	5,36E-01	4,42E-01	4,73E-01	4,73E-01	3,78E-01
Уч. 1 т. 6	D	1,32E+00	2,96E-01	3,09E-02	3,00E-02	2,11E-01
	u	4,73E-03	5,68E-02	1,51E-01	1,55E-01	8,51E-02
Уч. 2 т. 126	D	1,67E-01	4,42E-02	4,73E-02	6,31E-02	7,57E-02
	u	2,33E-07	1,70E-01	1,92E-01	1,92E-01	1,58E-01
Уч. 2 т. 120	D	3,78E-01	1,86E-01	–	–	4,42E-01
	u	2,08E-01	3,03E-01	–	–	3,47E-05
Уч. 2 т. 36	D	5,05E-01	3,15E-01	4,42E-01	5,05E-01	5,68E-01
	u	3,47E-05	1,83E-01	7,25E-02	4,73E-02	2,30E-06

Таблица 5.6 – Параметры переноса ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{241}Am и $^{238,239,240}\text{Pu}$ в профиле увлажненных дерново-слабоподзолистых песчаных почв полигона «Рыжий Лес»

Точка отбора	Параметр, $\text{см}^2 \times \text{год}^{-1}$	^{90}Sr	^{137}Cs	^{154}Eu	^{241}Am	Pu
Уч. 1 т. 54	<i>D</i>	1,96E-01	1,42E-01	6,94E-03	3,47E-02	1,04E-01
	<i>u</i>	3,47E-05	2,84E-02	1,23E-01	1,04E-01	4,73E-06
Уч. 1 т. 90	<i>D</i>	2,87E-01	1,29E-01	9,78E-02	1,07E-01	1,39E-01
	<i>u</i>	1,10E-02	8,83E-02	9,46E-02	9,15E-02	2,93E-07
Уч. 1 т. 42	<i>D</i>	1,42E+00	5,68E-01	1,42E-01	1,32E-01	3,15E-01
	<i>u</i>	1,73E-06	5,99E-02	1,55E-01	1,61E-01	5,36E-05
Уч. 1 т. 120	<i>D</i>	1,32E+01	6,31E-01	5,05E-01	3,47E-01	1,92E-01
	<i>u</i>	1,01E-03	5,05E-07	1,83E-01	1,89E-01	3,47E-07
Уч. 2 т. 138	<i>D</i>	2,81E-01	2,21E-01	1,61E-02	9,15E-02	2,74E-01
	<i>u</i>	1,45E-05	7,88E-03	1,17E-01	8,51E-02	8,20E-07
Уч. 2 т. 66	<i>D</i>	5,68E-01	2,43E+00	2,02E+00	2,08E+00	2,43E-01
	<i>u</i>	1,89E-06	1,29E-05	3,47E-02	4,10E-02	2,24E-08
Уч. 2 т. 6	<i>D</i>	6,94E-01	5,05E-01	6,62E-02	7,25E-02	9,78E-02
	<i>u</i>	1,33E-05	2,27E-05	1,58E-01	1,64E-01	1,42E-01
Уч. 2 т. 96	<i>D</i>	1,29E+00	5,99E-01	3,78E-02	3,47E-02	5,36E-01
	<i>u</i>	5,36E-07	7,57E-06	1,42E-01	1,39E-01	4,73E-05

Таблица 5.7 – Параметры переноса ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{241}Am и $^{238,239,240}\text{Pu}$ в профиле почв участков полигона «Рыжий Лес», представленных дерново-слабоподзолистыми пылевато-песчаными хорошо дренированными почвами

Точка отбора	Параметр, $\text{см}^2 \times \text{год}^{-1}$	^{90}Sr	^{137}Cs	^{154}Eu	^{241}Am	Pu
Уч. 2 т. 114	<i>D</i>	5,36E-02	1,10E-01	4,42E-02	4,10E-02	1,23E-01
	<i>u</i>	1,29E-03	4,10E-05	6,62E-04	8,83E-05	8,51E-05
Уч. 1 т. 84	<i>D</i>	6,31E-02	6,31E-02	0,00E+00	0,00E+00	5,99E-02
	<i>u</i>	5,68E-04	2,84E-08	0,00E+00	0,00E+00	6,94E-06
Уч. 2 т. 30	<i>D</i>	6,31E-02	4,73E-02	3,06E-02	3,78E-02	1,04E-01
	<i>u</i>	5,99E-10	1,86E-03	2,08E-04	1,04E-03	2,84E-05
Уч. 2 т. 24	<i>D</i>	9,15E-02	9,46E-02	9,78E-02	8,83E-02	8,20E-02
	<i>u</i>	6,31E-09	9,15E-06	4,42E-05	7,88E-06	9,15E-06
Уч. 2 т. 12	<i>D</i>	9,46E-02	6,94E-02	3,09E-02	3,78E-02	1,61E-01
	<i>u</i>	1,48E-05	1,89E-04	1,92E-04	1,17E-04	1,99E-02
Уч. 2 т. 144	<i>D</i>	1,29E-01	1,14E-01	8,51E-02	8,51E-02	1,07E-01
	<i>u</i>	5,05E-05	4,10E-07	7,25E-06	3,78E-06	2,65E-05

Точка отбора	Параметр, см ² ×год ⁻¹	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	¹⁵⁴ Eu	²⁴¹ Am	Pu
Уч. 1 Т. 60	<i>D</i>	1,32E-01	1,07E-01	3,15E-02	7,25E-02	1,39E-01
	<i>u</i>	7,57E-06	3,78E-05	5,68E-02	3,15E-06	6,31E-06
Уч. 2 Т. 18	<i>D</i>	1,51E-01	1,10E-01	4,73E-02	4,10E-02	1,45E-01
	<i>u</i>	5,68E-06	4,73E-07	2,21E-04	9,15E-07	8,20E-07
Уч. 1 Т. 78	<i>D</i>	1,58E-01	1,67E-01	7,88E-02	7,25E-02	6,31E-02
	<i>u</i>	1,26E-05	5,36E-06	8,20E-06	1,92E-05	1,32E-01
Уч. 1 Т. 18	<i>D</i>	1,64E-01	2,02E-01	4,07E-02	3,47E-02	2,43E-01
	<i>u</i>	1,10E-05	1,58E-05	5,68E-04	3,47E-04	2,18E-03
Уч. 2 Т. 54	<i>D</i>	1,96E-01	1,17E-01	4,42E-02	4,73E-02	1,67E-01
	<i>u</i>	1,20E-04	2,90E-05	1,14E-01	1,04E-01	1,14E-06
Уч. 2 Т. 132	<i>D</i>	2,02E-01	6,31E-02	5,68E-02	6,62E-02	6,94E-02
	<i>u</i>	1,17E-05	3,78E-05	1,80E-05	1,17E-04	4,42E-05
Уч. 2 Т. 145	<i>D</i>	2,05E-01	2,02E-01	3,47E-02	8,51E-02	1,14E-01
	<i>u</i>	6,62E-06	1,17E-05	5,99E-02	5,05E-06	5,68E-06
Уч. 1 Т. 96	<i>D</i>	2,21E-01	1,36E-01	8,51E-02	9,46E-02	8,51E-02
	<i>u</i>	4,73E-06	3,47E-06	2,96E-05	1,20E-05	2,84E-06
Уч. 2 Т. 78	<i>D</i>	2,33E-01	1,83E-01	3,15E-02	3,78E-02	1,67E-01
	<i>u</i>	1,04E-05	7,25E-08	4,10E-04	7,88E-04	3,12E-07
Уч. 1 Т. 36	<i>D</i>	2,40E-01	7,57E-02	4,42E-02	4,42E-02	7,57E-02
	<i>u</i>	5,68E-07	7,25E-08	4,42E-05	5,68E-05	7,25E-08
Уч. 2 Т. 60	<i>D</i>	2,65E-01	1,32E-01	1,51E-01	1,73E-01	1,14E-01
	<i>u</i>	3,09E-05	3,47E-06	3,06E-09	4,10E-06	1,07E-04
Уч. 2 Т. 108	<i>D</i>	2,81E-01	2,84E-01	2,71E-02	9,46E-02	3,47E-01
	<i>u</i>	5,68E-07	1,86E-06	8,51E-02	1,17E-05	2,18E-05
Уч. 2 Т. 72	<i>D</i>	2,87E-01	1,36E-01	1,10E-01	1,20E-01	1,45E-01
	<i>u</i>	3,78E-06	8,83E-06	5,36E-06	1,89E-05	8,51E-07
Уч. 2 Т. 102	<i>D</i>	4,10E-01	3,12E-01	1,14E-02	9,78E-02	2,84E-01
	<i>u</i>	4,10E-06	1,10E-09	9,78E-02	3,09E-06	2,52E-06
Уч. 1 Т. 108	<i>D</i>	5,05E-01	3,15E-01	2,40E-02	7,25E-02	1,83E-01
	<i>u</i>	1,14E-05	5,99E-06	1,17E-01	1,01E-01	1,70E-07
Уч. 1 Т. 102	<i>D</i>	6,31E-01	6,31E-01	2,74E-01	3,03E-01	4,42E-01
	<i>u</i>	7,57E-06	6,62E-05	5,99E-03	9,78E-05	9,46E-06
Уч. 2 Т. 42	<i>D</i>	6,62E-01	3,15E-01	2,24E-01	2,49E-01	3,09E-01
	<i>u</i>	1,80E-05	1,77E-04	2,65E-02	1,73E-02	2,18E-06
Уч. 2 Т. 90	<i>D</i>	7,57E-01	3,00E-01	7,57E-02	6,31E-02	3,00E-01
	<i>u</i>	1,39E-04	1,36E-05	5,05E-02	6,31E-02	3,47E-06
Уч. 1 Т. 30	<i>D</i>	1,26E+00	1,04E+00	1,10E+00	1,17E+00	6,94E-02
	<i>u</i>	2,27E-05	1,58E-06	7,25E-06	4,42E-05	3,47E-04
Уч. 1	<i>D</i>	4,73E+00	2,18E+00	2,05E+00	1,73E+00	2,87E-01

Точка отбора	Параметр, см ² ×год ⁻¹	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	¹⁵⁴ Eu	²⁴¹ Am	Pu
т. 72	<i>u</i>	9,46E-07	6,94E-03	8,83E-02	1,32E-01	1,92E-07

В Таблице 5.8 приведены усредненные значения параметров переноса радионуклидов в вертикальных разрезах почвы для различных участков изученных полигонов.

Таблица 5.8 – Усредненные значения параметров вертикального переноса для различных участков изученных полигонов

Точка отбора	П-р, см ² ×год ⁻¹	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	¹⁵⁴ Eu	²⁴¹ Am	Pu
заболоченные участки полигона «Рыжий Лес»	<i>D</i>	3,15E-01	9,46E-02	9,46E-02	9,46E-02	9,46E-02
	<i>u</i>	1,26E-01	1,58E-01	1,26E-01	1,26E-01	3,15E-02
увлажненные дерново-слабоподзолистые песчаные почвы полигона «Рыжий Лес»	<i>D</i>	9,46E-02	6,31E-01	9,46E-02	9,46E-02	1,26E-01
	<i>u</i>	3,15E-04	3,15E-03	9,46E-02	9,46E-02	3,15E-03
участки полигона «Рыжий Лес», представленные дерново-слабоподзолистыми пылевато-песчаными хорошо дренированными почвами	<i>D</i>	2,52E-01	1,58E-01	6,31E-02	9,46E-02	9,46E-02
	<i>u</i>	<3,15E-05	<3,15E-04	<1,58E-02	<6,31E-03	<3,15E-03

При анализе усредненных значений необходимо отметить, что разброс величин *D*, как правило достигал 1,5-2 раза, а величины *u* изменялись в пределах 1-2 порядков. Полученные данные о величинах *D* и *u* сравнивались с параметрами, полученными для аналогичных типов почв в 90-х годах [424]. При оценке роли конвективного процесса учитывался тот факт, что значения $u < 0,001 \text{ см}^2 \times \text{год}^{-1}$ носят, в основном, оценочный характер.

В целом отмечаются более высокие значения величин эффективных коэффициентов диффузии *D* для заболоченных и увлажненных участков полигона «Рыжий лес» по сравнению с дерново-слабоподзолистыми пылевато-песчаными хорошо дренированными почвами.

При анализе поведения трансурановых нуклидов отмечено почти полное совпадение величин D для радионуклидов ^{154}Eu и ^{241}Am на всех участках полигонов, в то же время величина u систематически в 1,5-2 раза больше для ^{154}Eu . Также можно сделать вывод о близкой миграционной подвижности трансурановых нуклидов и изотопов европия в ряде почвенных профилей, хотя на отдельных участках наблюдается некоторое превышение подвижности изотопов европия и америция по сравнению с изотопами плутония.

Анализ профилей распределения радионуклидов в почве на различных участках экспериментального полигона, а также значений изотопных отношений $^{90}\text{Sr}/^{154}\text{Eu}$, $^{239,240}\text{Pu}/^{154}\text{Eu}$, $^{241}\text{Am}/^{154}\text{Eu}$, $^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$, $^{241}\text{Am}/^{137}\text{Cs}$ и $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$, с учетом того, что маркером топливных частиц может служить ^{154}Eu , показал, что различия в характере и интенсивности перераспределения рассматриваемых радионуклидов в профиле почв обусловлены рядом причин. В дерново-слабоподзолистых пылевато-песчаных хорошо дренированных почвах радионуклиды можно расположить в следующий ряд в соответствии с их миграционной подвижностью: $^{90}\text{Sr} > ^{137}\text{Cs} > ^{241}\text{Am} > ^{154}\text{Eu} \sim ^{239,240}\text{Pu}$. В гидроморфных органогенных почвах миграционная подвижность ^{137}Cs сопоставима с подвижностью ^{90}Sr . В случае малой интенсивности деструкции топливных частиц и перехода радионуклидов из их матрицы в почвенный раствор наблюдается близкая интенсивность переноса всех радионуклидов. Понятно, что при механическом перемешивании почвы, например, в результате роющей деятельности животных, наблюдаются хаотические профили распределения радионуклидов в почве.

На основе полученных данных о процессах диффузии и направленном переносе были рассчитаны значения экологических периодов получищения корнеобитаемых горизонтов почв различных участков исследовательского полигона «Рыжий лес» от ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{241}Am и изотопов Pu (см. Табл. 5.9).

Таблица 5.9 – Периоды получищения корнеобитаемых слоев (0–5 см) почв исследовательского полигона «Рыжий лес», лет

ИП «Рыжий лес»	^{137}Cs	^{90}Sr	^{241}Am	Изотопы Pu
----------------	-------------------	------------------	-------------------	------------

Болотная глинисто-песчаная почва (2001-2002 гг.)	28±3	21±4	25±3	100±20
Болотная глинисто-песчаная почва (2019 г.)	27±3	36±5	55±7	74±20
Дерново-слабоподзолистая пылевато-песчаная хорошо дренированная почва (2001-2002 гг.)	58±6	46±7	42±7	100±35
Дерново-слабоподзолистая пылевато-песчаная хорошо дренированная почва (2019 г.)	61±10	42±7	62±9	56±20

Результаты исследования образцов почв, отобранных на отдельных территориях пострадавших в результате выпадений от аварии на ЧАЭС Российской Федерации (Клинцовский и Новозыбковский районы Брянской области) и Республики Беларусь (Хойникский и Брагинский районы Гомельской области) также были проанализированы в рамках конвективно-диффузионной модели миграции радионуклидов [425]. В рамках этой модели были получены величины коэффициента диффузии радионуклидов (D) в $\text{см}^2 \text{год}^{-1}$ и скорость направленного переноса радионуклида с током влаги (u), см год^{-1} . Они оказались близки к аналогичным данным о миграции ^{90}Sr и ^{241}Am на полигонах 5-км зоны ЧАЭС «Рыжий лес» [227]. Из этих величин были рассчитаны периоды полураспада 5-см слоя почвы от этих радионуклидов, которые оказались равными 30–40 лет. В целом можно отметить, что в почвах исследованных полигонов Республики Беларусь – Хойникского и Брагинского районов Гомельской области миграция ^{137}Cs замедлена в 2–3 раза по сравнению с ^{90}Sr , то есть ^{137}Cs обусловленный аэрозольными выпадениями сильно связывается в почве, а «горячие частицы» из топливных выпадений разрушаются, что приводит к ускорению процессов миграции, в основном, за счет конвективного переноса.

Таким образом, неоднородность пространственного распределения выпадений на территории исследовательских полигонов, множественность физико-химических форм радиоактивных выпадений и различная динамика их трансформации в почве, сложный радионуклидный состав выпадений, гетерогенность почвенного

покрова, роющая деятельность диких животных предопределяют существенно различную интенсивность перераспределения радионуклидов в профиле почв, что сказывается в том числе и на формировании как AMBIENTНОГО эквивалента дозы γ -полей на различных участках экспериментальных полигонов, так и ее динамики. Гетерогенность пространственного распределения радиоактивного загрязнения на территории полигонов вместе с указанными выше причинами предопределяет существенные различия в значениях AMBIENTНОГО эквивалента дозы γ -полей на различных участках исследовательских полигонов.

5.1.3. Исследование топливных горячих частиц черновыльского происхождения

В образцах исследованных разрезов почв, содержащих топливные выпадения исследовательских полигонов был изучен дисперсный состав горячих частиц, а затем выделены сами частицы и определен их радионуклидный состав. На Рисунке 5.12 представлены полученные распределения горячих частиц в образцах почвы по размерам. Из этих результатов видно, что максимум распределения размеров горячих частиц сместился на 1-1,5 мкм в сторону уменьшения по сравнению с распределением [227] в 2000 гг.

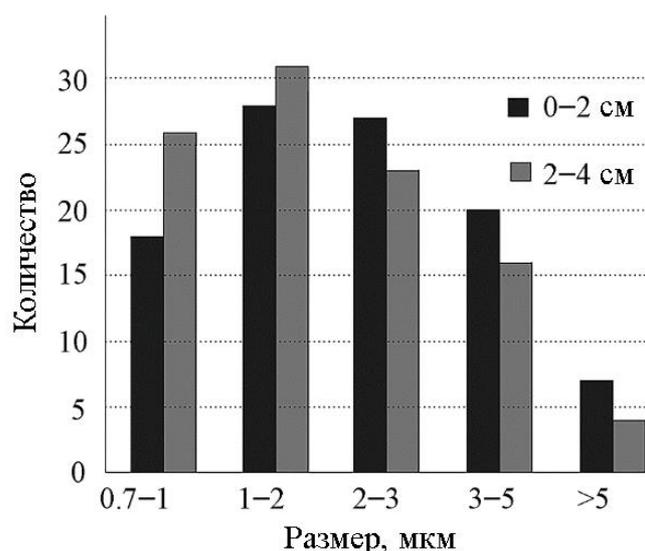


Рисунок 5.12 – Гистограмма распределения по размерам горячих частиц в дерново-слабоподзолистых пылевато-песчаных хорошо дренированных почвах (верхний слой 0-2 см, второй слой 2-4 см почвы).

Выделенные горячие частицы чернобыльского происхождения можно условно разбить на две группы (Рис. 5.13-5.14). Для первой, основной группы, характерно доминирование активности ^{137}Cs и ^{90}Sr , тогда вклад изотопов Pu и Am в общую активность варьируется в пределах 4-10% по отношению к ^{137}Cs . В настоящей работе впервые выделен второй тип частиц – америциевый. В этих частицах активность ^{241}Am в 5-6 раз больше активности ^{137}Cs (см. Рис. 5.14 и Табл. 3). Активность всех остальных γ -нуклидов по отношению к активности ^{241}Am аналогична, как и у горячих частиц первого типа. Выгорание топлива в этих частицах, определенное по активностям $^{154,155}\text{Eu}$ оказалось равным 11.9 ± 0.3 МВт сут /кг U, тогда как величины выгорания топлива в горячих частицах основного типа, в основном, варьируются в диапазоне 11.5-13.5 МВт сут /кг U [405,426,427].

Также можно отметить, что в частицах основного типа значительно изменилось соотношение $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$, по сравнению с измерениями 2000-х гг. Если раньше оно было 0.7-1, то в настоящее время для многих частиц, отобранных вблизи и внутри 4-го энергоблока ЧАЭС, это соотношение стало 3-4, что возможно указывает на обеднение ^{137}Cs из-за процессов деструкции топливных частиц.

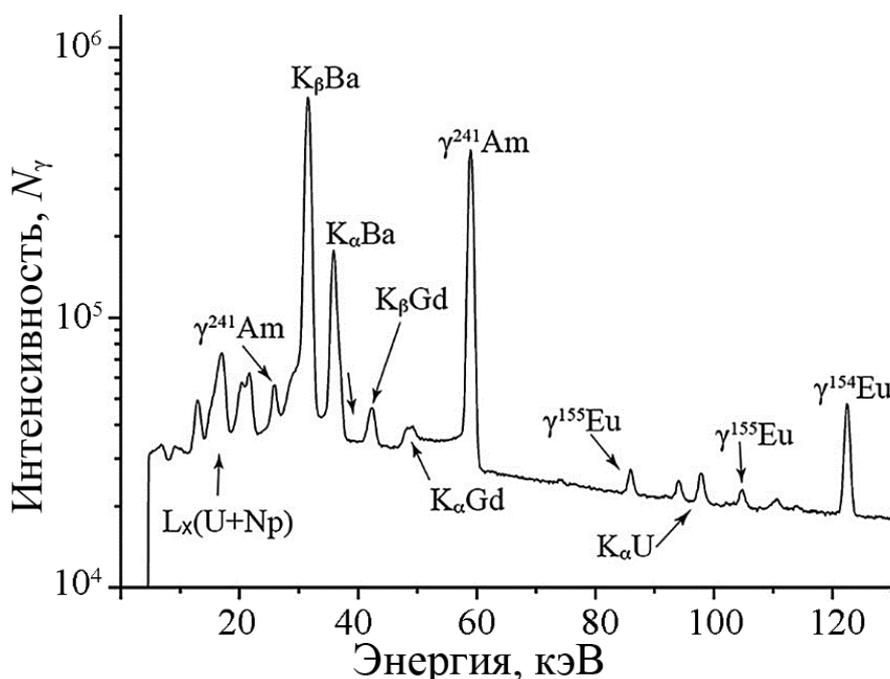


Рисунок 5.13 – Фрагмент γ -спектра частицы чернобыльского происхождения уранового типа в низкоэнергетической области.

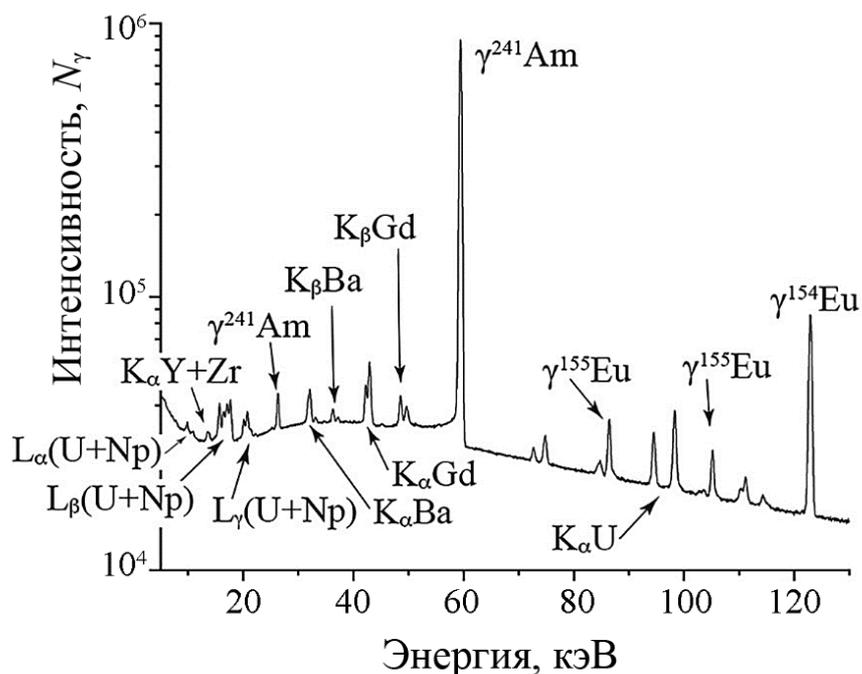


Рисунок 5.14 – Фрагмент γ -спектра америциевой частицы чернобыльского происхождения в низкоэнергетической области.

В Таблицах 5.10-5.11 приведены результаты γ - и α -спектроскопических исследований двух типов горячих частиц.

Таблица 5.10 – Активности радионуклидов в некоторых горячих частицах полученные γ -спектрометрическими методами (Бк/образец)

Радионуклид	Америциевая частица	Урановая частица основного типа
^{60}Co	0,62(3)	–
^{137}Cs	48(2)	$8,1(4)\times 10^3$
^{154}Eu	13,0(6)	27(2)
^{155}Eu	22(1)	42(3)
^{241}Am	280(14)	372(18)
^{243}Am	0,57(3)	0,46(4)
^{243}Cm	0,34(2)	1,17(12)
^{94}Nb	0,80(4)	1,46(15)

Таблица 5.11 – Активности радионуклидов в урановой частице, полученные радиохимическими методами (Бк/г)

Радионуклид	Урановая частица основного типа
^{137}Cs	$20(1)\times 10^6$
^{234}U	$2.6(3)\times 10^3$
^{235}U	$7.2(16)\times 10^1$
^{236}U	$3.2(5)\times 10^2$
^{238}U	$9.2(15)\times 10^2$
^{238}Pu	$5.8(6)\times 10^5$
$^{239,240}\text{Pu}$	$9.7(9)\times 10^5$
^{242}Pu	$2.0(3)\times 10^3$
^{241}Pu	$20(2)\times 10^6$
^{241}Am	$1.65(6)\times 10^6$
^{243}Am	$2.8(5)\times 10^3$
$^{243,244}\text{Cm}$	$3.1(3)\times 10^4$
$^{242\text{m}}\text{Am} + ^{242}\text{Cm}$	$1.8(4)\times 10^3$

Кроме того, различные образцы горячих частиц основного типа можно разделить на две большие группы, характеризующиеся различным выходом $K_{\text{x}} \text{U}$. На Рисунке 5.15 приведены характерные спектры таких образцов в области 80–130 кэВ. Сравнивая с интенсивностью γ 105 кэВ ^{155}Eu , в одних горячих частицах имеет место выход $K_{\text{x}} \text{U}$ на 2 порядка больше выхода ^{155}Eu . Во втором типе выход $K_{\text{x}} \text{U}$ соизмерим с выходом ^{155}Eu . При этом удельная активность ^{241}Am совпадает в пределах 30–40 %.

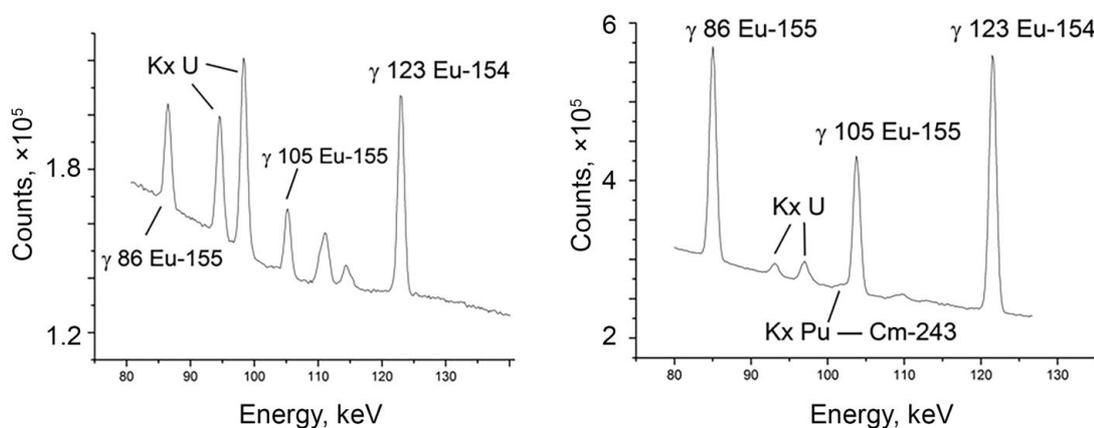


Рисунок 5.15 – Фрагмент γ -спектра горячих частиц чернобыльского происхождения в области $K_{\text{x}} \text{U}$.

Помимо этого, в работе были выделены горячие частицы с различным выходом K_x -излучения Zr. K_x Zr также, как и K_x U образуется за счет облучения урана и циркония, потоком электронов и γ -квантов от радионуклидов, находящихся в образце. В основном, это электроны из распада $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ и ^{137}Cs . Зная соотношение выходов K_x Zr и K_x U, а также сечения взаимодействия этих электронов и γ -квантов, можно получить оценки соотношения масс этих элементов. В образцах, в которых наблюдается выход K_x Zr и K_x U, состав вещества описывается формулой $(\text{Zr}_{0,99-0,90}\text{U}_{0,01-0,10})\text{SiO}_4$. Таким образом возможен общий вывод, что эти горячие частицы состоят из фрагментов механического дробления твэлов или топливных фрагментов, внедренных в циркониевую матрицу, образовавшихся в результате отжига UO_2 с Zr внутри расплавленной активной зоны реактора.

В частицах, выделенных вблизи объекта «Укрытие» после установки второго конфайнмента, также доминируют ^{137}Cs и ^{90}Sr , однако в отдельных частицах вклад ^{241}Am достигает 20% по сравнению с ^{137}Cs . В этих частицах выделены активности ^{94}Nb и значительный вклад ^{60}Co . Как известно кобальт и ниобий являются примесными добавками в нержавеющую сталь, используемую для конструктивных элементов реакторов. Процент этих примесей примерно один и тот же, поэтому можно оценить отношение ^{60}Co и ^{94}Nb в конструктивных материалах, как $A(^{60}\text{Co}) \approx 200A(^{94}\text{Nb})$. В изученных горячих частицах, где наблюдается активность этих изотопов, их соотношение примерно одинаковое, что указывает на происхождение этих частиц из сплава урана с цирконием, в которых ниобий, присутствует как примесь для легирования твэлов.

Анализ данных об α -излучателях показывает значительные расхождения с теоретическими расчетами по наработке трансурановых нуклидов в ядерном топливе. Расчетное значение для изотопного отношения $^{241,243}\text{Am}$ составляет величину $\sim 2,2 \cdot 10^{-3}$, т.е. завышено примерно в 1,5 раза по сравнению с экспериментальными данными. В то же время сравнение активности ^{241}Am с суммарной активностью $^{239,240}\text{Pu}$ показывают, что в пределах точности измерений их соотношение совпадает с теоретическими значениями.

В γ -спектрах ряда горячих частиц наблюдается активность ^{243}Cm , что позволило существенно уточнить активность ^{244}Cm и ее соотношение с выходом $^{239,240}\text{Pu}$, так как α -спектры $^{243,244}\text{Cm}$ не разделяются. Экспериментальное значение и в этом случае оказалось заниженным по сравнению с теоретическими расчетами наработки, но в отличие от значения для ^{243}Am в 3–5 раз ниже в зависимости от величины выгорания топлива. Отметим, что именно по нейтронам из распада ^{244}Cm определяется степень выгорания топлива на действующих АЭС. Поэтому получение информации о вкладе ^{243}Cm в суммарную активность $^{243,244}\text{Cm}$ имеет большое прикладное значение.

В α -спектре идентифицированы α -переходы, принадлежащие распаду ^{242}Cm . Учитывая, что $T_{1/2}^{242}\text{Cm} = 162$ дня, можно сделать вывод о том, что дочерний ^{242}Cm образовался из распада $^{242\text{m}}\text{Am}$ ($T_{1/2} = 141$ год). Таким образом, наблюдается цепочка $^{241,242,243}\text{Am}$, что может быть использовано в дальнейших расчетах наработки трансурановых нуклидов с $A > 241$.

В результате были получены новые данные о поведении горячих частиц в почвах территорий, загрязненных топливными выпадениями в результате аварии на ЧАЭС. Миграция ^{90}Sr , ^{137}Cs и ^{241}Am в почвах в виде компактных структур демонстрирует, что для горячих частиц на территориях, пострадавших от аварии на ЧАЭС в настоящее время доминируют процессы выщелачивания. Анализ этих данных с использованием конвективно-диффузионной модели миграции показывает, что периоды полураспада верхнего 5 см слоя почвы как для ^{90}Sr , так и для трансурановых нуклидов примерно одинаковы и находятся в диапазоне 30–50 лет.

Выделен новый тип горячих частиц черномыльского происхождения, в которых доминирует активность ^{241}Am . Соотношение $K_x\text{Zr}$, $K_x\text{U}$, $L_x\text{Np}+\text{U}$ указывает, что эти частицы также образовались при отжиге топлива с цирконием и описываются формулой $(\text{Zr}_x\text{U}_y)\text{SiO}_4$. Предложена новая систематика горячих частиц по соотношению $K_x\text{U}$ - и γ -линии 105 кэВ ^{155}Eu . В α - и γ -спектрах впервые разделены активности ^{243}Cm и ^{244}Cm [428].

5.2. Исследование топливных выпадений пруда-охладителя ЧАЭС

Присутствие в радиоактивных выпадениях частиц облученного ядерного топлива является специфической особенностью аварии на ЧАЭС [429]. Характерные чернобыльские выпадения представлены топливной компонентой мелко диспергированного ядерного топлива и конденсационной компонентой, образовавшейся в результате осаждения на поверхности различных носителей летучих высокоподвижных продуктов деления [416].

Одним из важнейших резервуаров топливной компоненты выпадений является пруд-охладитель Чернобыльской АЭС. Пруд-охладитель, расположенный с востока на юго-восток от АЭС и в непосредственной близости от нее, представляет собой большой искусственный водоем (22,9 км² размерами около 11×3 км). Общий объем воды на момент аварии составлял 15×10^7 м³. Средняя глубина водоема первоначально составляла 6-7 м, при максимальной глубине ~18-19 м [430]. Пруд-охладитель расположен примерно на 7 м выше над уровнем воды соседней реки Припять, поэтому при штатной эксплуатации его постоянно наполняли речной водой с помощью электронасосов. Геологические условия водоема-охладителя, в частности четвертичные отложения, сформировали неглубокий, неограниченный водоносный горизонт, который позволил растворенным радионуклидам мигрировать к реке Припять и в нее. Утечка через дамбу, которая была построена из высокопроницаемых песков (и без какой-либо облицовки с низкой проницаемостью), дополнительно способствовала постоянным потерям воды.

Дренажные каналы были построены у подножия дамбы вокруг пруда, чтобы предотвратить образование заболоченных территорий в этом районе. Циркуляция воды внутри пруда контролировалась водоотводящей дамбой в центре пруда. Загрязнение воды радионуклидами, в основном, было вызвано топливными материалами, которые после первого взрыва выпали на поверхность пруда-охладителя. Из-за химических изменений/процессов коррозии топливных выпадений в период с 1987 г. по 1988 г. в воде пруда наблюдалось значительное увеличение растворенного ⁹⁰Sr. Тем не менее, основное количество выпавших в пруд фрагментов топлива

попало в бескислородный ил, где и произошла их относительная химическая стабилизация из-за недостатка кислорода [430,431].

После остановки последнего действующего реактора Чернобыльской АЭС в 2000 году пруд-охладитель утратил свое техническое предназначение. Насосная станция пруда-охладителя была отключена в 2014 г. Первоначальный уровень воды водоема резко упал вследствие потерь в результате фильтрации и испарения.

Большое количество горячих частиц, которые сохранились в бескислородных органогенных илах пруда-охладителя, теперь находится в области воздействия атмосферного кислорода и подвергаются выветриванию и химическим изменениям. По оценкам отдельных авторов, скорость выветривания оголившихся горячих частиц может увеличиться в 2,5 раза [432]. Подкисление новообразованных почв (бывших донных отложений) еще больше увеличит скорость их деструкции. Были выдвинуты предположения, что недавно обнаженные частицы топлива, разрушатся в течение 15-25 лет, в то время как частицы в затопленных остатках пруда-охладителя, вероятно, сохранятся в ближайшие 100 лет. Ожидается, что эти процессы приведут к вторичному загрязнению ранее стабилизированного водного биогеоценоза [415,432]. Поэтому локализация мест наибольшей концентрации топливных выпадений в донных отложениях пруда-охладителя ЧАЭС является важной и актуальной задачей.

5.2.1. Методы эксперимента

Были проведены исследования образцов донных отложений в пруду-охладителе ЧАЭС (работа выполнена при поддержке российско-белорусского гранта РФФИ №20-57-00009 и РФФИ №19-05-50095 «Радиоактивные микрочастицы в атмосфере, педосфере и гидросфере: экологический риск и здоровье населения»). Для исследований отбирались пробы из разных точек пруда-охладителя в виде кернов диаметром 4,5 см до глубины 30 см, слоями: 2 слоя по 2 см, 2 слоя по 3 см и 4 слоя по 5 см. Гамма-спектры радионуклидов анализировались с помощью антикомптоновского спектрометра (см. Раздел 1.3). Подавление комптоновского фона при низ-

ких энергиях составляло не менее восьми раз, что позволяло надежно идентифицировать активность ^{241}Am даже в наиболее глубоких слоях. Обработка спектров проводилась с использованием программного кода WinSpectrum. Фрагменты γ -спектров показаны на Рисунке 5.16.

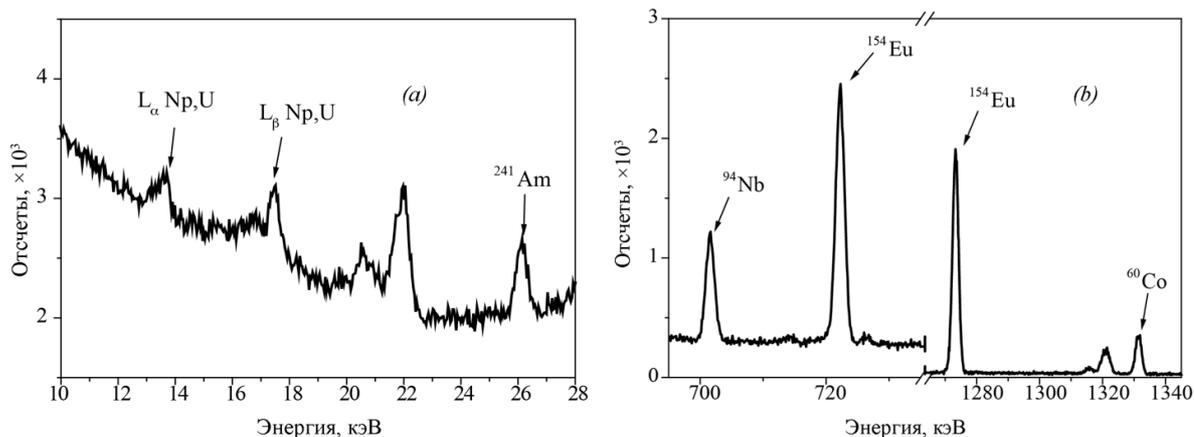


Рисунок 5.16 – Фрагмент γ -спектра донных отложений пруда охладителя, отобранных на глубине 10-15 см (а) в области энергий 10-28 кэВ, (б) в области энергий 690-740 кэВ и 1270-1340 кэВ.

Активность ^{90}Sr измерялась нерадиохимическим методом путем анализа спектров электронов и характеристического излучения (Глава 3). Характерный β -спектр показан на Рисунке 5.17. При анализе β -спектров использовались β -спектры фантомов ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{40}K , изготовленные с плотностью, близкой к плотности донных отложений (Глава 3). Учет изменения плотности образцов с глубиной фиксировалось по факту смещения пика конверсионных электронов с энергией 635 кэВ от γ -лучей цезия с энергией 662 кэВ по формуле:

$$\Delta A = 0,16(E_{\phi} - E)A, \quad (5.3)$$

где ΔA – в процентах, A – активность цезия, Бк, E_{ϕ} – энергия конверсионного пика в фантоме, кэВ, E – энергия конверсионного пика в β -спектре образца, кэВ.

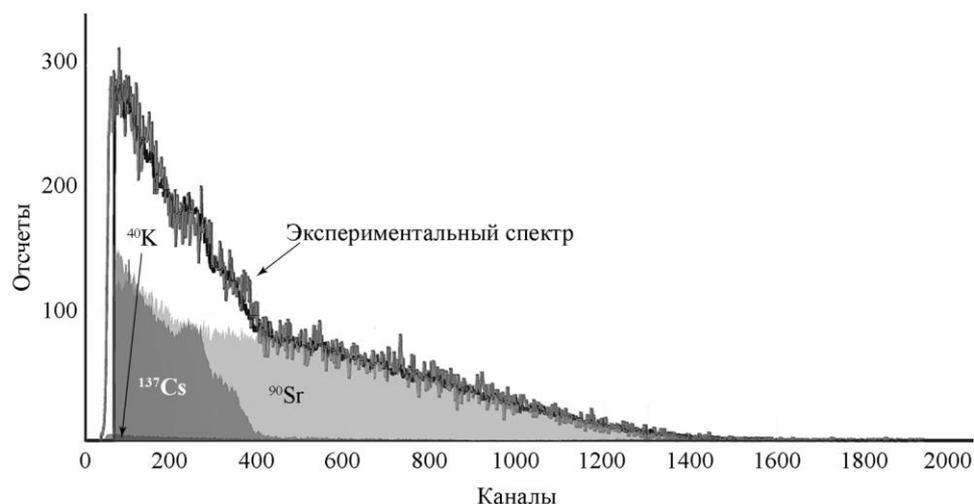


Рис. 5.17. Бета-спектр донных отложений, отобранных на глубине 10-15 см.

Для оценки изотопного состава α -излучателей, а также расчета удельной активности отдельных α -излучающих радионуклидов был использован метод α -спектрометрии [8, 9] с небольшими изменениями.

5.2.2. Обсуждение полученных результатов

В Таблице 5.12 и на Рисунке 5.18 показано распределение ^{90}Sr и ^{137}Cs до глубины 30 см. Анализ распределения радионуклидов по глубине показывает, что свыше 80% активности радионуклидов находятся на глубине 10–20 см. Результаты измерений активности изученных радионуклидов в слое 15–20 см с максимальной активностью ^{90}Sr и ^{137}Cs представлены в Таблице 5.13.

Таблица 5.12 – Распределение ^{90}Sr и ^{137}Cs по глубине в изученных разрезах пруда-охладителя (Бк/образец)

Глубина, см	Отложения в зоне береговой линии пруда-охладителя		Донные отложения пруда-охладителя			
	^{90}Sr	^{137}Cs	^{90}Sr	^{137}Cs	^{90}Sr	^{137}Cs
1	765	3760	1520	2050	680	2750
3	586	7600	200	1350	3020	4950
5.5	645	3860	200	1400	1020	4100
8.5	630	3410	415	2170	1130	2060
12.5	160	930	1850	4070	1520	3750
17.5	403	180	3600	7380	2430	7160

Глубина, см	Отложения в зоне береговой линии пруда-охладителя		Донные отложения пруда-охладителя			
	^{90}Sr	^{137}Cs	^{90}Sr	^{137}Cs	^{90}Sr	^{137}Cs
22.5	240	70	2980	5800	1650	6500
27.5	110	30	40	150	0	0

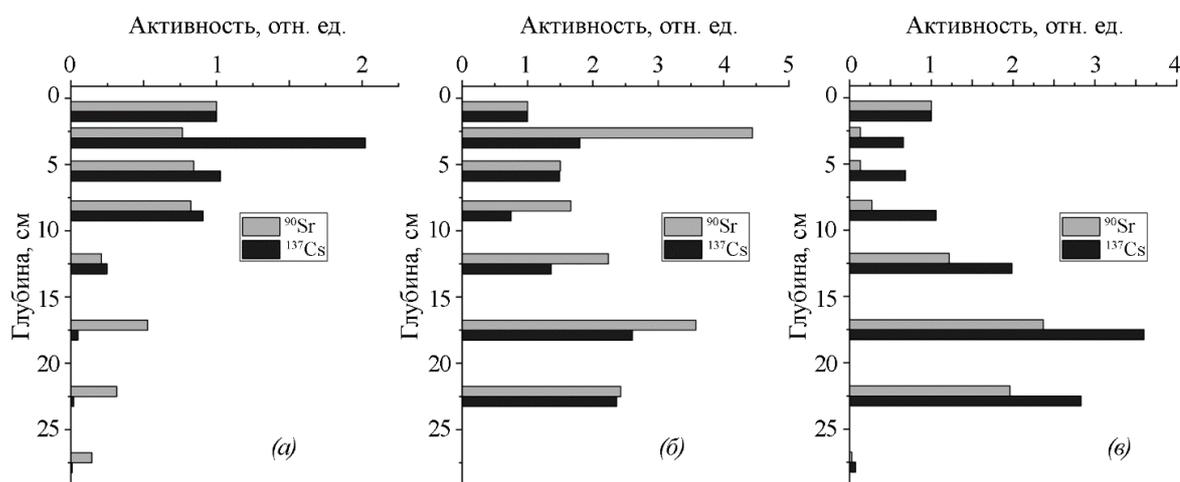


Рисунок 5.18 – Распределение ^{90}Sr и ^{137}Cs в донных отложениях пруда-охладителя ЧАЭС до глубины 30 см: *а* – отложения в зоне береговой линии, *б*, *в* – донные отложения (активность каждого образца по глубине нормирована на активность первого слоя).

Таблица 5.13 – Активности γ -излучающих радионуклидов в слое 15–20 см донных отложения пруда-охладителя

Изотоп	Активность (Бк/г) по состоянию на 05.2021 г. ($\times 10^2$)	Пересчитанная активность (Бк/г) по состоянию на 26.04.1986 г. ($\times 10^2$)
^{60}Co	0,92(8)	92
^{94}Nb	0,75(6)	0,75
^{134}Cs	0,057(7)	7300
^{137}Cs	6680(300)	15000
^{154}Eu	10,0(5)	168
^{155}Eu	1,68(9)	275
^{241}Am	246(12)	-
^{243}Am	0,51(5)	0,51
^{243}Cm	0,28(5)	0,64

Активность ^{241}Am составляет 4–6 % по сравнению с ^{137}Cs , а ^{90}Sr – 40–50% по сравнению с ^{137}Cs . Можно отметить, что соотношение Sr и Cs в этих слоях такое же, как и в 1986 г., тогда как в настоящее время в образцах из 4-го энергоблока ЧАЭС наблюдается совсем другое соотношение – активность стронция в 2–3 раза больше, чем активность Cs.

Также были выделены активности ^{155}Eu и ^{154}Eu , ^{134}Cs и ^{137}Cs по которым определялось выгорание топлива в выпадениях в донных отложениях, оказавшееся равным 12-13 МВт сут /кг U.

Кроме того, в изученных образцах донных отложений выделены активационные радионуклиды ^{60}Co и ^{94}Nb . Анализ соотношений ^{60}Co и ^{94}Nb показал, что вероятнее всего это осадки от первого взрыва 4-го блока ЧАЭС, произошедшего 26.04.1986 г. Для проверки предложенной гипотезы были проведены исследования соотношения изотопов в конструкционных материалах активной зоны 2-го энергоблока ЧАЭС (РБМК-1000), однако в отличие от разрушенного реактора, срок его эксплуатации составлял 12 лет. В результате оказалось, что на настоящий момент соотношения активностей кобальта и ниобия в конструкционных материалах 2-го энергоблока составляет $A(^{60}\text{Co})/A(^{94}\text{Nb}) \sim 20\text{--}30$. Хорошо видно (Таблица 5.13) что не наблюдается даже качественного согласия с данными о соотношениях этих активностей в донных отложениях пруда-охладителя. Наши расчеты с учетом времени эксплуатации реактора 2-го энергоблока и процентного содержания ниобия и кобальта в стали конструкционных материалов реактора [433] показали, что соотношение активностей должно ожидаться $A(^{60}\text{Co})/A(^{94}\text{Nb}) \sim 30\text{--}40$, что находится в хорошем согласии с экспериментальными исследованиями конструкционных материалов активной зоны 2-го энергоблока. Но это на порядок больше, чем в донных отложениях пруда-охладителя, что явно подтверждает гипотезу о том, что в них присутствуют продукты первого взрыва от 26.04.1986. При первом взрыве вылетели радиоактивные фрагменты активной зоны реактора с нерасплавленными кусками твэлов. В них основным конструкционным материалом является цирконий с 1% примесью ниобия. Примесь кобальта в твэлах на порядок меньше, чем в нержавеющей сталях элементов стальных конструкций, а с учетом времени работы 4-го

энергоблока (2 года) активность кобальта в облученных твэлах должна быть в 20 раз меньше чем в конструкционных материалах активной зоны, т.е. отношение $A(^{60}\text{Co})/A(^{94}\text{Nb})$ должно быть ~ 1 , что хорошо согласуется с экспериментальными результатами исследований донных отложений (Таблица 5.13).

Осадки на глубине 0–10 см, в основном, связаны с миграцией аэрозольных выпадений в последующие годы. В донных отложениях пруда-охладителя выделяется та же компонента, что и в почвах загрязненных территорий, примыкающих к 4-му энергоблоку ЧАЭС, хорошо исследованная в послеаварийный период. Также отмечается, что изотопные отношения радионуклидов в отобранных разрезах на глубине 0–10 см хорошо коррелируют с изотопными отношениями радионуклидов в почвах вблизи 4-го энергоблока ЧАЭС после установки второго конфайнмента [434]. Соотношение ^{241}Am и ^{243}Am в пределах погрешности измерений совпадает с этим соотношением в образцах, отобранных как внутри 4-го энергоблока, так и в почвах 5-км зоны ЧАЭС.

В результате α -спектрометрических исследований были получены данные о составе α -излучателей в донных отложениях на глубине 15-20 см (Табл. 5.14). Оказалось, что изотопные соотношения трансурановых нуклидов в образцах донных отложений близки к изотопным отношениям в твэлах 4-го энергоблока ЧАЭС [427].

Таблица 5.14 – Результаты радиохимических исследований образцов донных отложений на глубине 15-20 см

Изотоп	Активность (Бк/г) ($\times 10^2$)
^{137}Cs	3200(160)
^{234}U	0,20(2)
^{236}U	0,032(6)
^{238}U	0,08(2)
^{238}Pu	26(4)
$^{239+240}\text{Pu}$	56(8)
^{242}Pu	0,10(3)
^{241}Am	107(4)
^{243}Am	0,20(4)
^{242}Cm	2,1(5)
$^{243+244}\text{Cm}$	0,12(2)

С помощью разработанных спектрометрических и фотоактивационных методов исследованы донные отложения пруда-охладителя ЧАЭС. В результате исследований изотопного состава, вертикального распределение радионуклидов в разрезах донных отложениях и сравнение с данными о радиоизотопном составе облученных конструкционных материалов реактора РБМК-1000 была установлена глубина местонахождения выпадений, связанных с первым по времени взрывом 4-го энергоблока ЧАЭС [435].

5.3. Изучение влияния почвенных микромицетов на деструкцию горячих частиц чернобыльского происхождения

Наиболее опасными для живых организмов радионуклидами из облученного ядерного топлива являются изотопы плутония и ^{241}Am . До 1986 г. считалось, что эти радионуклиды являются малоподвижными и поэтому представляют угрозу для животных и человека только при их ингаляционном поступлении. Однако исследования, проводимые в зоне отчуждения Чернобыльской АЭС, показали, что уже через 15 лет после чернобыльской аварии до 50% изотопов плутония и ^{241}Am мигрировали с поверхности почвы до глубины 2-10 см [227,228,436]. Исследования миграции радионуклидов на сильно загрязненных территориях от аварии на ЧАЭС показали, что в настоящее время активность отдельных долгоживущих трансурановых нуклидов, а именно ^{241}Am , прослеживается до глубины 50-60 см [437]. Кроме того, были найдены и растворимые формы изотопов плутония и ^{241}Am на глубине 90 см. Это явление сложно было объяснить только физико-химическими процессами, особенно если сравнить миграционную подвижность топливных выпадений из Чернобыльской зоны отчуждения с миграционной подвижностью «горячих» частиц на Семипалатинском полигоне испытания ядерного оружия (Казахстан). В случае с частицами взрывного происхождения их физико-химическое состояние не претерпело существенных изменений за 50 лет, прошедших с момента проведения испытаний [438].

В результате длительных исследований в зоне отчуждения ЧАЭС было установлено значительное биологическое влияние микроскопических почвенных грибов на процессы деструкции топливных частиц. Более того, было показано, что различные штаммы микромицетов чернобыльского происхождения проявляют свойство позитивного радиотропизма, то есть для них характерна способность направленного и ускоренного роста к источнику радиоактивности [439,440].

Кроме того, этот результат был подтвержден и в лабораторных исследованиях с использованием «горячих» частиц, отобранных на полигоне в районе г. Семипалатинска (Казахстан). В экспериментах участвовали частицы, сформировавшиеся в результате атомных и термоядерных взрывов, с активностью 100-200 Бк/г ^{152}Eu , а также 10^3 Бк/г ^{239}Pu в «атомных» частицах и 10^4 Бк/г ^{239}Pu в «термоядерных» частицах. Концентрация ^{239}Pu в частицах, образовавшихся в результате атомного взрыва, составляла – 1 мкг/г и 10 мкг/г в частицах, образовавшихся в результате термоядерного взрыва. В процессе продолжительного контакта грибного мицелия с интактными «горячими» частицами в грибном мицелии обнаружен ^{152}Eu . Сорбционная активность изученных видов грибов относительно этого изотопа в жидкой среде была выявлена впервые. Она не уступала или превышала таковую для ^{137}Cs . Установлено, что после 170-250 суток контакта с грибным мицелием более 50% радиоактивных поверхностных образований, содержащих изотопы плутония, было переведено грибами в подвижную форму. Для термоядерных частиц это количество превысило 25% [441].

Эксперименты в Брукгейвенской национальной лаборатории (США), в настоящее время активно занимающейся вопросами изменения форм нахождения трансурановых элементов в почве под действием микроорганизмов [442], показывают, что активизация микробиологической активности в почвенной системе повышает долю плутония, находящегося в растворенной и обменной формах. Повышение биологической доступности плутония происходит как в результате прямого воздействия микроорганизмов (уменьшение степени окисления элемента и переход в более подвижные соединения), так и косвенного – снижение рН среды, увеличение концентрации низкомолекулярных органических соединений.

В серии исследований показана исключительно высокая аккумуляционная способность грибов в отношении плутония и америция [443,444]. В некоторых работах отмечалось, что в поглощении плутония грибами и бактериями большую роль играют сидерофоры [445]. Продукты микробиологического разложения сидерофоров вступают во взаимодействие с восками в почве и образуют насыщенные лигандами соединения, повышающие подвижность плутония. Некоторые виды почвенных микроорганизмов выделяют низкомолекулярные органические соединения, увеличивающие подвижность актинидов [446]. Под действием почвенных грибов плутоний переходит в четырехвалентное состояние, образует относительно подвижные нейтральные и отрицательно заряженные комплексы.

Установленный факт направленного роста грибных гиф к горячим частицам, т.е. способность проявлять позитивную радиотропную реакцию [447], послужил отправной точкой для изучения радиотропизма и у других штаммов микроскопических грибов. Изучение встречаемости этого явления у микромицетов, при использовании искусственных источников излучения с активностью близкой к активности горячих частиц, позволило установить, что явление радиотропизма свойственно только штаммам грибов, выделенных из образцов почв, отобранных на территориях, загрязненных радиоактивными выпадениями [437]. Штаммы этих же видов, выделенные из образцов почв, отобранных на контрольных территориях с нормальным уровнем радиационного фона, этим свойством не обладали.

Кроме того, у ряда штаммов, проявляющих свойство радиотропизма, были отмечены активация роста грибных гиф и увеличение количества проросших конидий при повторном облучении, т.е. наблюдался эффект радиостимуляции штаммов [447]. Хорошо известно, что стимулирующее действие излучения на различные биологические объекты зависит не только от дозы облучения, но и от вида линейной передачи энергии для каждого типа излучения.

Дальнейшие исследования эффекта радиотропизма в модельных системах с пострadiационными поколениями микромицетов подтвердили тот факт, что свойство положительно реагировать на действие радиации направленным ростом к ее источнику является проявлением общей экологической способности многих видов

микровицетов адаптироваться к действию хронического ионизирующего облучения.

Установлено, что частота проявления положительного радиотропизма среди исследованных пострадиационных поколений микровицетов крайне неравномерна: она обратно зависит от радиоактивности мест их выделения — с увеличением радиоактивности мест выделения штаммов частота проявления свойств положительного радиотропизма в микровицетах снижалась. Максимально (до 80%) она проявлялась у пострадиационных поколений микровицетов, выделенных на территориях с мощностью экспозиционной дозы до 100 мР/ч через 10 и более лет после Чернобыльской катастрофы. Одним из видов микровицетов, который часто выделялся из почвы в течение многолетнего мониторинга микобиоты территорий, пострадавших от аварии на ЧАЭС был *C. Cladosporioides* [447].

Одним из важнейших показателей биологической активности грибов в условиях радиоактивного загрязнения считается выявление у них способности взаимодействовать с радиоактивными «горячими» частицами и другими техногенными материалами.

Интенсивность процесса биодеструкции изолированных горячих частиц чернобыльского происхождения зависит от уровня их радиоактивности, радионуклидного состава и вида микровицетов. В пределах вида она проявляется на штаммовом уровне и осуществляется двумя путями. Первый путь — непосредственный, прямой контакт грибных гиф с «горячей» частицей, активное ее обрастание и дальнейшее разрушение. Вторым путем — первоначальное воздействие на частицу пула грибных экзопродуктов.

Как видно из приведенного обзора научной литературы, данные по взаимодействию микровицетов с трансураниевыми элементами очень ограничены. А исследования способности микровицетов к деструкции горячих частиц с высокой удельной активностью трансураниевых элементов, перевод их в ионообменные формы имеет большое значение с разных точек зрения. Во-первых, такая информация крайне важна при прогнозировании отдаленных последствий действия хронического облучения на биогеоценоз. Большое значение имеет возможность реальной

оценки скорости деструкции горячих частиц, в частности, микромицетами, которая приводит к ускорению поступления в почву трансурановых радионуклидов в растворимой форме с последующей миграцией этих радионуклидов в трофические цепи.

Во-вторых, в связи с тем, что в настоящее время очень остро стоит проблематика и перспективы в оценке текущего состояния, сбора, хранения, захоронения и переработки радиоактивных отходов, особого внимания требуют плутоний и америций, в связи с их высокой радиотоксичностью, канцерогенностью и очень большим периодом полураспада. Поэтому является актуальным изучение потенциальных возможностей микромицетов для деструкции топливо-содержащих материалов и перевода их в форму, упрощающую дальнейшую утилизацию (работа выполнена при поддержке российско-белорусского гранта РФФИ №20-57-00009 и РФФИ №19-05-50095 «Радиоактивные микрочастицы в атмосфере, педосфере и гидросфере: экологический риск и здоровье населения»).

Такие свойства грибов, являющихся активной и преобладающей микробной компонентой почвы (около 80% микробиоты в почвах составляют микромицеты), могут существенно влиять на перемещение радионуклидов по трофическим цепям от почвы к человеку. Все это указывает на то, что возможно решающую роль при миграции радионуклидов на территориях, пострадавших в результате аварии на ЧАЭС, имеют микробиологические процессы, изучение которых требует комплексных исследований при участии специалистов в области ядерной физики и микробиологии.

5.3.1. Материалы и методы исследования

Изучение взаимодействия ряда видов микроскопических грибов с горячими частицами проводили в лабораторных условиях с использованием специальной модельной системы, включающей изолированную горячую частицу, чистую культуру гриба (стандартизованная суспензия конидий или фрагментов мицелия), минеральную питательную среду Чапека с пониженным в ней содержанием сахарозы (60

мг/л) или почвенной вытяжкой, разведенной в десять раз. Все указанные составляющие помещали в лунку на предметном стекле, которую накрывали покровным стеклом. Систему помещали в эксикатор, где поддерживалась 100% относительная влажность воздуха.

На первом этапе исследований деструкции горячих частиц использовались частицы, состоящие из ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{137}Cs , с активностью от 61 до 8 500 Бк, размерами 20-100 мкм и шесть видов микроскопических грибов (Табл. 5.15), выделенных из почв Зоны отчуждения ЧАЭС – *Penicillium funiculosum* 1, *Penicillium roseopurpureum* 147, *Penicillium roseopurpureum* 211, *Cladosporium cladosporioides* 4, *Phoma cava* 158, *Trichoderma viride* 140. *C. cladosporioides* 4 и *P. funiculosum* 1 были выделены в 1986 г. из почвы на территории г. Припять (удельная активность составляла 370 000 Бк/кг). Впоследствии штаммы этих видов неоднократно изолировались из почвенных образцов, отобранных на территориях 10-км зоны отчуждения с различным уровнем загрязнения. *Penicillium roseopurpureum* 147, и *Trichoderma viride* 140 были выделены из супесчаной почвы полигона наблюдений «ЛЭП» (с. Копачи). *Penicillium roseopurpureum* 211 был выделен из почвы полигона, расположенного на территории Ново-Шепелического лесхоза, а *Phoma cava* 158 – из почвы на территории промплощадки ЧАЭС с экстремально высоким уровнем радиоактивности.

Таблица 5.15 – Характеристики горячих частиц и виды микромицетов, использовавшиеся в лабораторных экспериментах

Горячая частица	Активность на начало эксперимента, Бк	Изотопный состав	% к общей активности	Вид и штамм гриба	Начало обр-та, сут	Полный распад частиц, сут
5	91	^{106}Ru	100	<i>Penicillium roseopurpureum</i> 147	-	-
3	350	^{144}Ce ^{137}Cs ^{106}Ru	5,7 73,0 20,0	<i>P. roseopurpureum</i> 147	35	*
7	400	^{144}Ce ^{137}Cs	48,0 30,0	<i>P. roseopurpureum</i> 147	35	114

Горячая частица	Активность на начало эксперимента, Бк	Изотопный состав	% к общей активности	Вид и штамм гриба	Начало обр-та, сут	Полный распад частиц, сут
		¹⁰⁶ Ru	22,5			
T-7	1200	¹⁴⁴ Ce ¹³⁷ Cs ¹⁰⁶ Ru	53,5 12,5 27,0	<i>P. roseopurpureum</i> 147	10	80
T-11	3100	¹⁴⁴ Ce ¹³⁷ Cs ¹⁰⁶ Ru	42,5; 27,0; 29,0	<i>P. roseopurpureum</i> 147	15	80
T-6	8500	¹⁴⁴ Ce ¹³⁷ Cs ¹⁰⁶ Ru	43,8 17,5 32,0	<i>P. roseopurpureum</i> 147	60	210
10	410	¹⁴⁴ Ce ¹³⁷ Cs ¹⁰⁶ Ru	94,0 2,0 1,0	<i>P. roseopurpureum</i> 211	-	-
4	320	¹⁴⁴ Ce	98,0	<i>P. funiculosum</i> 1	43	121
1	150	¹⁴⁴ Ce ¹³⁷ Cs ¹⁰⁶ Ru	52,5 34,0 7,3	<i>Cladosporium cladosporioides</i>	10	155
9	230	¹⁴⁴ Ce ¹³⁷ Cs ¹⁰⁶ Ru	52,0 22,0 24,0	<i>C. cladosporioides</i> 4	15	92
11	260	¹⁴⁴ Ce ¹³⁷ Cs ¹⁰⁶ Ru	39,0 43,0 17,0	<i>C. cladosporioides</i> 4	35	*
T-21	1100	¹⁴⁴ Ce ¹³⁷ Cs ¹⁰⁶ Ru	58,0 18,0 23,0	<i>C. cladosporioides</i> 4	15	130
12	92	¹⁴⁴ Ce	99,2	<i>Phoma cava</i> 158	-	-
6	61	¹⁴⁴ Ce	95,6	<i>Trichoderma viride</i> 140	-	-
2	170	¹⁴⁴ Ce ¹³⁷ Cs ¹⁰⁶ Ru	52,0 23,0 15,0	Контроль	-	-

«-» гриб не рос на частице и не разрушал ее;

«*» наблюдения не проводили

Экспозиция частиц в модельной системе продолжалась в течение 100–150 сут – вплоть до полного их разрушения. В процессе эксперимента приготовленные препараты периодически исследовали в световом микроскопе. Контролем служила та же система, но без частицы, и частица с питательной средой, но без гриба. Кроме того, параллельно был поставлен контроль с участием вместо горячих частиц инертных, нерадиоактивных металлов, в частности циркония и рутения. В контроле и в опыте уже через сутки было зафиксировано набухание и прорастание конидий соответствующих грибов с образованием ростковых гиф, дальнейшим ветвлением мицелия и формированием репродуктивных структур.

Стандартизованные суспензии грибных конидий ($1 \cdot 10^6$ конидий/мл) добавляли в лунки предметного стекла в модельных системах во всех вариантах опыта. Через 24 ч конидии проросли и образовывали ростковые гифы. В дальнейшем начиналось ветвление мицелия и, в большинстве случаев, образование конидиального спороношения. Начало обрастания горячей частицы в модельной системе в присутствии изученных грибных видов регистрировали в разное время – от 10 до 43 сут. Полный их распад происходил на 80–155 сут их экспозиции.

Штамм *C. cladosporioides* 4 экспонировался с шестью частицами, содержащих ^{144}Ce , ^{137}Cs и ^{106}Ru , в одной из которых единственным γ -излучателем был ^{106}Ru . В таких же условиях *P. roseopurpureum* 147 не рос и не контактировал с рутениевой частицей на протяжении 155 сут наблюдения. Другой штамм этого вида *P. roseopurpureum* 211, помещенный в модельную систему с цериевой частицей тоже не взаимодействовал с ней.

Процесс разрушения самой активной, из используемых в эксперименте частиц, частицей «Т-6» штаммом *P. roseopurpureum* 147 показан на Рисунке 5.19. Время экспозиции составило 210 сут. В течение всего времени наблюдения микروгриб активно рос и образовывал спороношения в модельной системе на расстоянии более 2000 мкм от частицы. Однако уже через 60 сут края частицы начинали светлеть, истончаться, что свидетельствовало о начале ее деструкции. К концу эксперимента (210 сут.) частица распалась на мелкие гранулы, которые со временем частично растворялись.

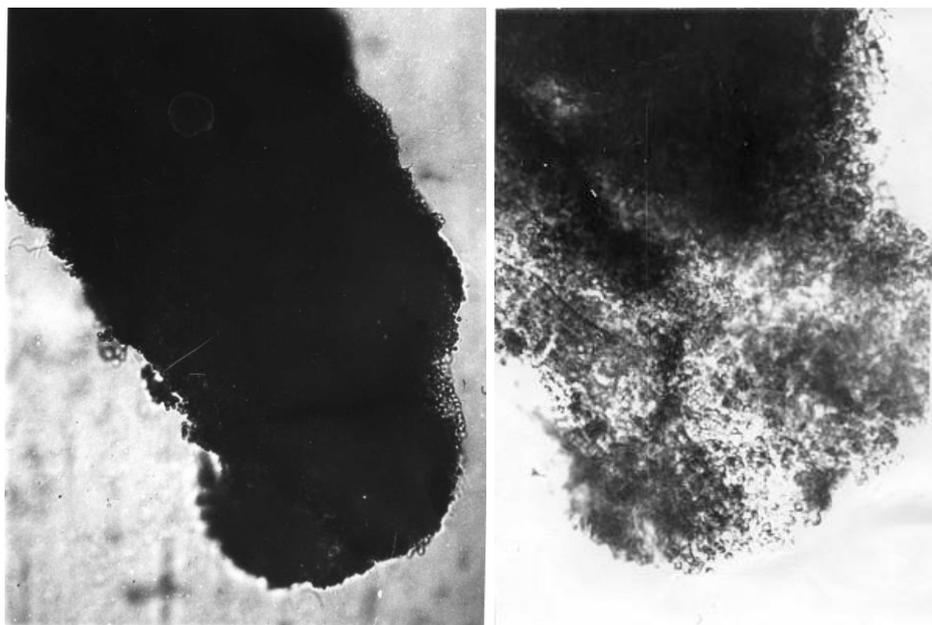
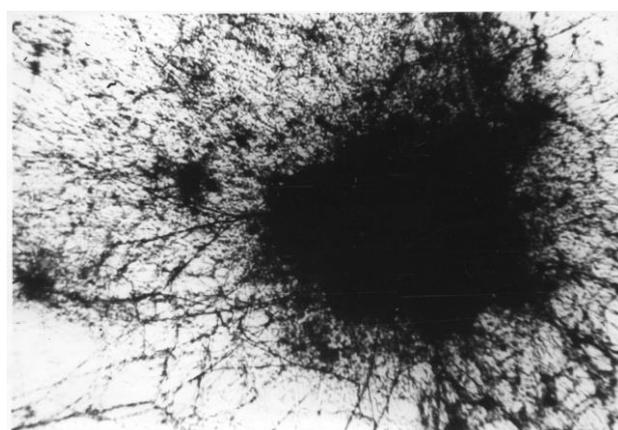
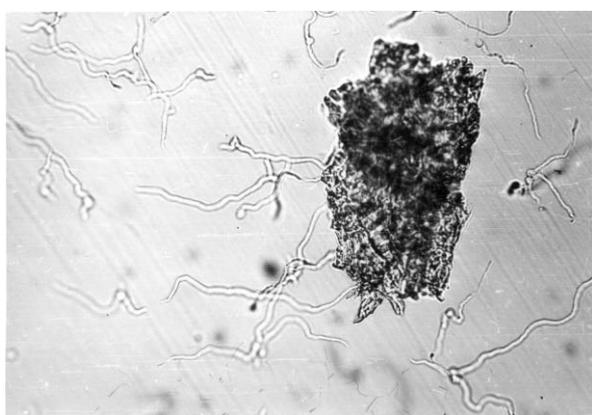


Рисунок 5.19 – Деструкция горячей частицы Т-6 экзометаболитами *Penicillium roseopurpureum* 147; слева – исходная частица, справа – край частицы через 210 сут.

Штамм *P. roseopurpureum* 147 экспонировали с шестью горячими частицами, одна из которых преимущественно состояла из ^{106}Ru и ^{144}Ce . С частицей такой природы грибок не контактировал на протяжении 155 сут наблюдения. Остальные частицы, в состав которых входили ^{144}Ce , ^{106}Ru и ^{137}Cs активно разрушались штаммом *P. roseopurpureum* 147. При этом время начала обрастания горячей частицы варьировало от 10 до 35 сут и полный распад частиц регистрировали на 80–114 сут. Процесс последовательного во времени разрушения неоднородной горячей частицы «Т-7» представлен на Рисунке 5.20.



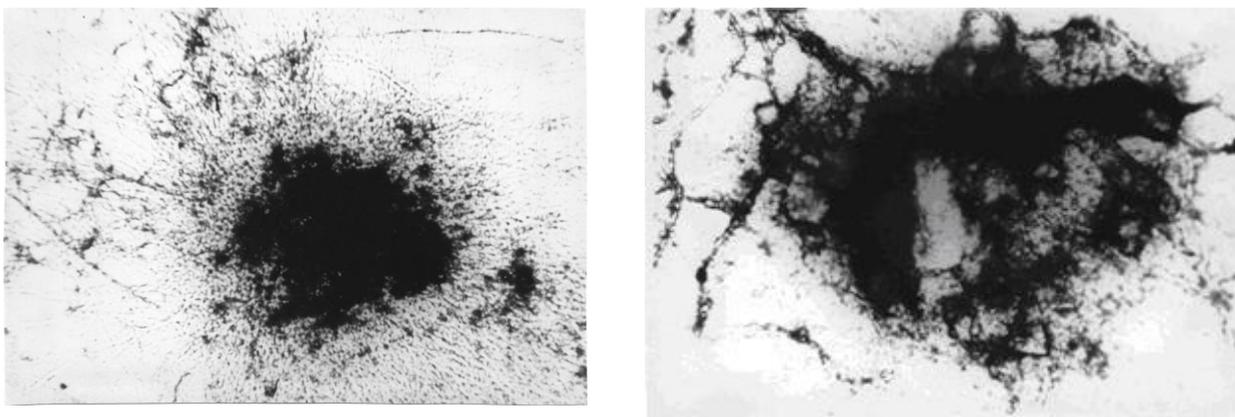
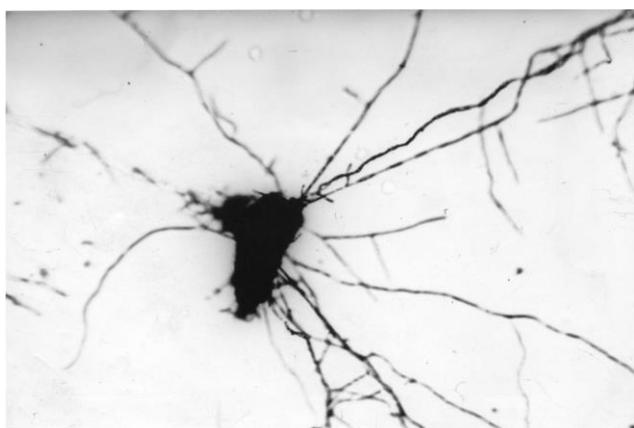
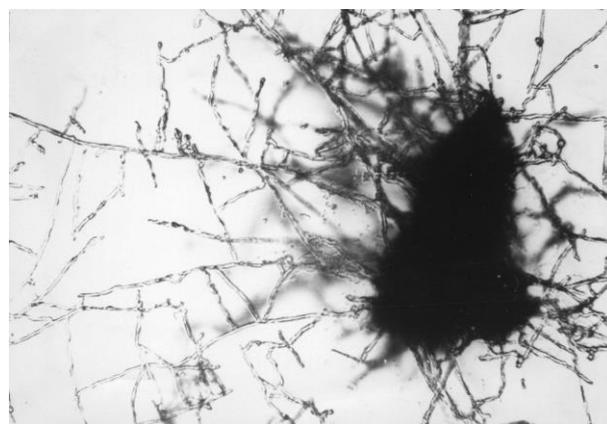


Рисунок 5.20 – Динамика разрушения горячей частицы «Т-7» штаммом *Penicillium roseopurpureum* 147.

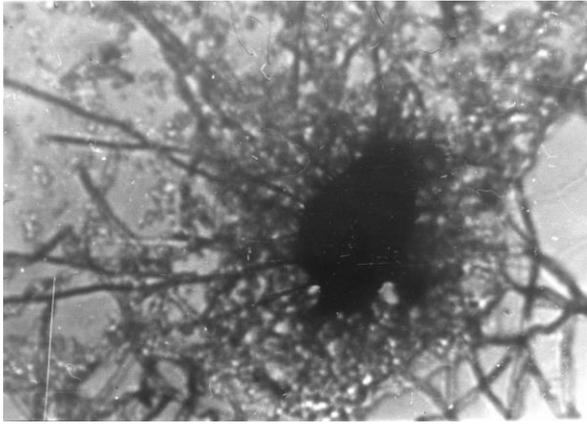
Конидии *C. cladosporioides* 4 экспонировали с четырьмя горячими частицами в модельной системе. Время от начала обрастания и до полного разрушения частицы этим видом составило от 15 до 92–130 сут. Однако рост гриба на поверхности горячей частицы регистрировали уже на 6–15 день экспозиции в модельной системе (Рис.5.21).



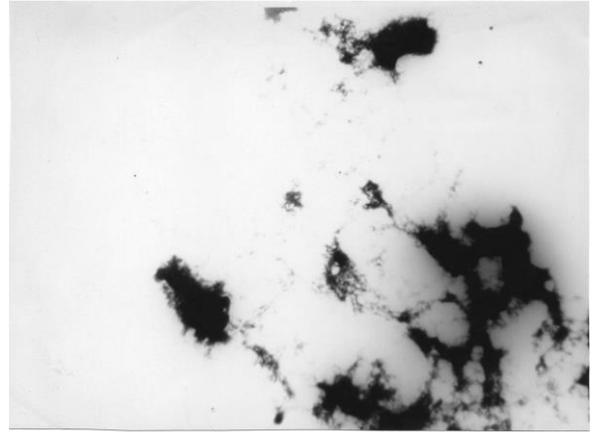
a



б



а



б

Рисунок 5.21 – Динамика взаимодействия *Cladosporium cladosporioides* 4 с частицей «Г-21» – от начального этапа обрастания частицы (а) и до полного ее разрушения (б). Время полного разрушения частицы – 180 сут.

Достаточно слабую деструктивную активность проявил штамм *C. cladosporioides* 1, конидии которого взаимодействовали с частицей 1. Рост гриба на ней зафиксировали уже на 10 день, интенсивное обрастание происходило на 52 сут, но полное ее разрушение регистрировали только по прошествии 155 сут.

Штаммы видов *P. funiculosum*, *Trichoderma viride* и *Phoma cava* экспонировали с цериевыми частицами (98, 95 и 99 % от общей активности). В условиях модельной системы цериевая частица обильно обрастала мицелием гриба *P. funiculosum* 1 только на 72 день экспозиции, а ее полный распад регистрировали на 121 сут.

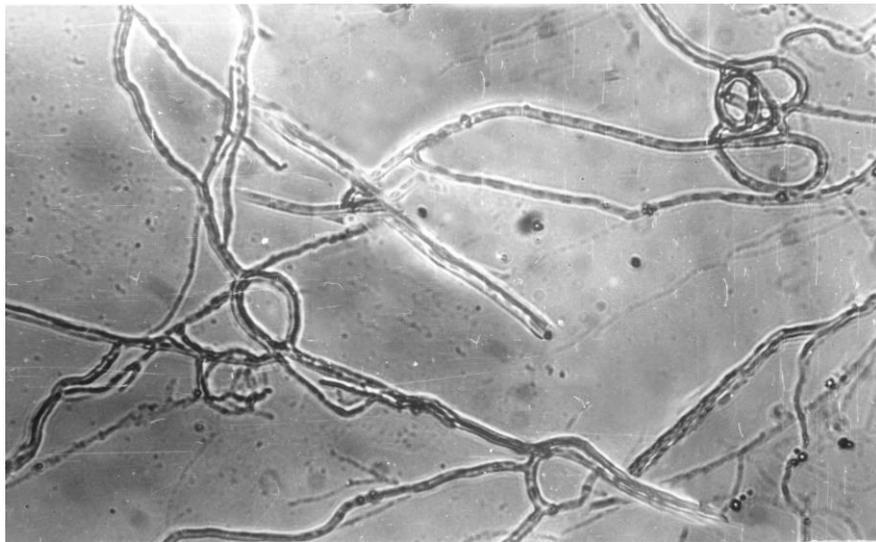
При внесении в модельную систему конидий *Phoma cava* обрастания частицы не происходило в течение 155 сут наблюдения, однако гриб при этом нормально развивался по периферии лунки предметного стекла.

Штамм *Trichoderma viride* 140 в присутствии горячей частицы в модельной системе развивался слабо – мицелий образовывался только по периферии лунки на предметном стекле, т.е. в максимальном удалении от горячей частицы. При этом отмечали нормальное развитие мицелия, но спороношение в таких условиях практически отсутствовало.

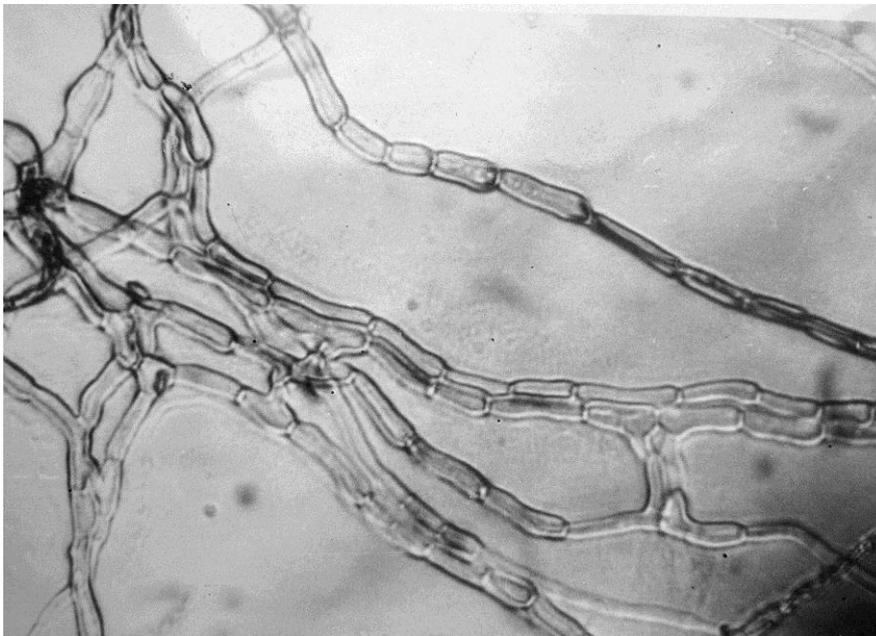
Учитывая широко известную биокоррозионную активность ряда микроскопических грибов относительно металлов, были проведены эксперименты со стабильными рутением и цирконием, которыми в разработанной модели заменяли горячие частицы. Систему инокулировали указанными штаммами *C. cladosporioides* и *P. roseopurpureum*. Состав среды и условия проведения опыта не отличались от ранее описанных. Время экспозиции – 44–52 сут. Было установлено, что грибы активно росли и развивались в модельной системе, однако, ни в одном из вариантов опыта не наблюдалось обрастание и разрушение частиц этих металлов на протяжении всего времени наблюдения.

К этому следует добавить, что в процессе роста грибов в модельной системе с горячими частицами наблюдались определенные отклонения в морфологии и реализации онтогенеза штаммами исследуемых грибов. В большинстве опытов с горячими частицами конидии изученных видов грибов прорастали с такой же интенсивностью, что и в контроле. Явное ингибирование прорастания конидий регистрировали только у *Trichoderma viride* 140 в модельной системе. Количество непроросших конидий этого штамма в ней оставляло 80 % и более.

Ускорение прорастания конидий после 4–5 ч экспозиции в модельной системе фиксировали у *P. roseopurpureum* 147 в присутствии высокорadioактивной частицы «Т-7». Ветвление мицелия в этом случае, как правило, не отличалось от контрольного, но в неблагоприятных для изученных грибов условиях (рутениевые частицы, высокоактивная частица «Т-7») образование и последующий рост мицелия даже для активных видов-биодеструкторов наблюдали только в отдалении от источника излучения (горячей частицы). В таких условиях в грибном мицелии наблюдали многочисленные анастомозы, петли, частые перегородки, образование гигантских клеток (Рис. 5.22).



a



б

Рисунок 5.22 – Изменение в морфологии грибного мицелия, растущего в модельной системе: *a* – образование петель и анастомозов; *б* – образование частых перегородок в мицелии.

Нормальное развитие мицелия, как правило, сопровождалось и нормальным спороношением. Однако, в условиях повышенного уровня γ -излучения отмечали отклонения в морфологии конидиеносцев и конидий. Конидиеносцы становились укороченными, уменьшалось количество метуль и стеригм в кисточках пенициллиев, цепочки конидий в ряду изученных видов этого рода удлинялись, а у представителей р. *Cladosporium* цепочки конидий проявили тенденцию к нераспаданию.

К этому следует добавить, что обрастание, рост и последующее разрушение горячих частиц было невозможно без направленного роста к ним ростковых грибных гиф.

Интенсивность наблюдаемого процесса – грибной биодеструкции изолированных горячих частиц чернобыльского происхождения зависела от уровня их радиоактивности, радионуклидного состава и видовой принадлежности гриба-биодеструктора. В пределах вида она проявлялась на штаммовом уровне и осуществлялась двумя путями. Первый из них состоял в прямом контакте грибных гиф с телом горячей частицы и затем – в активном ее обрастании и дальнейшем окончательном разрушении. Не исключено, что на заключительных этапах грибной деструкции к механическому разрушению горячей частицы могут подключаться экзометаболиты соответствующего гриба. Второй тип грибной деструкции состоял в воздействии на частицу грибных экзометаболитов, включающих, как минимум, органические кислоты и окислительные ферменты. Грибная деструкция отсутствовала при замене горячей частицы частичками нейтральных металлов (рутения или циркония).

Следующим этапом нашего исследования было изучение способности микроскопических грибов взаимодействовать с горячими частицами, содержащими трансураниевые элементы.

В эксперименте использовались два штамма вида *Cladosporium cladosporioides*: *Cladosporium cladosporioides* 4, выделенный в почвах территорий, пострадавших от аварии на ЧАЭС и, как было установлено ранее, проявляющий радиоадаптивные свойства и *Cladosporium cladosporioides* 4061, выделенный с территорий с фоновым уровнем радиации, у которого отсутствовали радиоадаптивные свойства [448]. Исследования взаимодействия «микробицет — горячая частица» проводили при культивировании микробицетов в жидкой среде в олиготрофных условиях (с использованием среды Чапека с 1 г/л глюкозы) при 25 ± 2 °С на протяжении 60 дней. После окончания экспозиции отделяли все компоненты исследуемой системы: «горячие частицы», культуральную жидкость, мицелий. Затем определяли удельную активность каждого компонента этой системы. Основные γ -

спектроскопические измерения выполнялись на антикомптоновском спектрометре с HPGe-детектором. Удельную активность ^{90}Sr в пробах определяли с использованием разработанных методов (глава 3). Количество биомассы определяли гравиметрически.

Для исследований были выбраны горячие частицы чернобыльского происхождения с повышенным содержанием ^{241}Am подобные по физико-химическим свойствам. В Таблице 5.16 приведены данные об активности основных радионуклидов. Как видно общая активность частицы SL-4 почти вдвое выше таковой SL-15. При этом соотношение ^{241}Am и ^{137}Cs в них было подобным. Активность изотопов плутония определяли с использованием разработанного методического подхода по L α -излучению урана (Глава 2). Анализ спектров K_{α} -излучения Zr и U показал, что в составе используемых частиц масса урана составляет 12% в SL-15 и 8% в SL-4.

Таблица 5.16 – Активность горячих частиц, используемых в модельной системе по данным γ - и β -спектрометрии

Топливная частица	Активность радионуклидов, Бк/образец			
	^{137}Cs	^{241}Am	^{90}Sr	Изотопы Pu
SL-15	3420±171	364±18	2030±200	382±57
SL-4	6590±330	908±45	4010±400	883±132

На первом этапе лабораторного эксперимента было проведено сравнительное исследование способности штаммов *Cladosporium cladosporioides*, обладающего (С.С. 4) и не обладающего (С.С. 4061) радиоадаптивными свойствами переводить радионуклиды, входящие в состав топливных частиц, в биологически доступные формы в процессе культивирования в системе частица — микромицет в жидкой питательной среде. Частицы были помещены в культуральную жидкость, так чтобы обеспечить максимальный доступ мицелия ко всей поверхности частицы. Через 50 дней эксперимента были исследованы активности радионуклидов в культуральной жидкости и в мицелиальной биомассе микромицетов. На Рисунке 5.23 приведены

фрагменты γ -спектров в низкоэнергетической области. Как видно наблюдается повышенный выход ^{241}Am в мицелии микромицетов (в культуральной жидкости ^{241}Am в 50 раз меньше).

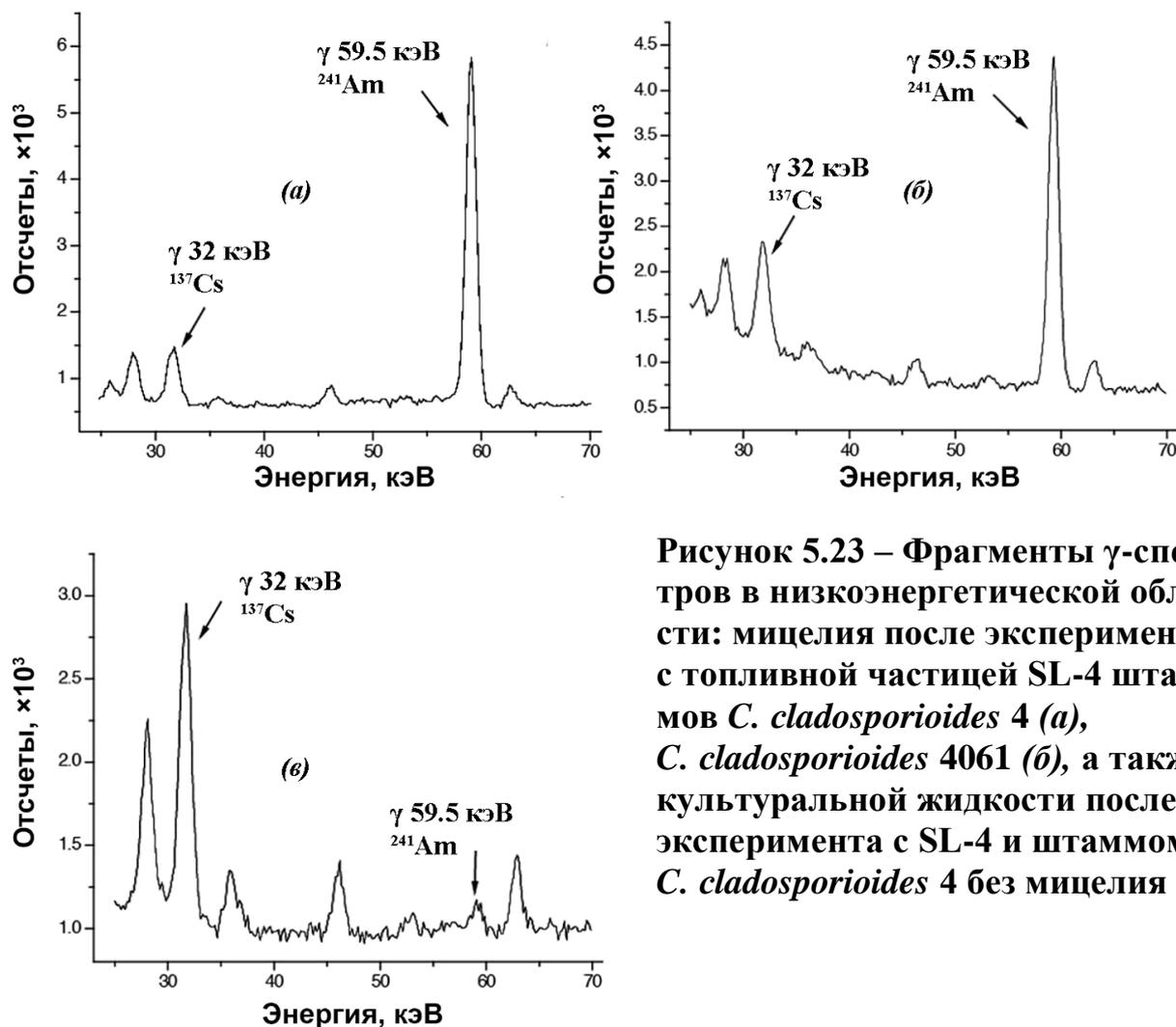


Рисунок 5.23 – Фрагменты γ -спектров в низкоэнергетической области: мицелия после эксперимента с топливной частицей SL-4 штаммов *C. cladosporioides* 4 (а), *C. cladosporioides* 4061 (б), а также культуральной жидкости после эксперимента с SL-4 и штаммом *C. cladosporioides* 4 без мицелия (в).

После анализа полученных результатов впервые обнаружено, что вышеупомянутые штаммы микромицетов переводят ^{241}Am из твердотопливной частицы, в биологически доступную форму. При этом в процессе их роста не зафиксировано значительная активность ^{241}Am в питательном растворе, оставшимся после проведения эксперимента. Контрольный эксперимент, в котором использовался только питательный раствор и горячие частицы при той же продолжительности эксперимента также не выявил содержания значительной активности ^{241}Am . Усвоение

штаммами микромицетов ^{241}Am доминирует по сравнению с его переводом в растворимую форму. Оказалось, что активность в мицелии на порядок превышает активность ^{241}Am в питательном растворе.

При анализе β -спектров не было обнаружено достоверного накопления ^{90}Sr в биомассе исследуемых штаммов микромицетов. В Таблице 5.17 приведены результаты о массе и накопленной активности ^{241}Am и ^{137}Cs в расчете на г биомассы *Cladosporium cladosporioides* 4061 и 4, а также рассчитаны коэффициенты перехода радионуклидов в системе «горячая» частица — микромицет.

Таблица 5.17 – Аккумуляция радионуклидов *C. cladosporioides* при культивировании на жидкой питательной среде с топливными частицами в погруженном положении

Топливная частица/штамм	Масса мицелия, мг	Аккумуляция радионуклидов (Бк/г)		Коэффициенты перехода радионуклидов из частиц в мицелий	
		^{137}Cs	^{241}Am	^{137}Cs	^{241}Am
SL-4 / штамм 4	30	9	17	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$56 \cdot 10^{-5}$
SL-15 / штамм 4061	47	11	6,4	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$

Погрешность измерений не превышала 10%

На втором этапе исследования взаимодействия в системе «микромицет-«горячая» частица» проводили при культивировании облученный поколений двух штаммов: *Penicillium Hirsntam*, выделенный в почвах на территориях с фоновым уровнем радиации, у которого отсутствовали радиоадаптивные свойства и *Hormoconic* 61 с радиоадаптивными свойствами, выделенный в почвах территории Полесского государственного радиозоологического заповедника с высоким радиационным фоном. Как и в исследованиях, описанных выше для обоих видов штаммов эксперименты проводились в жидкой среде в олиготрофных условиях (с использованием жидкой питательной среды Чапека).

Горячая частица SL15 сразу при внесении в колбу погрузилась на дно, где она находилась в течение всего эксперимента. После посева культуры *Penicillium Hirsntam* (суспензия $1 \cdot 10^6$ конидий/мл в среде Чапека с 1 г/л глюкозы), колба помещалась в термостат с температурой $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Эксперимент продолжался в течение

60 дней. После этого аналогичный опыт проводился с штаммом *Hormoconic* 61 и горячей частицей SL4. Активность радионуклидов ^{137}Cs и ^{241}Am в обоих частицах снизилась незначительно.

После окончания лабораторного эксперимента разделяли все компоненты исследуемой системы: остатки горячих частиц, культуральную жидкость, мицелий. После специальной подготовки определяли удельную активность каждого компонента этой системы. Основные γ -спектроскопические измерения выполнялись на γ -спектрометре, собранном на базе HPGe-детектора модели GX4019 Canberra™ с эффективностью регистрации 40% по сравнению с NaI (Tl) детектор размерами 3 "× 3" и тонким входным бериллиевым окном. Измерения проводились в специальной защите из очищенного железа от примесей тяжелых атомов. Это обеспечило необходимый, низкий уровень фона в энергетическом диапазоне 30-100 кэВ.

На Рисунках 5.24 и 5.25 приведены фрагменты низкоэнергетической части γ -спектров фона, топливных частиц, культуральных жидкостей и мицелия после проведенных экспериментов по взаимодействию горячих частичек SL4 и SL15 с штаммами *Hormoconic* 61 и *Penicillium Hirsntam*, соответственно.

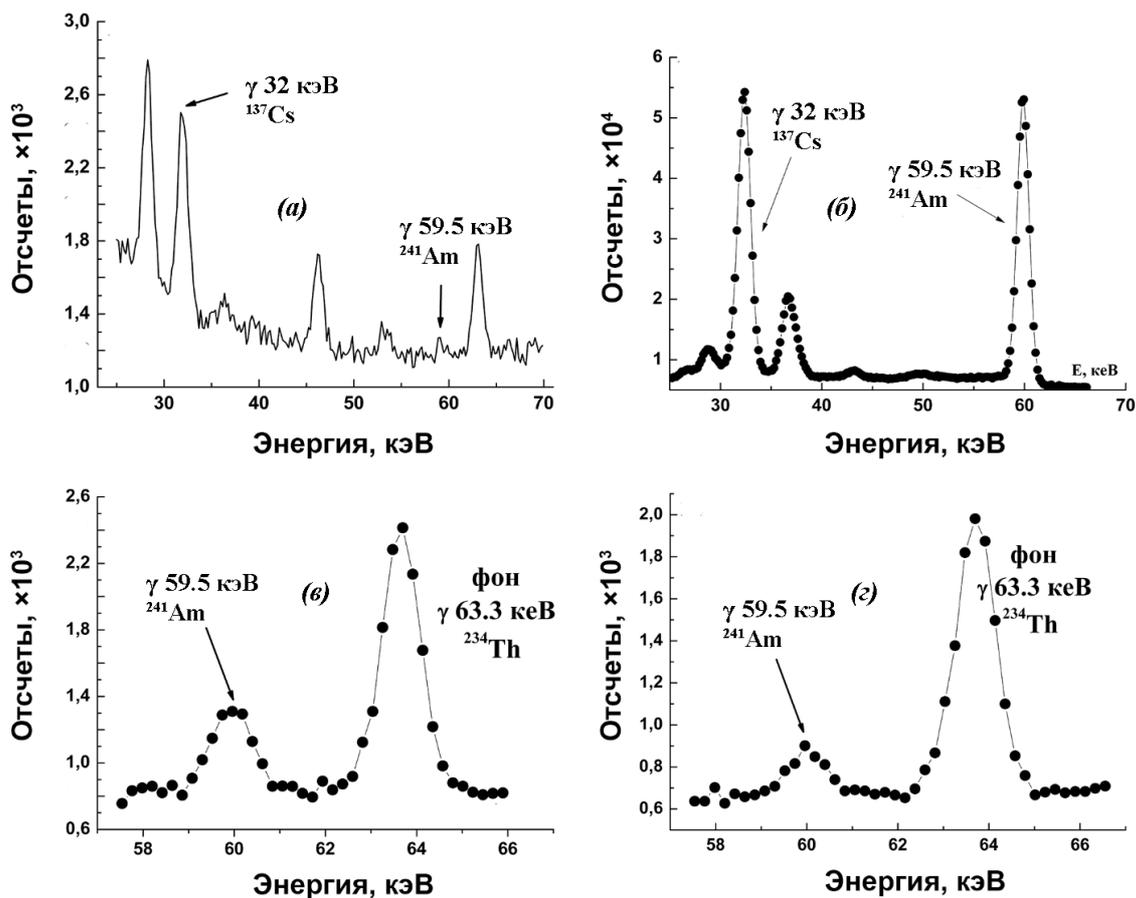


Рисунок 5.24 – Фрагменты γ -спектров: фоновый (а), частицы SL4 (б), культуральной жидкости (в) и мицелия после проведения эксперимента с топливной «горячей» частицей SL4 (з) и штаммом *Hormosconic* 61.

Измерение концентрации ^{90}Sr проводились по разработанной методике (Глава 3). Как следует из Таблицы 5.18 аккумуляция мицелием ^{241}Am происходит с одинаковой скоростью, как и ^{137}Cs для обоих штаммов микромицетов. В то же время перевод радионуклидов в питательную жидкость существенно отличается. Штаммы, выделенные на территории с высоким уровнем радиации переводят в биологически доступные формы как ^{137}Cs , так и ^{241}Am , а штаммы, выделенные на территориях с фоновым уровнем радиации, практически не переводят ^{241}Am в питательную жидкость.

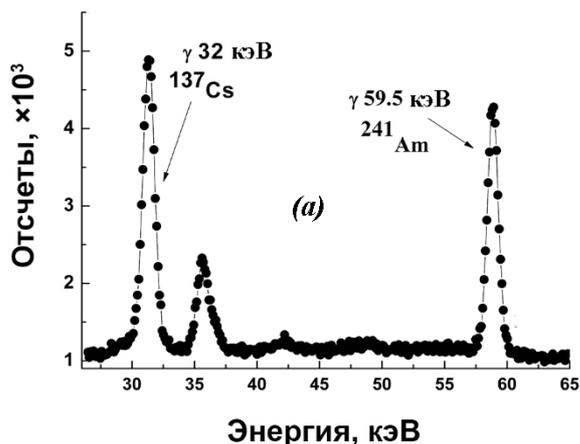


Рисунок 5.25 – Фрагменты γ -спектров: частицы SL15 (а), культуральной жидкости (б) и мицелия (в) после проведения эксперимента с топливной горячей частицей SL15 и штаммом *Penicillium Hirsntam*.

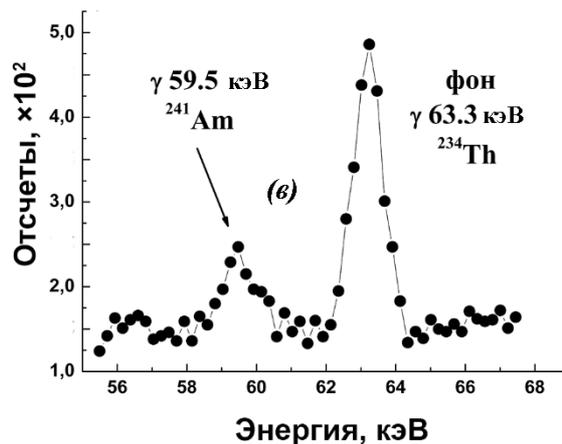
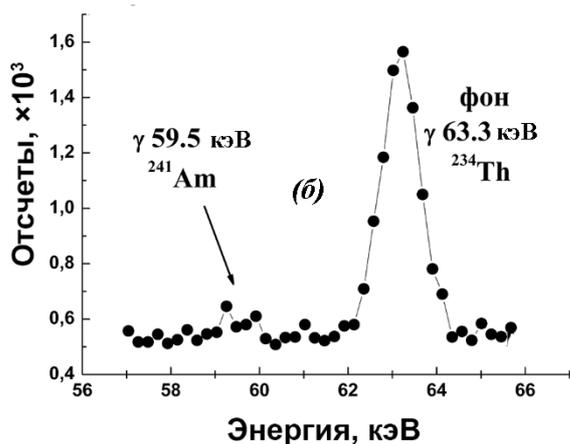


Таблица 5.18 – Сравнительные активности горячих частиц, мицелия и культуральной жидкости

г.ч.	Активность до/после экспериментов, Бк		Активность сред после экспериментов, Бк			
		^{241}Am	^{137}Cs	Эксперимент с <i>Hormosonic</i> 61		
SL4	1070±11	13800	жидкость		мицелий	
			^{241}Am	^{137}Cs	^{241}Am	^{137}Cs
			0,076±0,007	1,84±0,1	0,026±0,001	0,16±0,01
$A(^{241}\text{Am})/A(^{137}\text{Cs})=0,077±0,007$			0,041±0,003		0,16±0,01	
SL15	430±5	11300	Эксперимент с <i>Penicillium Hirsntam</i> , выделенным на территориях с фоновым уровнем радиации			
			жидкость		мицелий	
			^{241}Am	^{137}Cs	^{241}Am	^{137}Cs
			0,008±0,001	1,73±0,1	0,051±0,003	0,33±0,03
$A(^{241}\text{Am})/A(^{137}\text{Cs})=0,038±(0,003)$			0,0050± 0,0003		0,15±0,01	

Активность α -излучателей мицелия в процессе лабораторного эксперимента определялась с использованием разработанного метода (Глава 2). Но, кроме этого, были проведены радиохимические исследования мицелия штамма *Cladosporium cladosporioides* 4061 после окончания лабораторного эксперимента с горячей частицей SL4 по следующей схеме:

- растворение мицелия;
- оценка изотопного состава α -излучающих радионуклидов мицелия;
- выбор схемы анализа с учетом полученных данных о радионуклидном составе;
- тщательный радиохимический анализ и расчет удельных активностей радионуклидов в мицелии.

Перевод радионуклидов в раствор осуществляли с помощью полного кислотного растворения мицелия штамма *Cladosporium cladosporioides* 4061 с использованием концентрированных HF, HNO₃, HCl в тefлоновом стакане. Мицелий растворялся полностью, полученный раствор общей массой 4.62 (г) упаривался до влажных солей. Эти соли растворялись в HNO₃ и количественно переносились с той же кислотой в центрифужную пробирку. Оценка степени переноса растворенного образца из тefлонового стакана в пластиковую пробирку осуществлялась путем контроля радиационной чистоты стакана после переноса пробы. Оценивалась активность γ излучающих радионуклидов, которые остались на стенках стакана с помощью измерений на γ -спектрометре.

Для оценки изотопного состава α -излучателей, а также расчета удельной активности отдельных α -излучающих радионуклидов использовались методы α -спектрометрии с небольшими изменениями. Для анализа отбиралась аликвоты раствора мицелия. Проба упаривалась с сульфатом натрия, сухой остаток растворяли в буферном растворе сульфата аммония с pH = $2 \pm 0,05$ и переносили в электролитическую ячейку для электролиза. Масса этого раствора составляла 0,2828 г. Электролитическое осаждение радионуклидов проводили на диск из нержавеющей стали. Контроль полноты осаждения осуществляли с помощью повторного электролиза.

Для этого буферный раствор, оставшийся после первого электролитического осаждения, упаривали и повторно проводили электроосаждение на диск из нержавеющей стали. Оба диска последовательно измеряли на α -спектрометре в одинаковых условиях. Контроль показал, что при первом электролитическом осаждении на диск было перенесено почти 100% атомов Pu и Am которые находились в буферном растворе. Измерения проводили на α -спектрометре Alpha Analyst с экспозицией продолжительностью 90000 секунд, полученный спектр от первого электролиза представлен на Рисунке 5.26. Использованный метод дал возможность оценить изотопный состав α -излучателей в мицелии. Из рисунка видно, что в образце присутствуют $^{239,240}\text{Pu}$ и $^{238}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$.

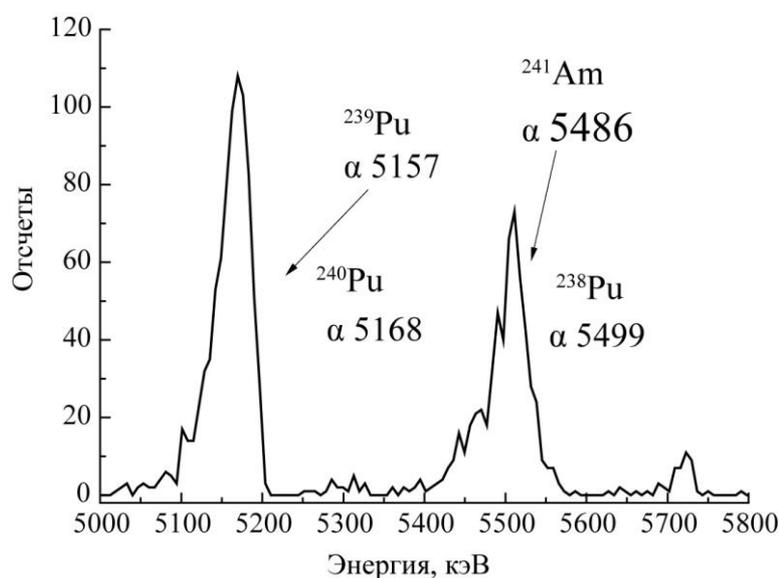


Рисунок 5.26 – Суммарный α -спектр от первого электролиза

Полученные данные об изотопном составе предоставили возможность выбрать дальнейшую схему радиохимического анализа, которая позволил разделить изотопы Pu и ^{241}Am и оценить их активность. Схема последовательного анализа предусматривала следующие этапы:

1. Отбор аликвоты раствора мицелия, масса ее составила 1,2544 г
2. Внесение носителей и трассеры;
3. Разделение Pu и Am с использованием ионообменной смолы UTEVA;
4. Отделение Am с оксалата кальция от щелочных металлов.

Для расчета коэффициентов химического выхода плутония и америция использовались активности 0,01638 Бк ядер ^{242}Pu и 0,0191 Бк ядер ^{243}Am , соответственно в качестве трассеров.

Счетные образцы Pu и Am готовили методом электролиза, измерения проводили на альфа-спектрометре Alpha Analyst. Альфа-спектры америция и изотопов Pu после радиохимического разделения представлены на Рисунках 5.25-5.26. Как хорошо видно на представленных рисунках уверенно фиксируются все вышеперечисленные α -излучающие радионуклиды, а в Таблице 5.19 приведены данные об их активности.

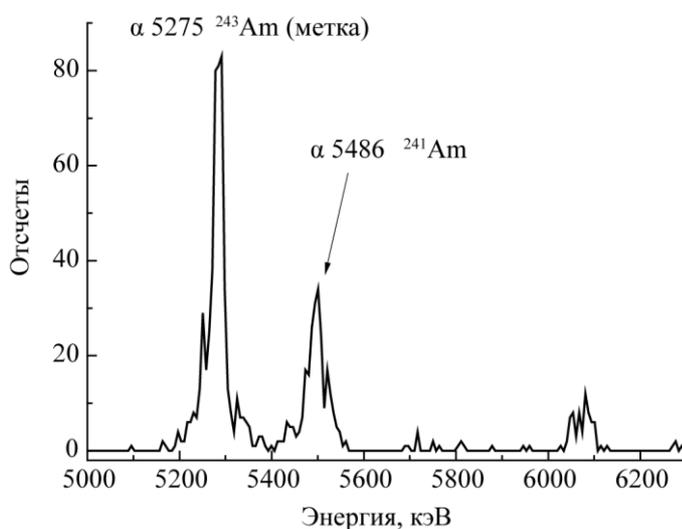


Рисунок 5.27 – Фрагмент α -спектра мицелия с выделенным Am после проведения эксперимента с горячей частицей SL4 для штамма *Cladosporium cladosporioides* 4061.

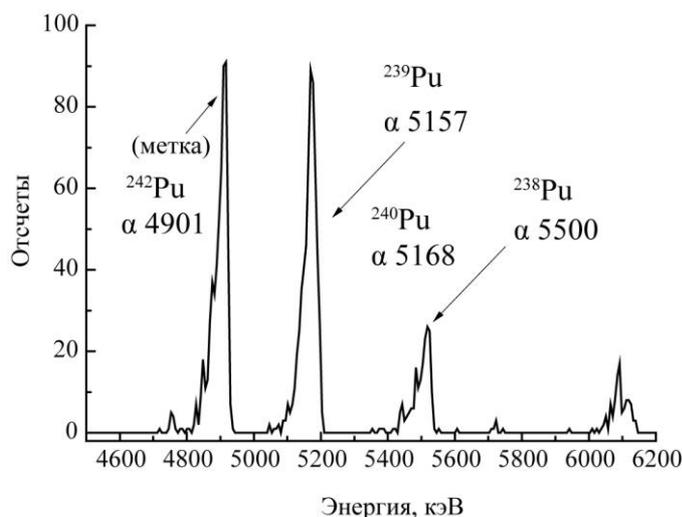


Рисунок 5.28 – Фрагмент α -спектра мицелия с выделенными изотопами Pu после проведения эксперимента с горячей частицей SL4 для штамма *Cladosporium cladosporioides* 4061

Таблица 5.19

Активности трансурановых радионуклидов в мицелии штамма *Cladosporium cladosporioides* 4061 после эксперимента с горячей частицей SL4

$A(^{239,240}\text{Pu})$, Бк/образец	$A(^{238}\text{Pu})$, Бк/образец	$A(^{241}\text{Am})$, Бк/образец
0,062±0,009	0,019±0,004	0,035±0,005

Проверка корректности полученных результатов проводилась также путем сравнения выгорания топлива в исследуемых горячих частицах и мицелии. Величина выгорания (B) рассчитывалась по формулам [449], МВт сут /кг U:

$$B(\text{Pu}) = -4,12 \left[\frac{A(^{238}\text{Pu})}{A(^{239,240}\text{Pu})} \right]^2 + 18,22 \left[\frac{A(^{238}\text{Pu})}{A(^{238,240}\text{Pu})} \right] + 4,99 \quad (5.4)$$

где A — активность соответствующего радионуклида на 26.04.1986 г. Можно отметить, что в пределах 10% наблюдается совпадение выгорания. Полученные экспериментальные данные совпадают с соотношением америция и плутония в топливосодержащих материалах, рассчитанные с учетом, что наработка ^{241}Am в основном происходит по цепочке:



В результате проведенных экспериментов удалось констатировать, что все изученные виды грибов росли и образовывали мицелиальную биомассу в присутствии таких частиц. Уже через 15–25 сут культивирования поверхность частиц была покрыта грибным мицелием. Степень этого обрастания была различной у разных видов и штаммов грибов.

После продолжительного контакта каждого из изученных видов грибов с горячими частицами их поверхность изменялась. Такие изменения происходили при прямом контакте грибного мицелия с поверхностью частицы (механическое разрушение) или разрушение частицы происходило в отсутствие прямого контакта гриба с частицей – за счет экзометаболитов самого гриба. Выявленный характер изменений поверхности изученных горячих частиц после экспонирования с С.

cladosporioides 4 сводился к появлению на их поверхности небольших вздутий и углублений (питтинги), которые с течением времени становились все более глубокими.

Таким образом с помощью предложенной модельной системы удалось в лабораторных условиях промоделировать экологическую ситуацию, сложившуюся в первые годы после аварии в почвах территорий, пострадавших в результате аварии на ЧАЭС. В условиях значительного выброса в окружающую среду горячих частиц, некоторые штаммы микроскопических грибов способны были вступать во взаимодействие с ними, вызывая их разрушение и соответственно переход радионуклидов в растворимую форму. Последнее обстоятельство могло способствовать ускорению процесса переноса антропогенных радионуклидов по трофическим цепям.

Основываясь на данных проведенных экспериментов, можно с большой осторожностью предположить, что при наличии грибных штаммов, способных направленно расти и в дальнейшем разрушать такие радиоактивные субстраты, время их трансформации будет заметно сокращаться (по данным, полученным в модельных системах, оно ускорялось в 3–5 раз). Грибы – активные деструкторы горячих частиц составляли не более 20 % от общего их количества в почвах исследованных полигонов. Это необходимо учитывать при оценке экологической значимости этого процесса в природных условиях.

Полученные результаты указывают на важное значение механизмов взаимодействия микромицетов с горячими частицами при переводе трансураниевых нуклидов в подвижную форму в почвах территорий, пострадавших от Чернобыльской аварии. Впервые установлена способность некоторых изученных видов анаморфных грибов трансформировать соединения изотопов плутония, считавшиеся ранее достаточно инертными. Взаимодействие активно растущего грибного мицелия с горячими частицами в почве при благоприятном температурно-влажностном режиме может происходить, как минимум, двумя путями: за счет механического разрушения поверхности горячих частиц мицелиальными апексами или с помощью

пула грибных экзометаболитов, образуемых грибным мицелием. Эти факты следует учитывать при составлении долгосрочных экологических прогнозов для загрязненных антропогенными радионуклидами регионов.

Подобное аномально высокое усвоение изотопов плутония и америция штаммами анаморфных микромицетов, выделенных в почвах с наиболее высоким уровнем радиационного фона, открывает уникальные возможности для разработки методов биологической ремедиации загрязненных территорий от трансурановых нуклидов.

5.4. Оценка дозовых нагрузок мышевидных грызунов загрязненных территорий ближней зоны ЧАЭС

Исследованиями мышеподобных грызунов, как индикаторной группы животных, стали заниматься с первых месяцев после начала аварии на ЧАЭС [450]. Высокая численность и репродуктивный потенциал, наличие хорошо исследованных лабораторных аналогов, возможность экстраполяции экотоксикологического анализа на человека, а также широкая распространенность на загрязненных радиоактивными выпадениями территориях, обусловили возможность использования этой группы животных для оценок долговременного влияния ионизирующих излучений на экосистему.

Зона отчуждения ЧАЭС и территория Полесского государственного радиологического заповедника, для которых характерна максимальная концентрация топливных выпадений, являются уникальными полигонами для проведения радиобиологических исследований в естественных условиях обитания животных. В настоящее время уровень радиационного фона в месте проведения исследований колеблется от 0,1 до 20 мкЗв/ч. Несмотря на то, что к настоящему моменту накоплено большое количество данных, полученные результаты не дают однозначного представления о дозовых зависимостях радиобиологических эффектов в условиях

природных экосистем. Поэтому подобные исследования, как часть мониторинговых исследований, являются критически важными для радиационной защиты человека и окружающей среды.

При проведении исследований особое внимание было уделено формированию дозы у мышевидных грызунов за счет облучения внешними электронами, так как на территории заповедника значительный вклад в радиационный фон добавляют электроны из распада ^{90}Sr и ^{137}Cs .

5.5.1. Методика эксперимента

Проведены исследования дозы облучения мышевидных грызунов, проживающих на территориях разного уровня загрязнения в 10-км зоне 4 энергоблока ЧАЭС (работа выполнена при поддержке российско-белорусского гранта РФФИ №20-57-00009) [451].

Животных отлавливали с помощью ловушек-живоловок системы Шермана на исследовательских полигонах ЛЭП, Ново-Шепеличи, Чистогаловка, Янов и «Рыжий лес». В качестве приманки использовали обжаренные на растительном масле кусочки белого хлеба. Ловушки размещали линиями через 4 м одна от одной и проверяли один раз в сутки. Отлов животных проводили в осенний период. Отбирались неполовозрелые сеголетки (2-3 мес). Принадлежность отловленных животных к определенному виду устанавливали по морфологическим критериям и с помощью кариотипического анализа. В работу включены данные по двум видам мышевидных грызунов: рыжая полевка (*Clethrionomys glareolus*) и желтогорлая мышь (*Apodemus flavicollis*).

С целью описания радиационных условий, в которых проживали мышевидные, провели измерения мощности эквивалентной дозы γ -излучения и плотности потока β -частиц на высоте 5 см над поверхностью почвы с помощью радиометра-дозиметра МКС-01Р. Кроме того, в 20 точках каждого участка были отобраны образцы почв до глубины 30 см (стальным буром диаметром 70 мм) для оценки плотности радиоактивного загрязнения территории и изотопного состава выпадений, с

учетом, что глубина залегания нор мышевидных – 10-15 см. Дополнительно аналогичные измерения были сделаны вокруг каждой из опытных площадок с целью контроля общего изменения радиационных условий за пределами площадок.

Для отобранных проб почвы была измерена концентрация активностей ^{90}Sr , ^{90}Y и ^{137}Cs β - и γ -спектрометрическими методами. Также был измерен спектр внешних электронов в диапазоне 0,1-3 МэВ. Спектры β -активности ^{90}Sr , ^{90}Y и ^{137}Cs измерялись с помощью разработанного сцинтилляционного β -спектрометра с тонким входным окном.

Гамма-спектрометрические исследования образцов почвы проводились с помощью разработанного метода обработки сложных рентгеновских и γ -спектров в области энергий 10-100 кэВ, учитывающего сложность описания рентгеновских линий и обеспечивающий погрешность обработки $\leq 1\%$ [208]. Для калибровки по энергии использовались стандартные γ -источники. Энергетическая шкала спектров была в диапазоне от 40 до 1700 кэВ. Для калибровки по эффективности были использованы образцовые источники, имитирующие форму и размер мыши. Время измерения образцов варьировалось в зависимости от скорости формирования пика линии 662 кэВ так, чтобы обеспечивалась статистическая погрешность не более 3-5 % от площади пика. В исследованных γ -спектрах образцов почвы с высокой точностью была измерена активность ^{241}Am , ^{137}Cs и ^{40}K .

На основании сравнения величин активности, полученных из β - и γ -спектров, вводилась поправка для активностей ^{90}Sr и ^{90}Y . Характерные β - и γ -спектры приведены на Рисунках 5.29 и 5.30.

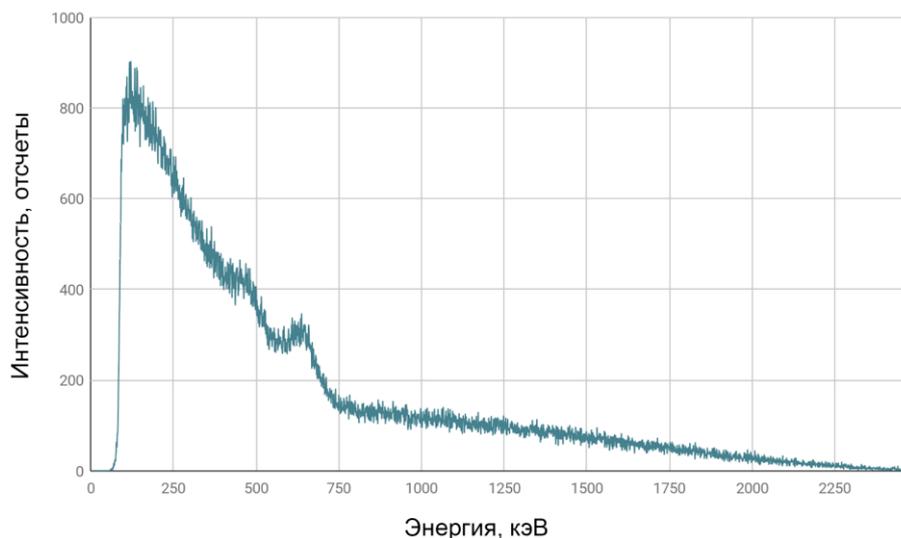


Рисунок 5.29 – β -спектр радионуклидов из образца почвы

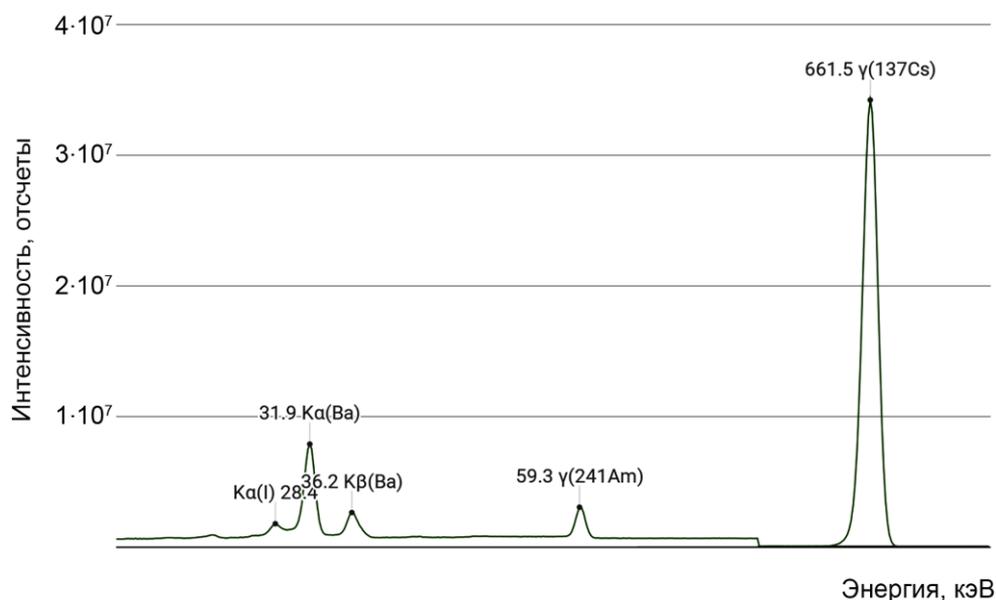


Рисунок 5.30 – γ -спектр радионуклидов из образца почвы.

Прижизненная оценка содержания ^{90}Sr и ^{137}Cs в теле мышевидных грызунов проводилась с использованием разработанного метода (Глава 3). Для измерения содержания радионуклидов в теле живых животных их помещали в одноразовый картонный контейнер (70×70×40 мм) с верхней стенкой из полиэтиленовой пленки толщиной до 0,1 мм. Размеры контейнера позволяли животным чувствовать себя достаточно свободно.

5.5.2. Обсуждение полученных результатов

После проведенных исследований активности отобранных образцов почв было установлено, что распределение антропогенных радионуклидов в исследуемых почвенных горизонтах было неравномерным. В настоящее время основной запас (90% активности) радионуклидов находится в 10 см слое почвы, а основными загрязняющими γ -нуклидами являются ^{137}Cs и ^{241}Am [452].

В результате проведенных β -спектрометрических исследований были определены уровни загрязнения почв ^{90}Sr . Активность ^{90}Sr в верхних слоях почвы составляла 55-70 % от активности ^{137}Cs .

Количественный вклад радионуклидов в общую активность на территории исследуемых полигонов был следующим: $^{137}\text{Cs} > ^{90}\text{Sr} > ^{241}\text{Am} > ^{154}\text{Eu} > ^{155}\text{Eu} > ^{40}\text{K} > ^{134}\text{Cs} > ^{243}\text{Am} \geq ^{243}\text{Cm} \geq ^{60}\text{Co}$. Как видно, наибольший вклад в суммарную радиоактивность выпадений в месте обитания мышевидных грызунов вносят радионуклиды ^{137}Cs и ^{90}Sr .

Присутствие ^{137}Cs и ^{90}Sr в корнеобитаемом слое почв исследовательских полигонов определяет существование долгоживущего источника поступления радионуклидов по трофической цепи «почва-животное». В настоящее время основной путь поступления радионуклидов в организм животных – в составе органических веществ кормовых растительных объектов. Также важно отметить, что мышевидные грызуны обитают в тех слоях почв, где в настоящее время сосредоточен основной запас антропогенных радионуклидов.

Результаты измерений активности ^{90}Sr , ^{90}Y и ^{137}Cs в теле животных с использованием сцинтилляционного и полупроводникового спектрометров, на которых исследовались образцы почвы, приведены в Таблице 5.20.

Таблица 5.20 – Активность ^{90}Sr и ^{137}Cs в теле отловленных мышевидных грызунов

№ образца (мышевидного грызуна)	Масса, $\text{кг} \times 10^3$	^{90}Sr , Бк	^{137}Cs , Бк	$S_{1/2}$, см^2
1	8,1	937,6	9250,7	8,94
2	15,3	20,6	56,1	13,7
3	13,6	638,5	1125,5	12,7

№ образца (мышевидного грызуна)	Масса, кг×10 ⁻³	⁹⁰ Sr, Бк	¹³⁷ Cs, Бк	S _{1/2} , см ²
4	13,9	729	7449,6	12,9
5	11,9	145,9	4201,1	11,6
6	11,9	137,9	2079,2	11,5
7	10,9	157,2	280,7	10,9
8	11,6	495,6	1753,5	11,3
9	10,1	306,1	1917,8	10,3
10	8,4	263,8	182,8	9,16
11	14,4	5359,1	1653,6	13,2
12	13,5	337,2	2320,9	12,7
13	13,9	376,2	2589,8	12,9
14	13,3	255,6	3382,2	12,5
15	14,8	403,8	3294,9	13,4
16	14,9	403,3	1178,2	13,5
17	14,4	225,6	5595,7	13,2
18	14	367,4	3027,6	12,9
19	13,5	350	2740,8	12,7
20	11,8	340	22,7	11,6
21	14,5	249,2	1066,3	13,3
22	16,2	429,3	836,4	14,3
23	13,7	270,8	1107,4	12,8
24	15,6	305,6	3864,2	13,9
25	14,2	200,1	967,2	12,9
26	19,1	749,2	9176,4	15,9
27	14,9	399,5	7247,5	13,5
28	17,9	506,6	2753,4	15,3
29	16,6	673,5	7663,6	14,5
30	13	1882,2	4472	12,3

Данные γ - и β - спектрометрических исследований выявили присутствие только ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr в исследуемых особях. Это, по-видимому, обусловлено низкими значениями коэффициентов перехода «почва-растение» остальных антропогенных радионуклидов, присутствующих в почве, а также слабым всасыванием америция и европия в пищеварительном тракте мышей. Величина коэффициентов всасывания для америция лежит в пределах 0,03-0,05 %, для европия - 0,04-0,07 %. [453].

Радиоактивное загрязнение животных, отловленных на одном участке, варьировало в широком диапазоне. Уровни накопления в теле мышевидных грызунов

составляли ^{137}Cs 9,5-16 000 Бк/г и ^{90}Sr 0,1–227 Бк/г у разных особей., при этом отмечались и межвидовые различия в накоплении ^{137}Cs и ^{90}Sr у особей, отловленных на одной территории – среднее значение инкорпорированной удельной активности ^{137}Cs и ^{90}Sr в организме рыжей полевки было в 26,4 и 6,2 раза выше, чем у желтогорлой мыши, соответственно (см. Рис. 5.31).

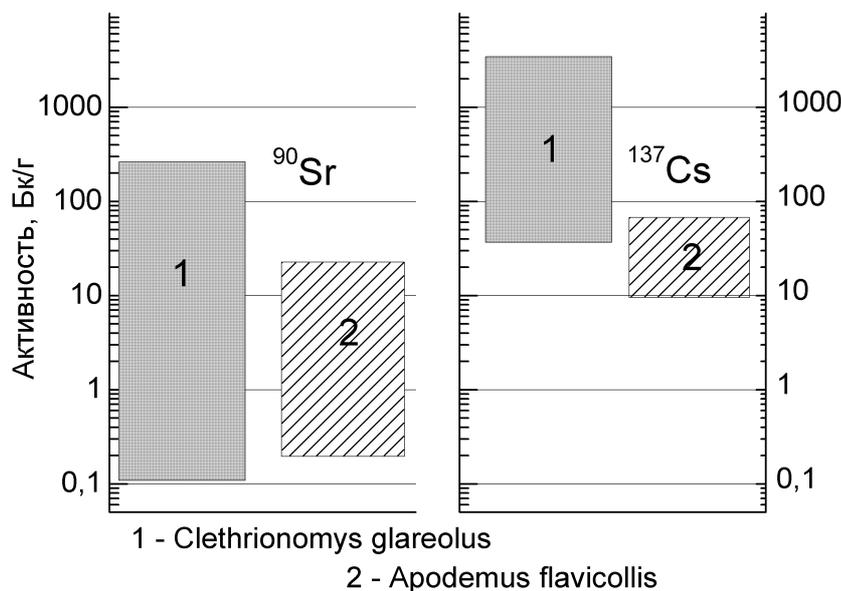


Рисунок 5.31 – Диапазон значений удельной активности ^{90}Sr и ^{137}Cs у особей рыжей полевки и желтогорлой мыши.

Из полученных данных были рассчитаны коэффициенты перехода, в трофической цепочке «почва-животное» основных дозообразующих радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr . Величину коэффициента перехода (КП) рассчитывали как отношение удельной активности радионуклида в теле животных к активности радионуклида на единицу площади того участка, где было отловлено животное. Значения КП(^{137}Cs) варьировали от $1,6 \cdot 10^{-2}$ до $1,5$ (кБк·кг $^{-1}$)/(кБк·м $^{-2}$) у рыжих полевок и от $4,3 \cdot 10^{-3}$ до $3,1 \cdot 10^{-2}$ (кБк·кг $^{-1}$)/(кБк·м $^{-2}$) у желтогорлой мыши; значения КП ^{90}Sr менялись от $0,7 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-1}$ (кБк·кг $^{-1}$)/(кБк·м $^{-2}$) у полевок и ($0,1 \cdot 10^{-4}$ – $1,4 \cdot 10^{-2}$) у желтогорлой мыши (Рис. 5.32).

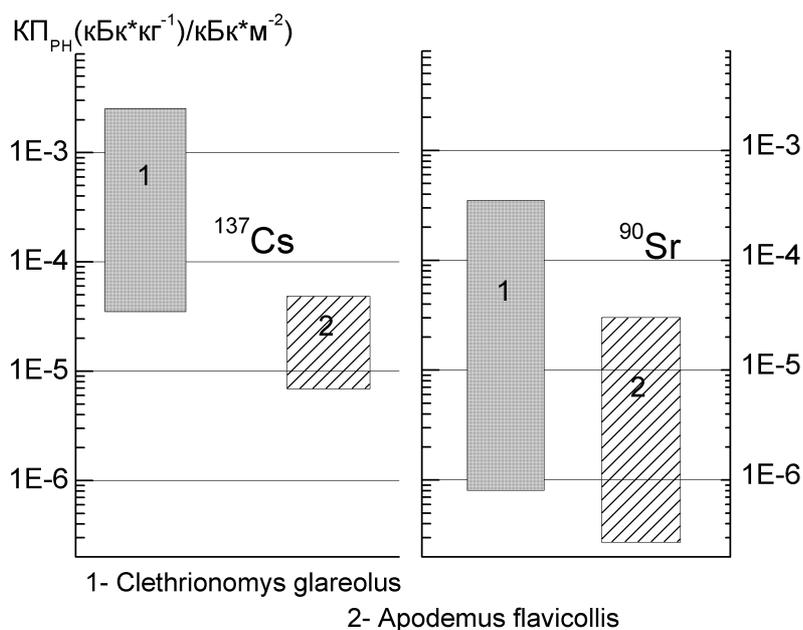


Рисунок 5.32 – Коэффициенты перехода ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr в трофической цепи «почва –животное».

Различия в накоплении ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr (среднее значение КП (¹³⁷Cs) и КП (⁹⁰Sr) у полевок выше в 16,7 и 3,2 раза соответственно), по-видимому, обусловлено как видовыми особенностями пищевого рациона животных, особенностями обитания рыжих полевок и желтогорлых мышей, так и пространственной неравномерностью радиоактивного загрязнения.

С использованием полученных данных о концентрации активностей ⁹⁰Sr, ⁹⁰Y и ¹³⁷Cs в образцах почвы и в теле мышевидных грызунов были рассчитаны дозы облучения за счет внешнего облучения γ -квантами и электронами, и за счет внутреннего облучения электронами ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr.

Расчет доз облучения животных за счет внешнего облучения γ -квантами определяется по формуле [454]:

$$D_{\gamma}^{\text{внешн}} = M_1 \times T_1 + M_2 \times T_2, \quad (5.5)$$

где M_1 – мощность дозы на поверхности почвы, мкЗв/ч, M_2 – мощность дозы во время пребывания животного в норе, мкЗв/ч, T_1 – время пребывания на поверхности, ч, T_2 – время пребывания животного в норе, ч.

С учетом поглощения γ -излучения в оценках для M_2 использовалось значение M_1 и время пребывания в норе, которое в этом случае считается равным времени нахождения на поверхности. Мощность дозы варьировалась в диапазоне 5-10 мкЗв/час. Таким образом, внешнее облучение дает в среднем дозу 0.1-0.2 мГр/сут.

При расчете внутренней дозы облучения за счет γ -квантов для всего тела животного, общее выражение можно записать в виде:

$$D_{\gamma}^{en} = T \times A \times g \times \rho \times K_{\gamma}, \quad (5.6)$$

где A – активность в Бк, g – геометрический фактор (в данном случае рассматривался простой цилиндр), ρ – плотность, кг/см³, K_{γ} – керма-постоянная (для ¹³⁷Cs – 2.1×10^{-13} Гр \times см² \times с⁻¹ \times Бк⁻¹).

Обычно, дозой от γ -излучения можно пренебречь, если $E_{cp}/G_{\gamma} \geq 4.7 \times 10^{-4}g$, где E_{cp} – средняя энергия β -частиц (электронов), G_{γ} – γ -постоянная радионуклида. Для ¹³⁷Cs $E_{cp} = 0.2$ МэВ, $G_{\gamma} = 3.2$. Это условие будет выполнено для сферы радиусом менее 12 см. Размеры полевых мышей полностью укладываются в эту величину. Таким образом вклад внешнего излучения за счет γ -излучения можно не учитывать.

Суточная доза внутреннего облучения за счет электронов рассчитывалась по формуле:

$$D_{\beta}^{en} = E_{cp} \times A \times T \times K, \quad (5.7)$$

где E_{cp} – средняя энергия β -частиц, МэВ; K – коэффициент перехода от МэВ к джоулям, $T = 86400$ с.

Формула (5.7) дает несколько завышенную оценку. В связи с тем, что электроны из распада ⁹⁰Y имеют граничную энергию 2.2 МэВ, то существует некоторая вероятность их вылета из исследуемой особи. ⁹⁰Sr, в основном, локализуется в костях, поэтому поправка на дочерний ⁹⁰Y не должна превышать 10-20%. Этот факт важен при учете дозовой нагрузки только на кости животных – так как толщина костей мышей в среднем меньше 0.5 мм, а пробег электронов с энергией 2.2 МэВ составляет ~1 см, то за счет вылета этих электронов дозовая нагрузка может уменьшиться в два раза.

Сложнее ситуация с внешними электронами. Обычно, для оценки дозы от них используется формула [454]:

$$D_{\beta}^{\text{внешн}} = G(B_1 \times T_1 + B_2 \times T_2), \quad (5.8)$$

где G — коэффициент перерасчета, который равен 2.7×10^{-10} Гр \times см 2 \times с $^{-1}$ \times част $^{-1}$.

Так как геометрия мышевидного грызуна в первом приближении описывается сферой, то наиболее вероятный коэффициент G рассчитывается для сферы с поверхностным слоем толщиной 0.05-1.0 мм с плотностью, равной плотности шкуры животного для изотропного внешнего потока β -частиц с энергией 0.4-2.4 МэВ. Таким образом, фактически, это – формула для качественных оценок.

Расчет внешней дозы от электронов предлагается проводить с учетом спектра электронов мышевидных грызунов, измеренный на разработанном β -спектрометре.

Потери энергии β -частиц при прохождении через шкуру мышевидных грызунов примерно такие же, как и во входном окне детектора: толщина шкуры мышевидных грызунов оценивается в 1-2 мм [454], плотность биологической ткани принимается равной 1. Подобными характеристиками обладает и тонкое входное окно детектора. Так как при прохождении электронов через входное окно детектора происходит их смещение по энергии на 100 кэВ, поэтому и для электронов, проходящих через шкурку животного необходимо оценивать их смещение по энергии на 100 кэВ. Чтобы оценить внешнюю дозу, получаемую мышевидными грызунами, проживающими на загрязненных территориях, нужно знать активность источника (почвы). Для оценки активности были использованы спектры образцов почвы, отобранные с этих территорий.

При расчетах внешней дозы на грызуна необходимо учесть и геометрический фактор: постоянно перемещаясь, мышь получает дозу от электронов в радиусе $\sim 1,5$ м со всей поверхности почвы, так как пробег в воздухе для β -частиц с энергией 50 кэВ составляет 4 см, а с энергией 500 кэВ – 160 см.

Для корректного учета геометрического фактора была проведена оценка телесного угла излучения при измерении детектором образцов почвы. Исследуемый образец почвы имеет вид диска с радиусом R , приемник находится в точке O на расстоянии h (см. схему). Телесный угол, создаваемый фрагментом с площадью dS , имеет величину

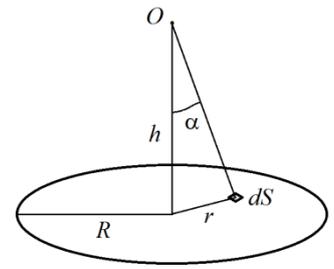


Схема измерения образца

величину $d\Omega = \frac{dS \times \cos \alpha}{r^2 + h^2}$, $dS = r \times dr \times d\alpha$, $\cos \alpha = \frac{h}{\sqrt{r^2 + h^2}}$. Тогда полный телесный угол

будет равен:

$$\Omega = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^R \frac{r \times dr}{(r^2 + h^2)^{\frac{3}{2}}} = 2\pi \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{R}{h}\right)^2}}\right). \quad (5.9)$$

Для мышевидной особи на поверхности почвы телесный угол можно считать равным 2π , в норе – 4π , так как на поверхности облучение животного идет только с поверхности почвы, а в норе со всех поверхностей, окружающих грызуна. Кроме того, доза пропорциональна площади проекции тела мыши на плоскость или площади входного окна детектора для проб почвы, средней энергии спектра и скорости счета. Таким образом, получаем итоговое выражение:

$$D_{\beta}^{\text{внешн}} = \frac{2\pi}{\Omega} \times \frac{S_{\text{мышь}}}{S_{\text{вх.окна}}} \times \frac{t_0}{m} \left[\eta(E \times N)_{\text{поверхн}} + (1 - \eta)(E \times N)_{15-20\text{см}} \right] \quad (5.10)$$

где η – доля времени пребывания мышевидного грызуна на поверхности (соответственно $(1 - \eta)$ в норе), E – средняя энергия β -спектра, МэВ, N – количество отсчетов спектрометра, усредненное по всей энергии в единицу времени, t_0 – время, за которое рассчитывается доза (напр. сутки), m – масса животного, кг.

Для расчета внутренней дозы суммируем измеренную β -активность каждого нуклида в теле мышевидной особи, умноженную на среднюю энергию спектра этого нуклида, считая, что все излучение поглощается в теле грызуна.

$$D_{\beta}^{\text{вн}} = \frac{t_0}{m} \sum_j E_j A_j. \quad (5.11)$$

Как уже обсуждалось выше, внутренней γ -дозой можно пренебречь по сравнению с внутренним β -излучением. Внешняя γ -доза на поверхности совпадает с измеренной дозиметром, в норе же γ -доза состоит из дозы на поверхности, ослабленной толщиной почвы и вклада от подстилки с поверхности, используемой мышью для гнезда.

$$D_{\gamma}^{\text{внешн}} = MЭД_{\text{внешн}} \times t_0 \left[\eta + (1-\eta)(e^{-\mu d} + k) \right], \quad (5.12)$$

где МЭД – измеренная мощность дозы на поверхности, ρ – плотность почвы, кг/см³, d – глубина на которой находится нора, см, μ – коэффициент полупоглощения (~0,01 кг/см² для γ -линии 662 кэВ), k – коэффициент вклада подстилки.

В Таблице 5.21 приведены данные, полученные в результате проведенных измерений.

Таблица 5.21 – Рассчитанная дозовая нагрузка, полученная исследованными мышевидными грызунами на полигонах (мГр/сут)

№	Внешн. доза на поверхности почвы	Внешн. доза в норе	Внутр. р. доза от ⁹⁰ Sr	Внутр. доза ¹³⁷ Cs	Общая внешняя доза	Общая внутренняя доза	Суммарная доза	Внешн./внутр.
1	2,84	0,13	0,354	9,53	2,97	9,89	12,9	0,31
2	2,3	0,105	0,005	0,0306	2,4	0,0347	2,44	69,17
3	2,39	0,11	0,144	0,69	2,5	0,833	3,33	3,01
4	2,36	0,108	0,159	4,43	2,47	4,58	7,06	0,54
5	2,49	0,114	0,038	2,93	2,61	2,97	5,57	0,88
6	2,5	0,115	0,036	1,46	2,61	1,49	4,1	1,76
7	2,57	0,118	0,044	0,214	2,68	0,257	2,94	10,43
8	2,52	0,116	0,131	1,26	2,64	1,39	4,03	1,9
9	2,64	0,121	0,093	1,59	2,76	1,68	4,44	1,65
10	2,81	0,129	0,096	0,181	2,93	0,278	3,21	10,54
11	2,34	0,108	1,14	0,958	2,45	2,1	4,55	1,17
12	2,39	0,11	0,076	1,43	2,5	1,5	4	1,67
13	2,37	0,109	0,083	1,54	2,47	1,63	4,1	1,52
14	2,41	0,11	0,059	2,12	2,52	2,18	4,7	1,16
15	2,32	0,107	0,084	1,86	2,43	1,94	4,37	1,26
16	2,32	0,106	0,083	0,658	2,42	0,74	3,16	3,28
17	2,34	0,108	0,048	3,24	2,45	3,29	5,74	0,75
18	2,36	0,108	0,08	1,79	2,47	1,87	4,34	1,33

№	Внешн. доза на поверхности почвы	Внеш. доза в норе	Внутр. р. доза от ^{90}Sr	Внутр. доза ^{137}Cs	Общая внешняя доза	Общая внутренняя доза	Суммарная доза	Внешн./внутр.
19	2,39	0,11	0,079	1,69	2,5	1,76	4,26	1,43
20	2,5	0,115	0,088	0,016	2,62	0,104	2,72	25,2
21	2,33	0,107	0,053	0,61	2,44	0,663	3,1	3,69
22	2,25	0,103	0,081	0,43	2,36	0,511	2,87	4,62
23	2,38	0,109	0,061	0,671	2,49	0,732	3,22	3,41
24	2,28	0,105	0,06	2,06	2,39	2,12	4,51	1,13
25	2,36	0,108	0,044	0,569	2,46	0,612	3,08	4,02
26	2,13	0,0978	0,12	3,99	2,23	4,11	6,34	0,55
27	2,31	0,106	0,082	4,03	2,42	4,11	6,53	0,59
28	2,17	0,0998	0,086	1,27	2,27	1,36	3,63	1,67
29	2,23	0,102	0,123	3,83	2,33	3,95	6,29	0,59
30	2,42	0,111	0,44	2,85	2,53	3,29	5,83	0,77

Следует отметить большой вклад от внешних электронов в суммарную дозу облучения исследованных мышевидных особей. Дозы, за счет внутреннего облучения и от внешних γ -квантов, хорошо согласуются с данными, полученными на этих полигонах ранее [455,456]. Как правило, внутренние дозы облучения в этих исследованиях составляли 3-4 мГр/сут. Это согласуется с результатами наших исследований. В то же время доза внешнего облучения за счет электронов в этих работах составляла 5-10%. Как видно из наших результатов, это на порядок заниженные данные по сравнению с нашими измерениями. Таким образом можно констатировать, что для ряда особей доза облучения формируется, в основном, за счет внешних электронов.

Так как многие исследования, в том числе генетические и биохимические привязываются к дозе облучения, то корректный учет вклада электронов в дозу облучения является во многих случаях критичным [451].

Заключение

В результате проведенных исследований разработаны новые неразрушающие методические подходы и методы радиационного мониторинга экосистем на поздней фазе радиационной аварии, в том числе, предложен новый методический подход к определению содержания $^{238-240}\text{Pu}$ и ^{90}Sr по характеристическому рентгеновскому излучению, сопровождающему распад этих изотопов. Такой подход позволяет быстро и надежно исследовать образцы с достаточным уровнем точности, избавляя от необходимости проведения радиохимических исследований. Он открывает новые возможности для ускоренного поиска и изучения топливных выпадений, мониторинга окружающей среды при радиационных авариях на АЭС, местах хранения облученного ядерного топлива и проведения испытаний ядерного оружия.

Разработан метод прижизненного определения активности ^{90}Sr и ^{137}Cs в организмах мелких животных, основанный на измерении β -спектра электронов, позволяющий определять активность ^{90}Sr и ^{137}Cs в различных образцах при соотношении $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ в диапазоне от 1 до 100. С помощью разработанного метода возможно изучение накопления ^{90}Sr в живых организмах, что исключает необходимость умерщвления животных и облегчает проведение радиобиологических исследований не только на распространенных видах, но и на охраняющихся национальным или международным законодательством.

Предложен новый фотоактивационный подход и комплекс методов определения активности ^{10}Be , ^{36}Cl , ^{41}Ca , $^{59,63}\text{Ni}$, ^{93}Mo , ^{93}Zr , распадающихся без испускания γ -лучей, в конструкционных материалах реакторов и радиоактивных отходов АЭС, которые могут значительно упростить процедуры выявления, контроля и паспортизации этих радиоизотопов. При использовании фотоактивационного подхода возможно облучение до нескольких сотен образцов конструкционных материалов или радиоактивных отходов одновременно для последующих измерений, что значительно снижает затраты по сравнению с радиохимическими методами. С учетом значительного объема радиоактивных отходов, образующихся на АЭС и большой

массы облученных конструкционных материалов такой подход может быть более эффективен по сравнению с традиционными методами.

Проведена апробация разработанных подходов и методов на территориях, загрязненных выпадениями в результате аварии на 4-м энергоблоке ЧАЭС и площадке ЧАЭС.

С использованием разработанных методов и подходов:

- Исследована концентрация и распределение антропогенных радионуклидов в почвах отдельных территорий, пострадавших в результате аварии на ЧАЭС.
- Исследованы изотопные отношения в облученных конструкционных материалах 4-го энергоблока ЧАЭС.
- Получены новые данные о поведении горячих частиц в почвах территорий, загрязненных топливными выпадениями в результате аварии на ЧАЭС.
- На основе большого объема экспериментальных результатов уточнены параметры миграции радиоизотопов плутония и ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{154,155}\text{Eu}$, ^{241}Am в почвах, характеризующихся загрязнением топливной компонентой выпадений, и рассчитаны периоды полураспада верхних корнеобитаемых горизонтов почв от долгоживущих антропогенных радионуклидов, позволяющие прогнозировать дозовые нагрузки на окружающую среду и население.
- Сравнение результатов исследований изотопных отношений в донных отложениях пруда-охладителя ЧАЭС с данными для облученных конструкционных материалов 4-го энергоблока ЧАЭС позволили установить глубину местонахождения выпадений, связанных с первым по времени взрывом на 4-м энергоблоке ЧАЭС.
- Установлено влияние облученных поколений некоторых видов почвенных микромицетов на ускорение деструкции топливных частиц. Рассчитаны коэффициенты перехода ^{137}Cs , ^{241}Am и изотопов Pu в модельной системе «горячая частица — микромицет». Полученные результаты впервые демонстрируют роль почвенных микромицетов в ускорении процессов миграции трансурановых нуклидов на территориях, пострадавших от аварии на ЧАЭС.

- Впервые получены данные о вкладе внешних электронов в суммарную дозу облучения мышевидных грызунов, обитающих на загрязненных топливными выпадениями территориях. Получены коэффициенты перехода одного из звеньев трофической цепи «почва-животное».

Выводы

1. Разработаны новые подходы к измерению содержания радиоизотопов $^{238-240}\text{Pu}$ и ^{90}Sr , по характеристическому рентгеновскому излучению, не требующие процедур радиохимического анализа. Точность предлагаемого способа определения содержания изотопов плутония $^{238-240}\text{Pu}$ составляет 10-15% для образцов топливных выпадений с активностью более 100 Бк и 20-30% для образцов топливных выпадений с активностью менее 100 Бк. Погрешность определения активности ^{90}Sr составляет 5% в образцах с удельным содержанием более 10^5 Бк/образец. При удельном содержании ^{90}Sr порядка 10^2 Бк/образец погрешность составляет от 15 до 20%. Использование полупроводниковых спектрометров с тонким входным окном является ключевым фактором разработанного подхода.

2. Разработан метод одновременного определения активности ^{90}Sr и ^{137}Cs путем измерения спектров β -частиц в различных образцах и создано программное обеспечение, позволяющее обрабатывать спектры электронов из радиоактивного распада и процессов внутренней конверсии γ -лучей. Погрешность разработанного метода в образцах почв находится в пределах 10-15% для однородных образцов почв, донных осадков и не превышает 20% для прижизненных измерений *in vivo* в организмах мелких животных.

3. Предложен новый подход и разработан комплекс фотоактивационных методов по определению активности долгоживущих радионуклидов, распадающихся без испускания γ -квантов (^{10}Be , ^{36}Cl , ^{55}Fe , $^{59,63}\text{Ni}$, ^{93}Mo , ^{93}Zr) в облученных конструкционных материалах реакторов и радиоактивных отходах АЭС. В зависимости от массы и времени облучения исследуемых образцов и при условии использования полупроводниковых спектрометров с HPGe-детекторами чувствительность разработанных методов составляет $\sim 10^{-3}$ - 10^{-9} Бк/г.

4. На основе экспериментальных исследований с использованием разработанных методов изучены образцы почвы, донных отложений и биоты, отобранных на территориях, пострадавших в результате аварии на Чернобыльской АЭС: Брянской

области Российской Федерации, Гомельской области и Полесского государственного радиэкологического заповедника Республики Беларусь, Чернобыльской зоны отчуждения, и уточнены параметры вертикальной миграции техногенных радионуклидов в почвенных профилях территорий с разным уровнем радиоактивного загрязнения.

5. Проведены расчеты эффективных периодов полуочищения от техногенных радионуклидов чернобыльского происхождения для различных типов почв с использованием модифицированной модели вертикальной миграции радионуклидов, учитывающей конвективный перенос и диффузию, позволяющие прогнозировать радиационную обстановку на пострадавших территориях и оценивать дозовую нагрузку населения.

6. Проведены исследования топливных горячих частиц чернобыльского происхождения, предложена их новая систематика по соотношению K_{α} -излучения урана и γ -излучения ^{155}Eu .

7. Показано, что связанные с первым по времени взрывом на 4-м энергоблоке, радиоактивные выпадения в донных отложениях пруда-охладителя Чернобыльской АЭС, являющимся одним из важнейших резервуаров топливной компоненты в послеаварийный период, находятся на глубине 15-20 см.

8. Впервые продемонстрирована роль почвенных микромицетов в разрушении горячих частиц различного состава на территориях, пострадавших в результате аварии на ЧАЭС и установлена способность некоторых изученных видов анаморфных грибов трансформировать соединения изотопов плутония, считавшиеся ранее достаточно инертными.

9. Выявлены особенности накопления ^{90}Sr в мышевидных грызунах, обитающих на территориях с высоким уровнем загрязнения топливными выпадениями. Впервые получены данные о значительном вкладе внешних электронов в суммарную дозу облучения мышевидных грызунов, обитающих на загрязненных топливными выпадениями территориях. Получены коэффициенты перехода одного из звеньев трофической цепи «почва-животное».

Список литературы

1. UNESCO. Guidelines for field studies in environmental perception. Programme on Man and Biosphere Technical Notes 5 / ed. Whyte Anne V.T. Paris : UNESCO, 1977. 118 p.
2. IAEA. Programmes and systems for source and environmental radiation monitoring. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2010.
3. IAEA. Environmental and source monitoring for purposes of radiation protection: safety guide. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2005.
4. ICRP. Annals of the ICRP. Principles of Monitoring for the Radiation Protection of the Population. ICRP Publication 43. 1st ed. New York : Pergamon Press, 1985. Vol. 15.
5. Decommissioning Nuclear Facilities [Electronic resource] // <https://world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-wastes/decommissioning-nuclear-facilities.aspx>. 2022.
6. Zhong L. et al. Existing and potential decontamination methods for radioactively contaminated metals-A Review // Progress in Nuclear Energy. 2021. Vol. 139. P. 103854.
7. Slimak A., Necas V. Decontamination of contaminated scrap metal by melting arisen from the decommissioning of nuclear power plant shut down after an accident // Informatics, Control, Measurement in Economy and Environment Protection. 2014. Vol. 4, № 4. P. 16–20.
8. Babilas E., Brendebach B. Selection and evaluation of decontamination and dismantling techniques for decommissioning of large NPPs components // Progress in Nuclear Energy. 2015. Vol. 84. P. 108–115.
9. Sanderson D.C.W., Ferguson J.M. The European capability for environmental airborne gamma ray spectrometry // Radiation Protection Dosimetry. 1997. Vol. 73, № 1–4. P. 213–218.
10. Munn R.E. Global environmental monitoring system (GEMS): Action plan for phase I. Toronto, 1973. 130 p.
11. International Council of Scientific Unions. Global environmental monitoring : a report submitted to the United Nations Conference on the Human Environment. Stockholm, 1972. 67 p.
12. Panov A. v. et al. Analysis of approaches to organization of radioecological monitoring on areas of nuclear and radiation-hazardous facilities location. Review // Radiation and Risk. 2019. Vol. 28, № 3. P. 75–89.
13. Гос.ком. СССР по гидрометеорологии. Руководство по организации контроля состояния природной среды в районе расположения АЭС / ed. Махонько К.П. Ленинград : Гидрометеоиздат, 1990. 263 p.
14. UNSCEAR. Sources, effects and risks of ionizing radiation. UNSCEAR 2019. New York, 2020. 312 p.

15. UNSCEAR. Sources, effects and risks of ionizing radiation. UNSCEAR 2020/2021 Report Volume II. New York, 2022. 248 p.
16. UNSCEAR 2008. Sources and Effects of Ionising Radiation. Report to the General Assembly with Scientific Annexes // United Nations Publication. 2010.
17. Bondarkov D.M. et al. Studies of radionuclides behavior on heavily contaminated 5-km zone of ChNPP // Nuclear Physics and Atomic Energy. 2016. Vol. 17, № 4. P. 381–387.
18. Wilkins B.T. et al. Strategies for deployment of agricultural countermeasures // Science of the Total Environment. 1993. Vol. 137, № 1–3. P. 1–8.
19. IAEA. Guidelines for agricultural countermeasures following an accidental release of radionuclides. Technical reports Series No. 363. Vienna, 1994.
20. Voigt G. et al. A wider perspective on the selection of countermeasures // Radiat Prot Dosimetry. 2000. Vol. 92, № 1–3. P. 45–48.
21. Karaoglou A. et al. The radiological consequences of the Chernobyl accident. Luxembourg, 1996.
22. Crout N.M.J. et al. A model of radioiodine transfer to goat milk incorporating the influence of stable iodine // Radiat Environ Biophys. 2000. Vol. 39, № 1. P. 59–65.
23. Crout N.M.J. et al. A Model of Radiostrontium Transfer in Dairy Goats Based on Calcium Metabolism // J Dairy Sci. 1998. Vol. 81, № 1. P. 92–99.
24. Skuterud L., Strand P., Howard B.J. Reclamation of contaminated urban and rural environments following a severe nuclear accident. Oslo, 1997.
25. МАГАТЭ. Руководство для лиц, принимающих первые ответные меры в случае радиологической аварийной ситуации. EPR-First Responders. Вена: International Atomic Energy Agency, 2007. 122 p.
26. ISO. Guidance for the selection of the sampling strategy, sampling and pre-treatment of samples. Measurement of radioactivity in the environment. Soil. Part 2: ISO 18589-2:(E) // International Standardisation Organisation. Geneva, 2007.
27. Michel R. Environmental Radioactivity Measuring Methods // ECORAD 2001, Radioactive Pollutants - Impact on the Environment. Les Ulis, France: EDP Sciences, 2001. № September. P. 27–62.
28. IAEA. Certified Reference Materials for Radioactivity Measurements in Environmental Samples of Soil and Water: IAEA-444 AND IAEA-445. Vienna, 2011.
29. HASL-300. The procedures manual of the environmental measurements laboratory. 28th ed. / ed. Chieco Nancy A. U.S. Department of Energy, 1997. Vol. 1. 769 p.
30. Betti M. et al. Environmental radioactive particles: A new challenge for modern analytical instrumental techniques in support of radioecology // Radioactivity in the Environment. 2008. Vol. 11. P. 355–370.
31. Ackoff R.L., Gupta S.K., Minas J.S. Scientific method: optimizing applied research decisions. New York: Wiley, 1962. 484 p.

32. US EPA D.D.N.F.U.D.N. Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual (MARLAP). Washington, DC, 2004. Vol. 1–3. 57 p.
33. DOE. Multi-Agency Radiation Survey and Assessment of Materials and Equipment Manual (MARSAME). Washington, DC: DOE, EPA, NUREG, DoD, 2009. 408 p.
34. ICRU. Sampling for Radionuclides in the Environment. Report 75. Journal of the ICRU. Oxford: Oxford University Press, 2006. Vol. 6. 93 p.
35. Alexakhin R.M. et al. Large radiation accidents: consequences and protective countermeasures. Moscow: IzdAT Publisher, 2004. 556 p.
36. Алексахин Р. М. Проблемы радиоэкологии: Эволюция идей. Итоги. Москва: РАСХН, 2006. 880 p.
37. Панченко С.В. et al. Практические рекомендации по вопросам оценки радиационного воздействия на человека и биоту. Москва: САМ полиграфист, 2015. 265 p.
38. Thakur P., Khaing H., Salminen-Paatero S. Plutonium in the atmosphere: A global perspective // *J Environ Radioact.* 2017. Vol. 175–176. P. 39–51.
39. Beck H.L., Bennett B.G. Historical overview of atmospheric nuclear weapons testing and estimates of fallout in the continental United States // *Health Phys.* 2002. Vol. 82, № 5. P. 591–608.
40. Perelygin V.P., Chuburkov Y.T. Man-made plutonium in environment - Possible serious hazard for living species // *Radiat Meas.* 1997. Vol. 28, № 1–6. P. 385–392.
41. MacFarlane J.W. et al. Lightweight aerial vehicles for monitoring, assessment and mapping of radiation anomalies // *J Environ Radioact.* 2014. Vol. 136. P. 127–130.
42. Hasegawa A. et al. Emergency Responses and Health Consequences after the Fukushima Accident; Evacuation and Relocation // *Clin Oncol.* 2016. Vol. 28, № 4. P. 237–244.
43. Ионизирующее излучение, радиационная безопасность. Проведение радиационного мониторинга пищевой продукции, почвы и воды для целей радиационно-гигиенической паспортизации. Методические рекомендации МР 2.6.1.0305-22. 2.6.1 / ed. утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 09.12.2022. Москва. 24 p.
44. Zheltonozhskaya M.V. et al. Assessment of mouse rodents' dose from the CHNPP contaminated territories // *Science Intensive Technologies.* 2021. P. 24–33.
45. ISO. Measurement of radioactivity in the environment. Soil. Part 6: Measurement of gross alpha and gross beta activities: ISO 18589-6:2009 // International Standartisation Organisation. Geneva, 2009.
46. ISO. Measurement of radioactivity in the environment. Soil. Part 4: Measurement of plutonium isotopes (plutonium 238 and plutonium 239+240) by alpha spectrometry: ISO 18589-4:2009(E) // International Standartisation Organisation. Geneva, 2009.

47. ISO. Measurement of radioactivity in the environment. Soil. Part 5: Measurement of strontium 90: ISO 18589-4:2009(E) // International Standardisation Organisation. Geneva, 2009.
48. Санитарные правила проектирования и эксплуатации атомных электростанций: СП АЭС-79. Москва, 1979.
49. Proskuryakov K.N. et al. Cliff-edge Effect When Operating NPP with VVER // 2024 6th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE). IEEE, 2024. P. 1–6.
50. Ростехнадзор. Общие положения безопасности атомных станций: НП-001-15. 2015.
51. Гос. ком. СССР по гидрометеорологии. Руководство по организации контроля состояния природной среды в районе расположения АЭС. / ed. Под редакцией К.П. Махонько. Гидрометеоиздат, 1990. 263 p.
52. Wallberg P., Moberg L. Evaluation of 20 years of environmental monitoring data around Swedish nuclear installations // J Environ Radioact. 2002. Vol. 63, № 2. P. 117–133.
53. ФСЭТАН РФ. Ежегодный отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору. Москва, 2021. 369 p.
54. IAEA. Transition from Operation to Decommissioning of Nuclear Installations, Technical Reports Series No. 420. IAEA, 2004. 221 p.
55. IAEA. Status of the Decommissioning of Nuclear Facilities around the World. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2004. 27 p.
56. Правительство РФ. Федеральная целевая программа «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016—2020 годы и на период до 2035 года» (ФЦП ЯРБ-2). 2016.
57. IAEA. Characterization of Radioactive Waste Forms and Packages, Technical Reports Series No. 383. Vienna, 1997. 138 p.
58. Evans J.C. et al. Long-Lived Activation Products in Reactor Materials. Richland, WA 99352, 1984. 185 p.
59. IAEA. Radiological Characterization of Shut Down Nuclear Reactors for Decommissioning Purposes. TECHNICAL REPORTS SERIES No. 389. Vienna, 1998.
60. Nieves L.A. et al. Analysis of disposition alternatives for radioactively contaminated scrap metal // J Franklin Inst. 1998. Vol. 335, № 6. P. 1089–1103.
61. Anigstein R. et al. Radiological Assessments for Clearance of Materials from Nuclear Facilities. NUREG-1640. Washington, DC, 2004.
62. Anigstein R. et al. Potential recycling of scrap metal from nuclear facilities. Washington, D.C., 2001.
63. IAEA. Design of the Reactor Core for Nuclear Power Plants. Safety Guide. Safety Standards Series No. NS-G-1.12. Vienna. 1–59 p.

64. Lindgren M., Pettersson M., Wiborgh M. Correlation factors for C-14, Cl-36, Ni-59, Ni-63, Mo-93, Tc-99, I-129 and Cs-135 in operational waste for SFR 1. Stockholm, 2007. 1–113 p.
65. Тарасиков В.П., Соловьев В.А. Влияние нейтронного облучения на физико-механические свойства сталей и сплавов отечественных ядерных реакторов. Москва: Физматлит, 2020. 1–624 p.
66. Беляев Л.А. et al. Топливо и материалы ядерной техники. Учебное пособие. Томск: Издательство ТПУ, 2010. 1–275 p.
67. Osváth S. et al. Determination of ^{93}Zr in nuclear power plant wastes // *J Radioanal Nucl Chem.* 2017. Vol. 314, № 1. P. 31–38.
68. Remenec B., Dulanská S., Mátel Ľ. Determination of alpha, beta, X-ray and gamma emitting radionuclides in reactor components and fuel assemblies from NPP V1 Jaslovske Bohunice // *J Radioanal Nucl Chem.* 2014. Vol. 299, № 3. P. 1799–1804.
69. Shimada A., Kameo Y. Development of an extraction chromatography method for the analysis of ^{93}Zr , ^{94}Nb , and ^{93}Mo in radioactive contaminated water generated at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station // *J Radioanal Nucl Chem.* 2016. Vol. 310, № 3. P. 1317–1323.
70. Hou X. Radiochemical determination of ^{41}Ca in nuclear reactor concrete // *Radiochim Acta.* 2005. Vol. 93, № 9–10. P. 611–617.
71. Ashton L., Warwick P., Giddings D. The measurement of ^{36}Cl and ^{129}I in concrete wastes // *Analyst.* 1999. Vol. 124, № 4. P. 627–632.
72. Hampe D. et al. Determination of ^{41}Ca with LSC and AMS: method development, modifications and applications // *J Radioanal Nucl Chem.* 2013. Vol. 296, № 2. P. 617–624.
73. Rodríguez M., Piña G., Lara E. Radiochemical analysis of chlorine-36 // *Czechoslovak Journal of Physics.* 2006. Vol. 56, № 1. P. D211–D217.
74. Longhurst G.R. et al. Managing beryllium in nuclear facility applications // *Nucl Technol.* 2011. Vol. 176, № 3.
75. Table of Isotopes. The 8th edition / ed. Firestone R.B. et al. Hungary: Springer, 1997.
76. Suzdaleva A.L., Guliaev D.D. Nuclear Power Plant Image Formation Conditions // 2024 6th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE). IEEE, 2024. P. 1–6.
77. IAEA. Managing the Decommissioning and Remediation of Damaged Nuclear Facilities, IAEA-TECDOC-1989. Vienna, 2021.
78. Samseth J. et al. Closing and decommissioning nuclear power reactors : another look following the Fukushima accident. 2012.
79. IAEA. Classification of Radioactive Waste, IAEA Safety Standards Series No. GSG-1. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2009.
80. United Nations Environment Programme. UNEP Year Book 2013: emerging issues in our global environment. 2013.

81. Sanders M.C., Sanders C.E. A world's dilemma "upon which the sun never sets" - The nuclear waste management strategy (part I): Western European Nation States and the United States of America // *Progress in Nuclear Energy*. 2016. Vol. 90. P. 69–97.
82. Shugart L.R. et al. Biological markers in animals can provide information on exposure and bioavailability of environmental contaminants Symposium on chemical basis for biological monitoring. New Orleans, LA, 1987. 15 p.
83. Markert B.A., Breure A.M., Zechmeister H.G. *Bioindicators & biomonitors: principles, concepts, and applications*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2003. Vol. 6. 997 p.
84. Баранов А.С. et al. *Здоровье среды: методика оценки. Оценка состояния природных популяций по стабильности развития: методическое руководство для заповедников*. Москва: Центр экологической политики России, 2000. 68 p.
85. Моисеев А.А., Рамзаев П.В. *Цезий-137 в биосфере*. Москва: Атомиздат, 1975. 184 p.
86. Burger J. et al. A biomonitoring plan for assessing potential radionuclide exposure using Amchitka Island in the Aleutian chain of Alaska as a case study // *J Environ Radioact*. 2007. Vol. 98, № 3. P. 315–328.
87. Гос. ком. СССР по гидрометеорологии. *Руководство по организации контроля состояния природной среды в районе расположения АЭС* / ed. Махонько К.П. Ленинград: Гидрометеиздат, 1990. 264 p.
88. Thirnova L., Trojek T. Data analysis from monitoring of radionuclides in the nuclear power plant Temelin ecosystem area // *Applied Radiation and Isotopes*. 2009. Vol. 67, № 7–8. P. 1503–1508.
89. IAEA. *Safety indicators for the safety assessment of radioactive waste disposal*. IAEA-TECDOC-1372. Vienna, 2003.
90. Scientific Group on Methodologies for the Safety Evaluation of Chemicals. *Methods for assessing exposure of human and non-human biota—SCOPE 46* / ed. Tardiff R.G., Goldstein B.D. J. Wiley & Sons, 1991. 417 p.
91. Landeen D.S. *Comparison of Radionuclide Levels in Soil, Sagebrush, Plant Litter, Cryptogams, and Small Mammals*. WHC-EP-0771. Richland, Washington, 1994. 45 p.
92. Rope R.C., Breckenridge R.P. *US Fish and Wildlife Service Lands Biomonitoring Operations Manual*. Office of Scientific & Technical Information, 1993. Vol. 1. 262 p.
93. Duff M.C., Ramsey M. Iou. Accumulation of radiocesium by mushrooms in the environment: a literature review // *J Environ Radioact*. 2008. Vol. 99, № 6. P. 912–932.
94. ICRP. *A Framework for Assessing the Impact of Ionising Radiation on Non-human Species*. ICRP Publication 91 // *Annals of ICRP*. 2003. Vol. 33, № 3.

95. ICRP. Environmental Protection - the Concept and Use of Reference Animals and Plants. ICRP Publication 108 // *Annals of ICRP*. 2008. Vol. 38, № 4–6.
96. ICRP. The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 103 // *Annals of ICRP*. 2007. Vol. 37, № 2–4.
97. ICRP. 1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 60. 1991. Vol. 21, № 1–3.
98. DOE. A Graded Approach for Evaluating Radiation Doses to Aquatic and Terrestrial Biota. Technical Standard DOE-STD-1153-2002. Washington, DC, 2002.
99. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements // *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. 2006.
100. Perelygin V.P., Chuburkov Y.T. Man-made plutonium in environment - Possible serious hazard for living species // *Radiat Meas*. 1997. Vol. 28, № 1–6.
101. Beck H.L., Bennett B.G. Historical overview of atmospheric nuclear weapons testing and estimates of fallout in the continental United States // *Health Physics*. 2002. Vol. 82, № 5.
102. Myasoedov B.F., Pavlotskaya F.I. Measurement of radioactive nuclides in the environment // *Analyst*. 1989. Vol. 114, № 3.
103. Krey P.W. Atmospheric burnup of a plutonium-238 generator // *Science* (1979). 1967. Vol. 158, № 3802.
104. UNSCEAR 2008. Sources and Effects of Ionising Radiation. Report to the General Assembly with Scientific Annexes // *United Nations Publication*. 2010.
105. Lind O.C. et al. Characterization of uranium and plutonium containing particles originating from the nuclear weapons accident in Thule, Greenland, 1968 // *J Environ Radioact*. 2005. Vol. 81, № 1.
106. Steinhauser G. Anthropogenic radioactive particles in the environment // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018. Vol. 318, № 3.
107. Thakur P., Khaing H., Salminen-Paatero S. Plutonium in the atmosphere: A global perspective // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2017. Vol. 175–176.
108. Hixon A.E., Powell B.A. Plutonium environmental chemistry: mechanisms for the surface-mediated reduction of Pu(V/VI) // *Environ Sci Process Impacts*. 2018. Vol. 20, № 10.
109. Adriano D.C., McLeod K.W., Ciravolo T.G. Long-term availability of Cm and Pu to crop plants // *Health Phys*. 1986. Vol. 50, № 5.
110. Druteikiene R., Lukšiene B., Holm E. Migration of ²³⁹Pu in soluble and insoluble forms in soil // *J Radioanal Nucl Chem*. 1999. Vol. 242, № 3.
111. Kaplan D.I. et al. Eleven-year field study of Pu migration from Pu III, IV, and VI sources // *Environ Sci Technol*. 2006. Vol. 40, № 2.
112. Langham W.H. et al. Distribution and excretion of plutonium administered intravenously to man // *Health Phys*. 1980. Vol. 38, № 6.
113. Talbot R.J., Newton D., Warner A.J. Metabolism of injected plutonium in two healthy men // *Health Phys*. 1993. Vol. 65, № 1.

114. Popplewell D.S. et al. Transfer of Plutonium Across the Human Gut and its Urinary Excretion // *Radiat Prot Dosimetry*. 1994. Vol. 53, № 1–4.
115. Радиобиология инкорпорированных радионуклидов / ed. Калистратова В.С. Москва: Издательство ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 2012. 1–464 p.
116. Boocock G., Popplewell D.S. Distribution of plutonium in serum proteins following intravenous injection into rats [10] // *Nature*. 1965. Vol. 208, № 5007.
117. Cooper J.R., Harrison J.D. The speciation of plutonium in foodstuffs and its influence on gut uptake // *Science of the Total Environment, The*. 1984. Vol. 35, № 3.
118. Wirth R., Taylor D.M., Duffield J. Identification of transferrin as the principal neptunium-binding protein in the blood serum of rats // *Int J Nucl Med Biol*. 1985. Vol. 12, № 4.
119. Taylor D.M. et al. Biochemical studies of the interactions of plutonium, neptunium and protactinium with blood and liver cell proteins // *Inorganica Chim Acta*. 1987. Vol. 140, № C.
120. Seidel A., Kruger E., Wiener M. Association of ^{239}Pu with lysosomes in rat, Syrian hamster, and Chinese hamster liver as studied by carrier-free electrophoresis and electron microscopic autoradiography with ^{241}Pu // *Radiat Res*. 1985. Vol. 104, № 2.
121. Taylor D.M. et al. The metabolism of radiohafnium in rats and hamsters: A possible analog of plutonium for metabolic studies // *Radiat Res*. 1983. Vol. 95, № 2.
122. Volf V. et al. The effect of pure LICAM(c) on the retention of plutonium-238 in mice and rats // *Int J Radiat Biol*. 1986. Vol. 50, № 2.
123. Matsuoka O. ICRP publication 48, the metabolism of plutonium and related elements // *Radioisotopes*. 1987. Vol. 36, № 6.
124. Taylor D.M. The metabolism of plutonium and related elements: ICRP Publication 48 // *Radiat Prot Dosimetry*. 1989. Vol. 26, № 1–4.
125. McInroy J.F., Kathren R.L., Swint M.J. Distribution of plutonium and americium in whole bodies donated to the United States Transuranium Registry // *Radiat Prot Dosimetry*. 1989. Vol. 26, № 1–4.
126. Taylor D.M. The retention of plutonium and americium in liver: An interspecies comparison // “Radiation Risk Protection”. 6th International Radiation Protection Association Congress. Berlin: 6th International Radiation Protection Association Congress, 1984. P. 431–434.
127. Taylor D.M. The retention of plutonium in human bone: A reconnaissance. // *Metals in Bone* / ed. Priest N.D. Lancaster: MTP Press/CEC, 1985. P. 221–228.
128. Taylor D.M. Environmental plutonium in humans // *Applied Radiation and Isotopes*. 1995. Vol. 46, № 11.
129. Taylor D.M. The biodistribution and toxicity of plutonium, americium and neptunium // *Science of the Total Environment, The*. 1989. Vol. 83, № 3.
130. Taylor D.M. Environmental plutonium in humans // *Applied Radiation and Isotopes*. 1995. Vol. 46, № 11.

131. Lloyd R.D. et al. Soft-tissue tumors among beagles injected with ^{226}Ra // *Health Phys.* 1994. Vol. 66, № 3.
132. Miller S.C. et al. Soft tissue tumors in beagles injected with ^{241}Am citrate // *Health Phys.* 1995. Vol. 68, № 2.
133. Bruenger F.W. et al. Occurrence of mammary tumors in beagles given radium-226 // *Radiat Res.* 1994. Vol. 138, № 3.
134. Miller S.C. et al. Soft tissue tumors among beagles injected with ^{90}Sr , ^{228}Ra , or ^{228}Th // *Health Phys.* 1995. Vol. 69, № 2.
135. Health Risks of Radon and Other Internally Deposited Alpha-Emitters (Beir IV) // *American Review of Respiratory Disease.* 1988. Vol. 137, № 6.
136. Van Kaick G. et al. Malignancies in German thorotrast patients and estimated tissue dose // *Health Phys.* 1978. Vol. 35, № 1.
137. Qiao J. et al. Determination of plutonium isotopes in waters and environmental solids: A review // *Anal Chim Acta.* 2009. Vol. 652, № 1–2. P. 66–84.
138. Jakopič R., Tavčar P., Benedik L. Sequential determination of Pu and Am radioisotopes in environmental samples; a comparison of two separation procedures // *Applied Radiation and Isotopes.* 2007. Vol. 65, № 5.
139. Warwick P.E., Croudace I.W., Oh J.-S. Radiochemical Determination of ^{241}Am and Pu(α) in Environmental Materials // *Anal Chem.* 2001. Vol. 73, № 14. P. 3410–3416.
140. Rubio Montero M.P. et al. Analysis of plutonium in soil samples // *Applied Radiation and Isotopes.* 2000. Vol. 53, № 1–2.
141. Moreno J. et al. Combined procedure for the determination of ^{90}Sr , ^{241}Am and Pu radionuclides in soil samples // *J Radioanal Nucl Chem.* 1997. Vol. 226, № 1–2. P. 279–284.
142. Momoshima N. et al. Identification of the contamination source of plutonium in environmental samples with isotopic ratios determined by inductively coupled plasma mass spectrometry and alpha-spectrometry // *J Radioanal Nucl Chem.* 1997. Vol. 221, № 1–2.
143. Michel H. et al. One step ion exchange process for the radiochemical separation of americium, plutonium and neptunium in sediments // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* 1999. Vol. 240, № 2.
144. Muramatsu Y. et al. Determination of plutonium concentration and its isotopic ratio in environmental materials by ICP-MS after separation using ion-exchange and extraction chromatography // *J Anal At Spectrom.* 1999. Vol. 14, № 5.
145. Hrncsek E., Steier P., Wallner A. Determination of plutonium in environmental samples by AMS and alpha spectrometry // *Applied Radiation and Isotopes.* 2005. Vol. 63, № 5-6 SPEC. ISS.
146. EPA SW-846. Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. Revision 3. Washington, 2004.
147. Dollimore D. A handbook of decomposition methods in analytical chemistry // *Thermochim Acta.* 1981. Vol. 43, № 1.

148. Sill C.W., Sill D.S. FROM THE LAB Sample Dissolution // Radioactivity and Radiochemistry. 1995. Vol. 6.
149. Dean J.R., Chiu N.W. Analysis of techniques of sample attack for soil and mineral analysis. Ottawa, 1985.
150. Glass Disks and Solutions by Fusion for Users of Claisse Fluxers. Second Edition. Québec: Corporation Scientifique Claisse Inc., 2003. 1–67 p.
151. Ketterer M.E. et al. Resolving global versus local/regional Pu sources in the environment using sector ICP-MS // J Anal At Spectrom. 2004. Vol. 19, № 2.
152. Mellado J., Llaurodo M., Rauret G. Determination of Pu, Am, U, Th and Sr in marine sediment by extraction chromatography // Anal Chim Acta. 2001. Vol. 443, № 1.
153. Liong Wee Kwong L. et al. Determination of ^{241}Pu in marine samples using coprecipitation with rare earth fluoride and liquid scintillation spectrometry // J Radioanal Nucl Chem. 2004. Vol. 261, № 2.
154. Kim G., Burnett W.C., Horwitz E.P. Efficient preconcentration and separation of actinide elements from large soil and sediment samples // Anal Chem. 2000. Vol. 72, № 20.
155. Zoriy M. V. et al. Determination of Pu in urine at ultratrace level by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry // Int J Mass Spectrom. 2004. Vol. 232, № 3.
156. Cizdziel J. V. et al. 239 , 240 , ^{241}Pu fingerprinting of plutonium in western US soils using ICPMS: Solution and laser ablation measurements // Anal Bioanal Chem. 2008. Vol. 390, № 2.
157. L'Annunziata M.F. Handbook of Radioactivity Analysis // Handbook of Radioactivity Analysis. 2003.
158. Qu H. et al. Preconcentration of plutonium and americium using the Actinide-CUTM Resin for human tissue analysis // J Radioanal Nucl Chem. 1998. Vol. 234, № 1–2. P. 175–181.
159. Chen Q. et al. Determination of plutonium in environmental samples by controlled valence in anion exchange // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles. 1993. Vol. 172, № 2.
160. Toribio M. et al. Plutonium determination in mineral soils and sediments by a procedure involving microwave digestion and extraction chromatography // Anal Chim Acta. 2001. Vol. 447, № 1–2.
161. Jerome S.M. et al. Metrology of plutonium for environmental measurements // Applied Radiation and Isotopes. 1995. Vol. 46, № 11.
162. Günther-Leopold I. et al. Measurement of plutonium isotope ratios in nuclear fuel samples by HPLC-MC-ICP-MS // Int J Mass Spectrom. 2005. Vol. 242, № 2–3. P. 197–202.
163. Norisuye K. et al. Large volume preconcentration and purification for determining the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratio and $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ alpha-activity ratio in seawater // J Radioanal Nucl Chem. 2005. Vol. 267, № 1. P. 183–193.

164. Ayranov M. et al. Sensitivity of DF-ICP-MS, PERALS and alpha-spectrometry for the determination of actinides: A comparison // *J Radioanal Nucl Chem.* 2009. Vol. 279, № 2.
165. Ramebäck H., Skålberg M. Separation of neptunium, plutonium, americium and curium from uranium with di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (HDEHP) for radiometric and ICP-MS analysis // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* 1998. Vol. 235, № 1–2.
166. Lee S.H. et al. Analysis of plutonium isotopes in marine samples by radiometric, ICP-MS and AMS techniques // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* 2001. Vol. 248, № 3.
167. Cooper E.L., Haas M.K., Mattie J.F. Studies of the speciation of plutonium and other actinides in natural groundwater using anion exchange resin // *Applied Radiation and Isotopes.* 1995. Vol. 46, № 11.
168. Horwitz E.P. et al. Uptake of metal ions by a new chelating ion-exchange resin. part 1: Acid dependencies of actinide ions // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* 1993. Vol. 11, № 5.
169. Ketterer M.E., Szechenyi S.C. Determination of plutonium and other transuranic elements by inductively coupled plasma mass spectrometry: A historical perspective and new frontiers in the environmental sciences // *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy.* 2008. Vol. 63, № 7.
170. Erdmann N. et al. Trace analysis of plutonium in environmental samples by resonance ionization mass spectroscopy (RIMS). 2010.
171. Varga Z. et al. Improved sample preparation method for environmental plutonium analysis by ICP-SFMS and alpha-spectrometry // *J Radioanal Nucl Chem.* 2007. Vol. 274, № 1.
172. Boulyga S.F. et al. Plutonium and americium determination in mosses by laser ablation ICP-MS combined with isotope dilution technique // *Int J Mass Spectrom.* 2003. Vol. 226, № 3.
173. Nunnemann M. et al. Trace analysis of plutonium in environmental samples by resonance ionization mass spectroscopy (RIMS) // *J Alloys Compd.* 1998. Vol. 271–273.
174. López-Lora M. et al. Isolation of ^{236}U and $^{239,240}\text{Pu}$ from seawater samples and its determination by Accelerator Mass Spectrometry // *Talanta.* 2018. Vol. 178.
175. Lindahl P. et al. Studies of Np and Pu in the marine environment of Swedish-Danish waters and the North Atlantic Ocean // *J Environ Radioact.* 2005. Vol. 82, № 3.
176. Hou X., Roos P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples // *Analytica Chimica Acta.* 2008. Vol. 608, № 2.
177. Vajda N., Kim C.K. Determination of Pu isotopes by alpha spectrometry: A review of analytical methodology // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* 2010. Vol. 283, № 1.

178. Shin C. et al. Determination of plutonium isotopes ($^{238},^{239},^{240}\text{Pu}$) and strontium (^{90}Sr) in seafood using alpha spectrometry and liquid scintillation spectrometry // *J Environ Radioact.* 2017. Vol. 177.
179. Aggarwal S.K., Saxena M.K., Jain H.C. Determination of plutonium by alpha spectrometry // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles.* 1992. Vol. 156, № 1. P. 111–118.
180. Table of Isotopes. The 8th edition / ed. Firestone R.B. et al. Hungary: Springer, 1997.
181. Rubio Montero M.P., Martín Sánchez A., Carrasco Lourtau A.M. Isotopic uranium and plutonium analysis by alpha-particle spectrometry // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2004. Vol. 213.
182. De Vol T.A., Ringberg A.H., De wberry R.A. Isotopic analysis of plutonium using a combination of alpha and internal conversion electron spectroscopy // *J Radioanal Nucl Chem.* 2002. Vol. 254, № 1.
183. Zheltonozhsky V., Mück K., Bondarkov M. Classification of hot particles from the Chernobyl accident and nuclear weapons detonations by non-destructive methods // *J Environ Radioact.* 2001. Vol. 57, № 2. P. 151–166.
184. Steier P. et al. AMS of the Minor Plutonium Isotopes // *Nucl Instrum Methods Phys Res B.* 2013. Vol. 294. P. 160–164.
185. Xing S. et al. Simultaneous Determination of Transuranium Radionuclides for Nuclear Forensics by Compact Accelerator Mass Spectrometry // *Anal Chem.* 2023. Vol. 95, № 7. P. 3647–3655.
186. García-León M. Accelerator Mass Spectrometry (AMS) in Radioecology // *J Environ Radioact.* 2018. Vol. 186. P. 116–123.
187. Fenclová K., Němec M., Prášek T. Determination of Plutonium and Other Actinides by Accelerator Mass Spectrometry // *Chemické listy.* 2023. Vol. 117, № 2. P. 128–133.
188. Qiao J. et al. On the application of ICP-MS techniques for measuring uranium and plutonium: a Nordic inter-laboratory comparison exercise // *J Radioanal Nucl Chem.* 2018. Vol. 315, № 3. P. 565–580.
189. Wang C. et al. ICP-MS based on-line monitoring of Pu-239 airborne concentration // *Journal of Radiological Protection.* 2020. Vol. 40, № 3. P. 827–834.
190. Yang G. et al. Rapid analysis of ^{237}Np and Pu isotopes in small volume urine by SF-ICP-MS and ICP-MS/MS // *Anal Chim Acta.* 2021. Vol. 1158. P. 338431.
191. Huang Z., Hou X., Zhao X. Rapid and Simultaneous Determination of ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , and ^{241}Pu in Samples with High-Level Uranium Using ICP-MS/MS and Extraction Chromatography // *Anal Chem.* 2023. Vol. 95, № 34. P. 12931–12939.
192. Lee C.-G., Park J., Lim S.H. Accurate determination of minor isotope ratios in individual plutonium–uranium mixed particles by thermal ionization mass spectrometry // *Nuclear Engineering and Technology.* 2018. Vol. 50, № 1. P. 140–144.

193. Erdmann N. et al. Trace analysis of plutonium in environmental samples by resonance ionization mass spectroscopy (RIMS). 2010. P. 205–205.
194. Isselhardt B.H. et al. Improved precision and accuracy in quantifying plutonium isotope ratios by RIMS // *J Radioanal Nucl Chem*. 2016. Vol. 307, № 3. P. 2487–2494.
195. Savina M.R. et al. Rapid isotopic analysis of uranium, plutonium, and americium in post-detonation debris simulants by RIMS // *J Anal At Spectrom*. 2023. Vol. 38, № 6. P. 1205–1212.
196. Hou X., Roos P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples // *Anal Chim Acta*. 2008. Vol. 608, № 2. P. 105–139.
197. Desgranges L. et al. SIMS characterisation of actinide isotopes in irradiated nuclear fuel // *Journal of Nuclear Materials*. 2009. Vol. 385, № 1. P. 99–102.
198. Portier S., Degueudre C., Kivel N. Solving isobaric interferences in Secondary Ion Mass Spectrometry: The case of Am and Pu in irradiated thorium-based fuel // *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*. 2012. Vol. 73. P. 35–38.
199. Бондарьков М.Д. et al. Определение содержания изотопов плутония в чернобыльских образцах по характеристическому L α -излучению урана // *Проблемы безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля*. 2005. № 2. P. 108–113.
200. Zheltonozhskaya M.V. et al. The plutonium isotopes and strontium-90 determination in hot particles by characteristic X-rays // *J Environ Radioact*. 2020. Vol. 225. P. 106448.
201. Бондарьков М.Д. et al. Определение содержания плутония в пробах 30-км зоны Чернобыльской АЭС // *Атомная энергия*. 2006. Vol. 100, № 2. P. 146–150.
202. Zheltonozhskii V.A., Zheltonozhskaya M.V., Stril'Chuk N.V. On the decay of 44 Ti // *Instruments and Experimental Techniques*. 2006. Vol. 49, № 5. P. 651–653.
203. Ristinen R.A., Sunyar A.W. Properties of Low-Lying States in Sc44 // *Physical Review*. 1967. Vol. 153, № 4. P. 1209–1213.
204. Browne Edgardo, Firestone Richard B. Table of Radioactive Isotopes. 1st Edition / ed. Shirley Virginia S. Wiley, 1986. 1–1056 p.
205. Hager R.S., Seltzer E.C. Internal conversion tables Part III: Coefficients for the analysis of penetration effects in internal conversion and E0 internal conversion // *Nuclear Data Sheets Section A*. 1969. Vol. 6, № 1. P. 1–127.
206. Kliwer J.K. et al. The level structure of Sc44 // *Nuclear Physics*. 1963. Vol. 49, № C. P. 328–344.
207. Rösel F. et al. Internal conversion coefficients for all atomic shells // *At Data Nucl Data Tables*. 1978. Vol. 21, № 2–3. P. 91–289.
208. Zheltonozhskaya M. V. et al. Developing a Way of Processing Complex X-Ray and Gamma Spectra in the Range of Low Energies // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2021. Vol. 85, № 10. P. 1122–1127.

209. Bondarkov M.D. et al. Assessment of the radionuclide composition of “hot Particles” sampled in the Chernobyl Nuclear Power Plant fourth reactor unit // *Health Phys.* 2011. Vol. 101, № 4.
210. Zheltonozhskaya M.V. et al. The plutonium isotopes and strontium-90 determination in hot particles by characteristic X-rays // *J Environ Radioact.* 2020. Vol. 225. P. 106448.
211. Abe Y. et al. Detection of uranium and chemical state analysis of individual radioactive microparticles emitted from the Fukushima nuclear accident using multiple synchrotron radiation X-ray analyses // *Anal Chem.* 2014. Vol. 86, № 17. P. 8521–8525.
212. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* 2000.
213. Cotton F.A. et al. *Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition* // Wiley-Interscience: New York. 1999.
214. U.S. Department of Energy. High-level waste inventory, characteristics, generation, and facility assessment for treatment, storage, and disposal alternatives considered in the U.S. ANL/EAD/TM-17. Argonne, IL, 1996.
215. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for strontium. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2004.
216. Whicker F.W., Eisenbud M., Gesell T. Environmental Radioactivity from Natural, Industrial, and Military Sources // *Radiat Res.* 1997. Vol. 148, № 4.
217. Израэль Ю.А. et al. Чернобыль: Радиоактивное загрязнение природных сред: Монография. Ленинград: Гидрометеиздат, 1990. 1–296 p.
218. Vasilenko E.K. et al. The radiological environment at the Mayak PA site and radiation doses to individuals involved in emergency and remediation operations after the ‘Kyshtym Accident’ in 1957 // *Journal of Radiological Protection.* 2020. Vol. 40, № 2. P. R23–R45.
219. USNRC. Radioactive materials released from nuclear power plants: Annual report. NUREG/CR-2907. BNL-NUREG-51581. Washington, DC, 1993.
220. U.S. Department of Energy. Radioactive releases at the Savannah River site 1954–1989 (U). NTIS/DE92009983. Washington, DC, 1991.
221. Hirose K., Takatani S., Aoyama M. Wet deposition of radionuclides derived from the Chernobyl accident // *J Atmos Chem.* 1993. Vol. 17, № 1.
222. Brown J.E. et al. Radioactive contamination in the Belarusian sector of the Chernobyl exclusion zone // *Radioprotection.* 2011. Vol. 46, № 6 SUPPL.
223. Sokolik G.A. et al. Migration ability of radionuclides in soil-vegetation cover of Belarus after Chernobyl accident // *Environ Int.* 2001. Vol. 26, № 3. P. 183–187.
224. Gastberger M. et al. ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs in environmental samples from Dolon near the Semipalatinsk Nuclear Test Site // *Health Phys.* 2000. Vol. 79, № 3.
225. Mahara Y. Storage and Migration of Fallout Strontium-90 and Cesium-137 for Over 40 Years in the Surface Soil of Nagasaki // *J Environ Qual.* 1993. Vol. 22, № 4.

226. Kashparov V.A. et al. Soil contamination with ^{90}Sr in the near zone of the Chernobyl accident // *J Environ Radioact.* 2001. Vol. 56, № 3.
227. Bondarkov M.D. et al. Vertical migration of radionuclides in the vicinity of the Chernobyl Confinement Shelter // *Health Phys.* 2011. Vol. 101, № 4. P. 362–367.
228. Zheltonozhskaya M.V. et al. Research of vertical migration of radionuclides in the soil at testing red forest area // *Nuclear Physics and Atomic Energy.* 2011. Vol. 12, № 4. P. 394–399.
229. Bunde R.L., Rosentreter J.J., Liszewski M.J. Rate of strontium sorption and the effects of variable aqueous concentrations of sodium and potassium on strontium distribution coefficients of a surficial sediment at the Idaho National Engineering Laboratory, Idaho // *Environmental Geology.* 1998. Vol. 34, № 2–3.
230. Bunde R.L. et al. Effects of calcium and magnesium on strontium distribution coefficients // *Environmental Geology.* 1997. Vol. 32, № 3.
231. Nauman C.H. Radiological assessment: Predicting the transport, bioaccumulation, and uptake by man of radionuclides released to the environment // *Environ Int.* 1984. Vol. 10, № 4.
232. Lembrechts J. A review of literature on the effectiveness of chemical amendments in reducing the soil-to-plant transfer of radiostrontium and radiocaesium // *Science of the Total Environment, The.* 1993. Vol. 137, № 1–3.
233. Baes C.F. et al. Long-term environmental problems of radioactively contaminated land // *Environ Int.* 1986. Vol. 12, № 5.
234. Gupta D.K. et al. Radiostrontium transport in plants and phytoremediation // *Environmental Science and Pollution Research.* 2018. Vol. 25, № 30.
235. Lassey K.R. The Transfer of Radiostrontium and Radiocesium From Soil to Diet // *Health Phys.* 1979. Vol. 37, № 4. P. 557–573.
236. Kodaira K., Tsumura T., Kobayashi K. Uptake of Radioactive Strontium and Cesium in Rice Plants (1) Accumulation of Sr and Cs in Rice Grains through Roots* // *J Radiat Res.* 1973. Vol. 14, № 1.
237. Fresquez P.R., Armstrong D.R., Mullen M.A. Radionuclides in soils collected from within and around Los Alamos National Laboratory: 1974-1996 // *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 1998. Vol. 33, № 2.
238. Cooper E.L., Rahman M.M. A study of cycling of ^{90}Sr in a natural forest on the Canadian shield // *Science of the Total Environment, The.* 1994. Vol. 157, № C.
239. Arthur W.J., Janke D.H. Radionuclide concentrations in wildlife occurring at a solid radioactive waste disposal area. // *Northwest Science.* 1986. Vol. 60, № 3.
240. Cummins C.L. Radiological bioconcentration factors for aquatic, terrestrial, and wetland ecosystems at the Savannah River Site. Aiken, SC, 1994.
241. Cunningham W.C., Anderson D.L., Baratta E.J. Radionuclides in domestic and imported foods in the United States, 1987-1992. // *J AOAC Int.* 1994. Vol. 77, № 6.
242. Fundamentals of Dairy Chemistry // *Fundamentals of Dairy Chemistry.* 1988.

243. Twardock A.R., Prinz W.H., Comar C.L. The state of calcium and strontium in goat's milk // *Arch Biochem Biophys*. 1960. Vol. 89, № 2.
244. Tsalev D.L., Zaprianov Z.K. Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice. // CRC Press, Florida. 1985.
245. Tsalev D.L. Electrothermal atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice—A decade of progress and establishment: A review: Invited lecture // *J Anal At Spectrom*. 1994. Vol. 9, № 3.
246. Iyengar G.V., Kollmer W.E., Bowen H.J.M. The elemental composition of human tissues and body fluids : a compilation of values for adults. New York : Verlag Chemie Weinheim, 1978. 1–151 p.
247. Brun S. et al. Methodology for determination of radiostrontium in milk: A review // *Lait*. 2003. Vol. 83, № 1.
248. Morohashi T. et al. Effects of Strontium on Calcium Metabolism in Rats II. Strontium Prevents the Increased Rate of Bone Turnover in Ovariectomized Rats // *The Japanese Journal of Pharmacology*. 1995. Vol. 68, № 2.
249. Morohashi T., Sano T., Yamada S. Effects of Strontium on Calcium Metabolism in Rats I. A Distinction between the Pharmacological and Toxic Doses // *The Japanese Journal of Pharmacology*. 1994. Vol. 64, № 3.
250. Pors Nielsen S. The biological role of strontium // *Bone*. 2004. Vol. 35, № 3.
251. Colvin L.B. et al. Experimental epiphyseal cartilage anomalies by dietary strontium. // *Poult Sci*. 1972. Vol. 51, № 2.
252. Bartley J.C., Reber E.F. Toxic effects of stable strontium in young pigs // *J Nutr*. 1961. Vol. 75.
253. Beresford N.A. et al. The importance of source-dependent bioavailability in determining the transfer of ingested radionuclides to ruminant-derived food products // *Environmental Science and Technology*. 2000. Vol. 34, № 21.
254. Davies D.R., Bassingthwaite J.B., Kelly P.J. Transcapillary exchange of strontium and sucrose in canine tibia // *J Appl Physiol*. 1976. Vol. 40, № 1.
255. LINDQUIST B. On the chemical dynamics of bone mineral. // *Helv Paediatr Acta*. 1959. Vol. 14.
256. Verberckmoes S.C., de Broe M.E., D'Haese P.C. Dose-dependent effects of strontium on osteoblast function and mineralization // *Kidney Int*. 2003. Vol. 64, № 2.
257. Marshall J.H. et al. ICRP Publication 20 // *Health Phys*. Ovid Technologies (Wolters Kluwer Health), 1973. Vol. 24, № 2. P. 125–221.
258. Baratta E.J., Ferri E.S. Radionuclides in Selected Human Tissues // *Am Ind Hyg Assoc J*. 1966. Vol. 27. P. 438-443.
259. Kulev Y.D. et al. Strontium-90 concentrations in human teeth in South Ukraine, 5 years after the Chernobyl accident // *Science of the Total Environment*, The. 1994. Vol. 155, № 3.
260. Kossenko M.M. et al. Pregnancy outcome and early health status of children born to the Techa river population // *Science of The Total Environment*. 1994. Vol. 142, № 1–2. P. 91–100.

261. Kossenko M. et al. Studies on the extended Techa river cohort: cancer risk estimation // *Radiat Environ Biophys*. 2002. Vol. 41, № 1. P. 45–48.
262. Kossenko M.M., Hoffman D.A., Thomas T.L. Stochastic effects of environmental radiation exposure in populations living near the Mayak Industrial Association: Preliminary report on study of cancer morbidity // *Health Phys*. 2000. Vol. 79, № 1.
263. Toxicological Profile for Strontium // *ATSDR's Toxicological Profiles*. 2002.
264. Sill C.W., Sill D.S. FROM THE LAB Sample Dissolution // *Radioactivity and Radiochemistry*. 1995. Vol. 6.
265. Glass Disks and Solutions by Fusion for Users of Claisse Fluxers. Second Edition. Québec: Corporation Scientifique Claisse Inc., 2003. 1–67 p.
266. EML, DOE. HASL-300 Method Sr-03-RC: Strontium-90 in Environmental Samples. Procedures Manual. 28th Edition. 1997.
267. ASTM C1342-96. Standard Practice for Flux Fusion Sample Distribution : pat. ASTM C1342-96 USA. USA, 1996.
268. ASTM D1971-95. Standard Practices for Digestion of Water Samples for Determination of Metals by Flame Atomic Absorption, Graphite Furnace Atomic Absorption, Plasma Emission Spectroscopy, or Plasma Mass Spectrometry : pat. ASTM D1971-95 USA. USA., 2002.
269. ASTM D4309-96. Standard Practice for Sample Digestion Using Closed Vessel Microwave Heating Technique for the Determination of Total Metals in Water : pat. ASTM D4309-96 USA. USA., 2002.
270. EPA SW-846. Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. Revision 3. Washington, 2004.
271. Lopes I., Madruga M.J. Measurements of Strontium-90 in portuguese milk samples using liquid scintillation counting technique // *Radioprotection*. 2009. Vol. 44, № 5. P. 217–220.
272. Wilken R.D., Diehl R. Strontium-90 in Environmental Samples from Northern Germany before and after the Chernobyl Accident // *Radiochim Acta*. 1987. Vol. 41, № 4.
273. Abbadi S. et al. Rapid procedures for the determination of radioactive strontium isotopes in food and environmental samples // *Kerntechnik*. 1997. Vol. 62, № 2–3.
274. Gjeçi E. Analysis of ⁹⁰Sr in environmental and biological samples by extraction chromatography using a crown ether // *J Radioanal Nucl Chem*. 1996. Vol. 213, № 3.
275. Mikulaj V., Švec V. Radiochemical analysis of ⁹⁰Sr in milk, soil and plants by solvent extraction // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters*. 1993. Vol. 175, № 4.
276. Herranz M. et al. Analysis of the use of the IAEA rapid method of ⁸⁹Sr and ⁹⁰Sr in milk for environmental monitoring // *J Environ Radioact*. 2017. Vol. 177.

277. Vaney B. et al. Rapid trace determination of radiostrontium in milk and drinking water // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*. 1989. Vol. 134, № 1.
278. Oravec J., Navarčik I. Determination of ^{137}Cs and ^{90}Sr in milk by the static method with an ion exchanger // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*. 1988. Vol. 121, № 2.
279. ASTM D5811-08. Standard Test Method for Strontium-90 in Water : pat. ASTM D5811-08 USA. USA., 2008.
280. IAEA. Measurement of Radionuclides in Food and the Environment. Technical Reports Series No. 295. Vienna.
281. Chmielewska I., Chalupnik S., Bokori E. Application of calcium carrier to avoid losses of ^{90}Sr during the chemical preparation of liquid samples for liquid scintillation spectrometry. Davos: LSC 2008, advances in liquid scintillation spectrometry : proceedings of the 2008 International Liquid Scintillation Conference, Davos, Switzerland, 25-30 May 2008, 2008. 53–57 p.
282. Eichrom Technologies I. Analytical procedures of Eichrom Technologies. Strontium 89/90 in water: pat. SRW01 USA. 2003.
283. Južnič K., Fedina S. Radiochemical determination of ^{90}Sr and ^{86}Sr in soil // *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*. 1986. Vol. 323, № 3.
284. Vajda N., Kim C.K. Determination of radiostrontium isotopes: A review of analytical methodology // *Applied Radiation and Isotopes*. 2010. Vol. 68, № 12. P. 2306–2326.
285. Standard I. Measurement of radioactivity in the environment - Soil // Iso 18589. 2009.
286. Chu T.C., Wang J.J., Lin Y.M. Radiostrontium analytical method using crown-ether compound and Cerenkov counting and its applications in environmental monitoring // *Applied Radiation and Isotopes*. 1998. Vol. 49, № 12.
287. Zheltonozhsky V.A. et al. Spectroscopy of Radiostrontium in Fuel Materials Retrieved from the Chernobyl Nuclear Power Plant // *Health Phys*. 2021. Vol. 120, № 4. P. 378–386.
288. Lamb D.T. et al. Bioavailability of Barium to Plants and Invertebrates in Soils Contaminated by Barite // *Environ Sci Technol*. 2013. Vol. 47, № 9. P. 4670–4676.
289. Horwitz E.P., Dietz M.L., Fisher D.E. Separation and Preconcentration of Strontium from Biological, Environmental, and Nuclear Waste Samples by Extraction Chromatography Using a Crown Ether // *Anal Chem*. 1991. Vol. 63, № 5.
290. Horwitz E.P., Dietz M.L., Fisher D.E. SREX: A NEW PROCESS FOR THE EXTRACTION AND RECOVERY OF STRONTIUM FROM ACIDIC NUCLEAR WASTE STREAMS // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1991. Vol. 9, № 1. P. 1–25.
291. Jakopic R., Benedik L. Tracer studies on Sr resin and determination of ^{90}Sr in environmental samples // *Acta Chim Slov*. 2005. № 52. P. 297–302.

292. Philip Horwitz E., Dietz M.L., Chiarizia R. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1992. Vol. 10, № 2.
293. ASTM C1507-20. Standard Test Method for Radiochemical Determination of Strontium-90 in Soil: pat. ASTM C1507-20 USA. USA., 2020.
294. Taylor V.F., Evans R.D., Cornett R.J. Determination of ^{90}Sr in contaminated environmental samples by tuneable bandpass dynamic reaction cell ICP-MS // *Anal Bioanal Chem*. 2007. Vol. 387, № 1.
295. Analytical Methods Committee A.No. 111. A periodic table for liquid chromatography separation modes // *Analytical Methods*. 2022. Vol. 14, № 31. P. 3033–3037.
296. Rosskopfová O., Galamboš M., Rajec P. Distribution of strontium in milk component // *J Radioanal Nucl Chem*. 2011. Vol. 290, № 3. P. 601–606.
297. Cobb J. et al. Determination of strontium-90 in milk samples using a controlled precipitation clean-up step prior to ion-chromatography // *Science of The Total Environment*. 1995. Vol. 173–174. P. 179–186.
298. Srncik M. et al. Vertical distribution of ^{238}Pu , $^{239(40)}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr and ^{137}Cs in Austrian soil profiles // *Radiochimica Acta*. 2008. Vol. 96, № 9–11.
299. IAEA. A Procedure for the Sequential Determination of Radionuclides in Environmental Samples, IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 37. Vienna, 2014.
300. Tavčar P., Benedik L. Determination of actinides and ^{90}Sr in spent ion exchange resins // *Radiochimica Acta*. 2005. Vol. 93, № 9–10.
301. Wang J.J., Chen I.J., Chiu J.H. Sequential isotopic determination of plutonium, thorium, americium, strontium and uranium in environmental and bioassay samples // *Applied Radiation and Isotopes*. 2004. Vol. 61, № 2–3.
302. Moreno J. et al. Combined procedure for the determination of ^{90}Sr , ^{241}Am and Pu radionuclides in soil samples // *J Radioanal Nucl Chem*. 1997. Vol. 226, № 1–2.
303. Berlizov A.N., Sajeniouk A.D., Tryshyn V. v. A technique for the determination of ^{90}Sr , plutonium and americium isotopes in environmental samples // *J Radioanal Nucl Chem*. 2005. Vol. 263, № 2.
304. Ageyev V.A., Odintsov O.O., Sajeniouk A.D. Routine radiochemical method for the determination of ^{90}Sr , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{244}Cm in environmental samples // *J Radioanal Nucl Chem*. 2005. Vol. 264, № 2.
305. Trautmann N. Ultratrace analysis of long-lived radioisotopes in the environment. AIP Conference Proceedings 329, 2008. P. 243–243.
306. Lantsch J. et al. Trace determination of ^{90}Sr and ^{89}Sr in environmental samples by collinear resonance ionization spectroscopy. 2008.
307. Tumey S.J. et al. Accelerator mass spectrometry of strontium-90 for homeland security, environmental monitoring and human health // *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 2008. Vol. 266, № 10.

308. Feuerstein J. et al. Determination of ^{90}Sr in soil samples using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with dynamic reaction cell (ICP-DRC-MS) // *J Environ Radioact.* 2008. Vol. 99, № 11.
309. Jo S. et al. Detecting β -Radiation Using a Plastic Scintillator Containing 2,5-Diphenyloxazole-Functionalized Conjugated Polyfluorene // *ACS Appl Polym Mater.* 2023. Vol. 5, № 4. P. 2472–2480.
310. Schier W.A. et al. Beta particle spectrometer for measuring aggregate beta spectra following fission // *Nucl Instrum Methods Phys Res A.* 1998. Vol. 404, № 1. P. 173–180.
311. Kadenko I.N. et al. A High-Sensitivity β Spectrometer Based on a Scintillator with a Developed Surface // *Instruments and Experimental Techniques.* 2005. Vol. 48, № 4. P. 526–528.
312. Bagán H. et al. Alpha/beta pulse shape discrimination in plastic scintillation using commercial scintillation detectors // *Anal Chim Acta.* 2010. Vol. 670, № 1–2. P. 11–17.
313. Torres J.M. et al. Rapid determination of strontium-90 in environmental samples by single Cerenkov counting using two different colour quench curves // *Analyst.* 1996. Vol. 121, № 11.
314. Rao D.D. et al. Application of Cherenkov radiation counting for determination of ^{90}Sr in environmental samples // *J Environ Radioact.* 2000. Vol. 48, № 1.
315. Scarpitta S.C., Fisenne I.M. Cerenkov counting as a complement to liquid scintillation counting // *Applied Radiation and Isotopes.* 1996. Vol. 47, № 8.
316. Ильенко А.И. Материалы по биологическому действию загрязнения поверхности почвы радиоактивным стронцием-90 на популяцию полёвок // *Экология млекопитающих и птиц.* Москва: Наука, 1967. P. 126–132.
317. Kozheurov V.P. SICN-9.1-a unique whole-body counting system for measuring Sr-90 via bremsstrahlung. The main results from a long-term investigation of the Techa River population // *Science of the Total Environment, The.* 1994. Vol. 142, № 1–2.
318. Hinton T.G. et al. An invitation to contribute to a strategic research agenda in radioecology // *J Environ Radioact.* 2013. Vol. 115.
319. МАГАТЭ. Экологические последствия аварии на Чернобыльской АЭС и их преодоление: двадцатилетний опыт . Вена, 2008. 199 p.
320. Желтоножская М.В. et al. Новые методические подходы к одновременному измерению активности ^{90}Sr и ^{137}Cs в объектах окружающей среды // *ЯДЕРНА ФІЗИКА ТА ЕНЕРГЕТИКА.* 2012. Vol. 13, № 4. P. 403–407.
321. Желтоножская М.В. Спектроскопический метод регистрации ^{90}Sr в топливосодержащих материалах // *Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля.* 2014. № 23. P. 131–136.
322. IAEA. Global Status of Decommissioning of Nuclear Installations. IAEA Nuclear Energy Series No. NW-T-2.16. Vienna , 2023. 125 p.

323. IAEA. Decommissioning strategies for facilities using radioactive material: Safety reports series No. 50. Vienna, 2007. 37 p.
324. Dong Sohn H. et al. The study for activation evaluation on activated structures in nuclear power plant with 40 years operation history // *Ann Nucl Energy*. 2020. Vol. 141. P. 107305.
325. Cho D.-K. et al. RADIOLOGICAL CHARACTERISTICS OF DECOMMISSIONING WASTE FROM A CANDU REACTOR // *Nuclear Engineering and Technology*. 2011. Vol. 43, № 6. P. 583–592.
326. Ramesh C. et al. Studies on Dissolution Behavior of the Surface Layer of Sodium-Exposed SS 316LN in Decontaminating Formulation Using PEMHS // *Nucl Technol*. 2017. Vol. 197, № 1. P. 99–109.
327. Hrnčir T., Necas V. Recycling and reuse of very low level radioactive steel in motorway tunnel scenario // *Nuclear Engineering and Design*. 2013. Vol. 265. P. 534–541.
328. Hrnčir T. et al. The impact of radioactive steel recycling on the public and professionals // *J Hazard Mater*. 2013. Vol. 254–255, № 1. P. 98–106.
329. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. Вода питьевая. Метод определения содержания бериллия: ГОСТ 18294-2004. 2005.
330. НПО “Тайфун” et al. Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды: РД 52.18.595-96. Российская Федерация, 1999.
331. ASTM International. Standard Test Method for the Determination of Metals and Metalloids by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. ASTM Standard D 7035. Annual Book. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2004.
332. Ashley K., Brisson M.J., John S.D. Standard methods for beryllium sampling and analysis: Availabilities and needs // *J ASTM Int*. 2005. Vol. 2, № 9.
333. Minogue E. et al. Development of a New Fluorescence Method for the Detection of Beryllium on Surfaces // *J ASTM Int*. 2005. Vol. 2, № 9. P. 13168.
334. Ashley K. et al. Interlaboratory Evaluation of a Portable Fluorescence Method for the Measurement of Trace Beryllium in the Workplace // *J ASTM Int*. 2005. Vol. 2, № 9. P. 13156.
335. Taylor T.P. et al. Beryllium in the Environment: A Review // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2003. Vol. 38, № 2. P. 439–469.
336. Horwitz E.P. Extraction Chromatography of Actinides and Selected Fission Products: Principles and Achievement of Selectivity // *International Workshop on the Application of Extraction Chromatography in Radionuclide Measurement*. 1998. Vol. E.

337. Horwitz E.P. et al. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions // *Anal Chim Acta*. 1995. Vol. 310, № 1.
338. Horwitz E.P., Dietz M.L., Chiarizia R. The application of novel extraction chromatographic materials to the characterization of radioactive waste solutions // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*. 1992. Vol. 161, № 2.
339. Horwitz E.P., McAlister D.R. The separation of beryllium from selected elements using the Dipex® extraction chromatographic resin // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2005. Vol. 23, № 5.
340. Jurgensen A.R., Hart J.C., Farrow L.L. Beryllium Limits of Detection and Spectral Interferences in 2% Nitric Acid, Digested Air Filter Paper, and GHOSTWIPE(TM) Matrices by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. WSRC-TR-2003-00493. Aiken, SC, 2003. 15 p.
341. Walsh K.A. Beryllium Chemistry and Processing // *Beryllium Chemistry and Processing*. 2020.
342. Brisson M.J. et al. Trace-level beryllium analysis in the laboratory and in the field: State of the art, challenges and opportunities // *Journal of Environmental Monitoring*. 2006. Vol. 8, № 6. P. 605–611.
343. Желтоножская М.В. et al. ФОТОАКТИВАЦИОННЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ДОЛГОЖИВУЩИХ ИЗОТОПОВ НИКЕЛЯ В КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ АЭС // *Приборы и техника эксперимента*. 2023. № 2. P. 101–109.
344. Evans J.C., L.E.A., S.R.W., T.C.W., & R.D.E. Long-lived activation products in light-water reactor construction materials: implications for decommissioning // *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle*. 1988. P. 1.
345. Kaye J.H., Strebin R.S., Nevissi A.E. Measurement of ^{63}Ni in highly radioactive Hanford waste by liquid scintillation counting // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*. 1994. Vol. 180, № 2. P. 197–200.
346. Reis A.S.J. et al. Radiochemical Separation of Nickel for ^{59}Ni and ^{63}Ni Activity Determination in Nuclear Waste Samples // *Nuclear Power Plants* / ed. Soon Heung Chang. Intech, 2012. P. 279–292.
347. Sousa A. et al. Radiochemical Separation of Nickel for ^{59}Ni and ^{63}Ni Activity Determination in Nuclear Waste Samples // *Nuclear Power Plants*. 2012. P. 279–292.
348. Bondar'kov M.D. et al. Radioactivity in technological NPP waste // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2009. Vol. 73, № 2. P. 266–269.
349. Hou X., Østergaard L.F., Nielsen S.P. Determination of ^{63}Ni and ^{55}Fe in nuclear waste samples using radiochemical separation and liquid scintillation counting // *Anal Chim Acta*. 2005. Vol. 535, № 1–2. P. 297–307.
350. Lee C.H. et al. Sequential separation of ^{99}Tc , ^{94}Nb , ^{55}Fe , ^{90}Sr and $^{59}/^{63}\text{Ni}$ from radioactive wastes // *J Radioanal Nucl Chem*. 2007. Vol. 272, № 1. P. 187–194.

351. Dulanská S. et al. Determination of ^{93}Zr in radioactive waste using ion exchange techniques // *J Radioanal Nucl Chem.* 2012. Vol. 293, № 2. P. 635–640.
352. Aude Bombard. Dosage de radionucléides à vie longue, ^{93}Zr , ^{93}Mo et ^{94}Nb , dans des échantillons issus de l'industrie nucléaire. Nantes: Université de Nantes, 2005. 1–182 p.
353. Oliveira T.C. et al. Radiochemical methodologies applied to determination of zirconium isotopes in low-level waste samples from nuclear power plants // *J Radioanal Nucl Chem.* 2014. Vol. 302, № 1. P. 41–47.
354. Osváth S., Qiao J., Hou X. Preparation of ^{93}Mo solution using proton irradiated Nb // *J Radioanal Nucl Chem.* 2019. Vol. 322, № 3. P. 1833–1839.
355. Shimada A., Ohmori H., Kameo Y. Development of determination method of ^{93}Mo content in metal waste generated at the Japan Power Demonstration Reactor // *J Radioanal Nucl Chem.* 2017. Vol. 314, № 2. P. 1361–1365.
356. Shimada A. et al. Development of a separation method for molybdenum from zirconium, niobium, and major elements of rubble samples // *J Chromatogr A.* 2014. Vol. 1371. P. 163–167.
357. Zheltonozhskaya M. V. et al. Determination of the Activity of Long-Lived ^{41}Ca in Reactor Biological Shielding Materials by Photoactivation Method // *Physics of Atomic Nuclei.* 2024. Vol. 87, № 3. P. 344–351.
358. Hou X. Radiochemical analysis of radionuclides difficult to measure for waste characterization in decommissioning of nuclear facilities // *J Radioanal Nucl Chem.* 2007. Vol. 273, № 1. P. 43–48.
359. Мемарианфард Махса Есфандиар. Эффективные бетоны для биологической защиты реакторов типа ВВЭР-1000 // *Вестник МГСУ.* 2009. Vol. 2. P. 131–135.
360. Hou X. Radiochemical determination of ^{41}Ca in nuclear reactor concrete // *Radiochim Acta.* 2005. Vol. 93, № 9–10. P. 611–617.
361. Warwick P.E., Croudace I.W., Hillegonds D.J. Effective Determination of the Long-lived Nuclide ^{41}Ca in Nuclear Reactor Bioshield Concretes: Comparison of Liquid Scintillation Counting and Accelerator Mass Spectrometry // *Anal Chem.* 2009. Vol. 81, № 5. P. 1901–1906.
362. Hou X., Roos P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples // *Anal Chim Acta.* 2008. Vol. 608, № 2. P. 105–139.
363. Fink D. et al. ^{41}Ca : Measurement by accelerator mass spectrometry and applications // *Nucl Instrum Methods Phys Res B.* 1990. Vol. 47, № 1. P. 79–96.
364. Nottoli E. et al. Accurate determination of ^{41}Ca concentrations in spent resins from the nuclear industry by Accelerator Mass Spectrometry // *Applied Radiation and Isotopes.* 2013. Vol. 82. P. 340–346.
365. Trautmann N., Passler G., Wendt K.D.A. Ultratrace analysis and isotope ratio measurements of long-lived radioisotopes by resonance ionization mass spectrometry (RIMS) // *Anal Bioanal Chem.* 2004. Vol. 378, № 2. P. 348–355.

366. Tait J.C. et al. Determination of Cl Impurities and ^{36}Cl Instant Release from Used Candu Fuels // MRS Proceedings. 1996. Vol. 465. P. 503.
367. Bepala E. V. et al. Analysis of the Causes of Irregular ^{36}Cl Radionuclide Distribution in Irradiated Nuclear Graphite // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2020. Vol. 14, № 1. P. 176–183.
368. White T.L. et al. Analysis of ^{36}Cl in Savannah River Site radioactive waste // J Radioanal Nucl Chem. 2012.
369. Fréchet C., Degros J.-P. Measurement of ^{36}Cl in nuclear wastes and effluents: Validation of a radiochemical protocol with an in-house reference sample // J Radioanal Nucl Chem. 2005. Vol. 263, № 2. P. 333–339.
370. Susan J. Parry et al. Radiochemical Neutron Activation Analysis for Trace Chlorine in Steels and Alloys // Anal Chem. 1997. Vol. 69, № 15. P. 3049–3052.
371. Fréchet C., Degros J.-P. Measurement of ^{36}Cl in nuclear wastes and effluents: Validation of a radiochemical protocol with an in-house reference sample // J Radioanal Nucl Chem. 2005. Vol. 263, № 2. P. 333–339.
372. Hou X., Østergaard L.F., Nielsen S.P. Determination of ^{63}Ni and ^{55}Fe in nuclear waste samples using radiochemical separation and liquid scintillation counting // Anal Chim Acta. 2005. Vol. 535, № 1–2. P. 297–307.
373. Hou X., Østergaard L.F., Nielsen S.P. Determination of ^{36}Cl in Nuclear Waste from Reactor Decommissioning // Anal Chem. 2007. Vol. 79, № 8. P. 3126–3134.
374. Itoh M. et al. Determination of ^{36}Cl in biological shield concrete using pyrohydrolysis and liquid scintillation counting // Analyst. 2002. Vol. 127, № 7. P. 964–966.
375. IAEA. Determination and Use of Scaling Factors for Waste Characterization in Nuclear Power Plants. IAEA Nuclear Energy Series No. NW-T-1.18. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2009. 1–132 p.
376. Mitev K. et al. Determination of scaling factors for low and intermediate level dry radioactive waste from kozloduy nuclear power plant // 2012 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Record (NSS/MIC). IEEE, 2012. P. 66–73.
377. ISO 21238:2007 Nuclear energy — Nuclear fuel technology — Scaling factor method to determine the radioactivity of low- and intermediate-level radioactive waste packages generated at nuclear power plants // TC 85/SC 5 Nuclear installations, processes and technologies. 2007. P. 1–30.
378. Kim T.H. et al. Statistical methodologies for scaling factor implementation: Part 1. overview of current scaling factor method for radioactive waste characterization // Journal of Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology. 2020. Vol. 18, № 4. P. 517–536.
379. Zheltonozhskaya M. V. et al. Non-destructive method for determining the ^{63}Ni activity in reactor steels and alloys // J Radioanal Nucl Chem. 2023.

380. Zheltonozhsky V.A. et al. Determination of the long-lived ^{10}Be in construction materials of nuclear power plants using photoactivation method // *J Environ Radiact.* 2021. Vol. 227. P. 106509.
381. Bondar'kov M.D. et al. Activity study of graphite from the chernobyl NPP reactor // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* 2009. Vol. 73, № 2. P. 261–265.
382. Zhemzhurov M.L. et al. Calculation researches for the formation of high-level and long-life medium-level radioactive waste of activation origin for the WWER-1200 reactor of Belarusian NPP // *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Physical-Technical Series.* 2021. Vol. 66, № 3. P. 365–377.
383. Nuclear Reactor Neutron Energy Spectra / ed. Serpan C.Z., Menke B.H. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1974.
384. Sevast'yanov V.D., Koshelev A.S., Maslov G.N. The neutron spectra of nuclear facilities as the superposition of physically validated spectra // *Measurement Techniques.* 2006. Vol. 49, № 6. P. 617–625.
385. Kopecky J. Atlas of Neutron Capture Cross Sections. Vienna: IAEA, 1997. 340 p.
386. Koning A.J., Rochman D. Modern Nuclear Data Evaluation with the TALYS Code System // *Nuclear Data Sheets.* 2012. Vol. 113, № 12. P. 2841–2934.
387. Zheltonozhskaya M.V., Remizov P.D., Chernyaev A.P. Study of photonuclear reactions with the alpha particles' emission on zirconium, niobium, and molybdenum // *Applied Radiation and Isotopes.* 2023. Vol. 199. P. 110871.
388. Remizov P.D. et al. Measurements of the flux-weighted yields for $(\gamma, \alpha\text{Xn})$ reactions on molybdenum and niobium // *The European Physical Journal A.* 2023. Vol. 59, № 6. P. 141.
389. Remizov P.D. et al. Photoproton Reactions on Molybdenum // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* 2023. Vol. 87, № 8. P. 1112–1117.
390. Remizov P.D. et al. $(g,p\text{Xn})$ Reactions on Natural Molybdenum // *Physics of Atomic Nuclei.* 2022. Vol. 85, № 6. P. 818–822.
391. Agostinelli S. et al. GEANT4 - A simulation toolkit // *Nucl Instrum Methods Phys Res A.* 2003. Vol. 506, № 3. P. 250–303.
392. Deiev O.S. et al. Cross sections of photoneutron reactions on Ta-181 at $E_{\gamma\text{max}}$ up to 95 MeV // *Phys Rev C.* 2022. Vol. 106, № 2. P. 024617.
393. Varlamov A.V. et al. Atlas of Giant Dipole Resonances. Vienna: IAEA Nuclear Data Section, 1999. 321 p.
394. Brualla L. et al. PENELOPE/PRIMO-calculated photon and electron spectra from clinical accelerators // *Radiation Oncology.* 2019. Vol. 14, № 1. P. 6.
395. Długosz-Lisiecka M., Bem H. Fast procedure for self-absorption correction for low γ energy radionuclide ^{210}Pb determination in solid environmental samples // *J Radioanal Nucl Chem.* 2013. Vol. 298, № 1. P. 495–499.
396. IAEA. Live Chart of Nuclides [Electronic resource]. URL: <https://nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html> (accessed: 10.08.2023).

397. Brajnik D. et al. Photonuclear reactions in ^{90}Zr // *Phys Rev C*. 1976. Vol. 13, № 5. P. 1852–1863.
398. Стогов Ю.В. Основы нейтронной физики. Учебное пособие. Москва: МИФИ, 2008. 1–204 p.
399. Ancius D. et al. Evaluation of the activity of irradiated graphite in the Ignalina Nuclear Power Plant RBMK-1500 reactor // *Nukleonika*. 2005. Vol. 50, № 3. P. 113–120.
400. IAEA. A basic toxicity classification of radionuclides. Technical Report Series No 15. Vienna, 1963. 53 p.
401. Желтоножская М.В. et al. Исследование поведения аварийных топливных выпадений в окружающей среде // *Научно-технические технологии*. 2023. Vol. 24, № 1. P. 13–23.
402. Kashparov V. et al. Radionuclide migration in the experimental polygon of the Red Forest waste site in the Chernobyl zone – Part 1: Characterization of the waste trench, fuel particle transformation processes in soils, biogenic fluxes and effects on biota // *Applied Geochemistry*. 2012. Vol. 27, № 7. P. 1348–1358.
403. Salbu B. et al. Challenges associated with the behaviour of radioactive particles in the environment // *J Environ Radioact*. 2018. Vol. 186. P. 101–115.
404. Kashparov V.A. et al. Territory contamination with the radionuclides representing the fuel component of Chernobyl fallout // *Science of The Total Environment*. 2003. Vol. 317, № 1–3. P. 105–119.
405. Kashparov V.A. et al. Formation of Hot Particles During the Chernobyl Nuclear Power Plant Accident // *Nucl Technol*. 1996. Vol. 114, № 2. P. 246–253.
406. Thakur P., Khaing H., Salminen-Paatero S. Plutonium in the atmosphere: A global perspective // *J Environ Radioact*. 2017. Vol. 175–176. P. 39–51.
407. IAEA. Radioactive particles in the environment: sources, particle characterization and analytical techniques. IAEA-TECDOC-1663. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2011.
408. IAEA. The Chernobyl Accident: Updating of INSAG-1. A Report by the International Nuclear Safety Group. INSAG 7. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1993.
409. Neu M.P., Icopini G.A., Boukhalfa H. Plutonium speciation affected by environmental bacteria // *Radiochim Acta*. 2005. Vol. 93, № 11. P. 705–714.
410. Francis A.J., Dodge C.J. Microbial mobilization of plutonium and other actinides from contaminated soil // *J Environ Radioact*. 2015. Vol. 150. P. 277–285.
411. Luk'yanova E.A. et al. Sorption of radionuclides by microorganisms from a deep repository of liquid low-level waste // *Radiochemistry*. 2008. Vol. 50, № 1. P. 85–90.
412. Zhdanova N.N. et al. Ionizing radiation attracts soil fungi // *Mycol Res*. 2004. Vol. 108, № 9. P. 1089–1096.
413. Dighton J., Tugay T., Zhdanova N. Fungi and ionizing radiation from radionuclides // *FEMS Microbiol Lett*. 2008. Vol. 281, № 2. P. 109–120.

414. Charles M.W., Harrison J.D. Hot particle dosimetry and radiobiology—past and present // *Journal of Radiological Protection*. 2007. Vol. 27, № 3A. P. A97–A109.
415. Steinhauser G. Anthropogenic radioactive particles in the environment // *J Radioanal Nucl Chem*. 2018. Vol. 318, № 3. P. 1629–1639.
416. Izrael Yu.A. et al. *Chernobyl: Radioactive Contamination of the Environment*. Leningrad: Gidrometeoizdat publisher, 1990. 223 p.
417. Imanaka T., Hayashi G., Endo S. Comparison of the accident process, radioactivity release and ground contamination between Chernobyl and Fukushima-1 // *J Radiat Res*. 2015. Vol. 56, № suppl 1. P. i56–i61.
418. Pöml P., Burakov B. Study of a “hot” particle with a matrix of U-bearing metallic Zr: Clue to supercriticality during the Chernobyl nuclear accident // *Journal of Nuclear Materials*. 2017. Vol. 488. P. 314–318.
419. Zheltonozhskaya M.V. Spectrometry of ⁹⁰Sr in fuel-containing materials // *Nuclear and Radiation Safety*. 2014. Vol. 3, № 63. P. 48–51.
420. НИКИМТ. Отчет о НИР «Исследование, анализ и расчеты миграции радионуклидов в гидрогеологической среде промплощадки объекта «Укрытие» и прилегающей территории», тема 5-332129. Обнинск, 1994.
421. Bondarkov M. et al. Half-lives of self-purification for various isotopes in soils of the Chernobyl Exclusion Zone // *Radioprotection*. 2009. Vol. 44, № 5. P. 909–911.
422. Zheltonozhskiy V.A. et al. Investigation of Radionuclide Migration at Sites Adjacent to the 30-km Exclusion Zone of the Chernobyl Nuclear Power Plant // *Health Phys*. 2022. Vol. 122, № 4. P. 502–507.
423. Иванов Ю.А. et al. Вертикальный перенос радионуклидов выброса ЧАЭС в почвах. 3. Математическое моделирование вертикального переноса радионуклидов в почвах. // *Радиохимия*. 1996. Vol. 38, № 3. P. 278–284.
424. Иванов Ю.А., Кашпаров В.А. Поведение в почве радионуклидов, представленных топливной компонентой выпадений аварийного выброса ЧАЭС // *Радиохимия*. 1992. Vol. 5. P. 112–124.
425. Бондарьков М.Д. et al. Сравнительный анализ параметров миграции радиоактивных изотопов в почвах «Рыжего леса» // *Proceedings from the 6th Annual Conference of International Chernobyl Center, 9-12 September, 2003, Slavutich, Ukrain*. Slavutich, 2003. P. 236–237.
426. Pazukhin E.M. The Ratio of Plutonium Isotopes Depending on the Burnup of the Fuel from the Fourth Block of the Chernobyl Nuclear Power Plant // *Radiochemistry*. 2003. Vol. 45, № 2. P. 209–210.
427. Zheltonozhskii V.A. et al. Radionuclide composition of fragments of lava-like fuel-containing materials from the CNPP fourth unit // *Radiochemistry*. 2011. Vol. 53, № 5. P. 550–554.
428. Желтоножская М.В. et al. Исследование поведения аварийных топливных выпадений в окружающей среде // *Наукоемкие технологии*. 2023. Vol. 24, № 1. P. 13–23.

429. Желтоножская М.В. et al. Исследование топливных выпадений пруда-охлаждителя Чернобыльской АЭС // Научные технологии. 2021. Vol. 22, № 7. P. 60–67.
430. Bugai D.A. et al. The cooling pond of the Chernobyl Nuclear Power Plant: A groundwater remediation case history // Water Resour Res. 1997. Vol. 33, № 4. P. 677–688.
431. IAEA. Environmental Impact Assessment of the Drawdown of the Chernobyl NPP Cooling Pond as a Basis for Its Decommissioning and Remediation. IAEA-TECDOC-1886. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2019.
432. Bulgakov A. et al. Fuel particles in the Chernobyl cooling pond: current state and prediction for remediation options // J Environ Radioact. 2009. Vol. 100, № 4. P. 329–332.
433. Чернов И.И. et al. Конструкционные и функциональные материалы ядерных энергетических установок. Минск: Вышэйшая школа, 2021. 231 p.
434. Zheltonozhskaya M.V. et al. Study of the Chernobyl fallout in 30-km zone after construction of the Confinement // Nuclear Physics and Atomic Energy. 2019. Vol. 20, № 3. P. 258–264.
435. Zheltonozhskaya M.V. et al. Chernobyl nuclear power plant cooling pond fuel fallout research // Science Intensive Technologies. 2021.
436. Zheltonozhskii V.A. et al. Radionuclide composition of fragments of lava-like fuel-containing materials from the CNPP fourth unit // Radiochemistry. 2011. Vol. 53, № 5. P. 550–554.
437. Желтоножская М.В. et al. Исследование влияния ионизирующего излучения на почвенные микробиоты // Научные технологии. 2022. Vol. 23, № 4. P. 63–69.
438. Бондарьков М.Д., Желтоножская М.В. Изучение глобальных выпадений, связанных с атомными взрывами // Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля / Problems of nuclear power plants' safety and of Chernobyl . 2006. № 5. P. 157–160.
439. Tugay T.I. et al. Effects of ionizing radiation on the antioxidant system of microscopic fungi with radioadaptive properties found in the Chernobyl Exclusion Zone // Health Phys. 2011. Vol. 101, № 4. P. 375–382.
440. Тугай Т.И. et al. Влияние низких доз облучения на рост *Aspergillus versicolor* и *Paecilomyces lilacinus* // Микробиологический журнал. 2013. Vol. 75, № 4. P. 33–40.
441. Жданова Н.Н. et al. Способность ряда почвенных микроскопических грибов взаимодействовать с редкоземельными и трансурановыми элементами ^{152}Eu и ^{239}Pu // Иммунопатология, аллергология, инфектология / Экология грибов и человека. Грибы экстремальных местообитаний и биодеструкторы. 2010. № 1. P. 61.
442. Francis A.J., Dodge C.J. Microbial mobilization of plutonium and other actinides from contaminated soil // J Environ Radioact. 2015. Vol. 150. P. 277–285.

443. Liao J. et al. Biosorption of americium-241 by immobilized *Rhizopus arrhizus* // *Applied Radiation and Isotopes*. 2004. Vol. 60, № 1. P. 1–5.
444. Liu N. et al. Biosorption of ²⁴¹Am by *Saccharomyces cerevisiae*: Preliminary investigation on mechanism // *J Radioanal Nucl Chem*. 2008. Vol. 275, № 1. P. 173–180.
445. John S.G. et al. Siderophore Mediated Plutonium Accumulation by *Microbacterium flavescens* (JG-9) // *Environ Sci Technol*. 2001. Vol. 35, № 14. P. 2942–2948.
446. Wildung R.E., Garland T.R., Rogers J.E.M. Plutonium interactions with soil microbial metabolites: Effect on plutonium sorption by soil // *DOE Symp. Ser.* 59. 1987. P. 1–25.
447. Жданова Н.Н. и др. Микобиота Украинского Полесья: последствия Чернобыльской катастрофы / ed. Жданова Н.Н. Киев: Наукова Думка, 2013. 1–382 р.
448. Желтоножская М.В. et al. Исследование взаимодействия почвенной микобиоты с горячими частицами чернобыльского происхождения // *Современные проблемы радиобиологии*, Минск, 2021 . 2021. P. 58–61.
449. Боровой А.А., Велихов Е.П. Опыт Чернобыля. 2013. Vol. 1–4.
450. Желтоножская М.В. et al. Оценка дозовых нагрузок мышевидных грызунов загрязненных территорий ближней зоны Чернобыльской АЭС // *Наукоемкие технологии*. 2021. Vol. 22, № 2. P. 24–33.
451. Zheltonozhskaya M.V. et al. Assessment of mouse rodents' dose from the CHNPP contaminated territories // *Science Intensive Technologies*. 2021.
452. Липская А.И. et al. Содержание техногенных радионуклидов в организме мелких грызунов чернобыльской зоны отчуждения в отдаленный послеаварийный период // *Nuclear Physics and Atomic Energy*. 2011. Vol. 12, № 2. P. 180–185.
453. Журавлев В.Ф. Токсикология радиоактивных веществ. Москва: Энергоатомиздат, 1990. 1–336 р.
454. Osanov D. P. Skin dosimetry and radiation biophysics. 2nd edition. Moscow: Energoatomizdat, 1990. 232 p.
455. Beresford N.A. et al. Estimating the exposure of small mammals at three sites within the Chernobyl exclusion zone – a test application of the ERICA Tool // *J Environ Radioact*. 2008. Vol. 99, № 9. P. 1496–1502.
456. Maklyuk Yu.A. et al. Long-term dynamics of radioactive ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs contamination of small mammals in the Chernobyl zone // *Russ J Ecol*. 2007. Vol. 38, № 3. P. 181–189.