

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



Рожкова Александра Константиновна

Радиоемкость экосистем водоемов 4 и 17 Производственного Объединения «Маяк» по отношению к актинидам

1.4.13 – Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды кафедры радиохимии химического факультета Федерального бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научный руководитель

**Калмыков Степан Николаевич** – доктор химических наук, академик РАН

Официальные оппоненты

**Тананаев Иван Гундарович** – доктор химических наук, член-корреспондент РАН, советник генерального директора по молодежной политике ФГУП «ПО «Маяк»

**Лашенцова Татьяна Николаевна** – доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России

**Воронина Анна Владимировна** – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедры радиохимии и прикладной экологии, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита диссертации состоится «1» февраля 2022 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 10, кафедра радиохимии, аудитория 308.

E-mail: rozhkovaak@gmail.com (А.К. Рожкова, соискатель),  
[severin@radio.chem.msu.ru](mailto:severin@radio.chem.msu.ru) (А. В. Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.6)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:  
<https://istina.msu.ru/dissertations/513660506/>

Автореферат разослан «22» декабря 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.014.6,  
кандидат химических наук



А. В. Северин

## Общая характеристика работы

### *Актуальность исследования*

Изучение путей миграции актинидов, в том числе их распределение в абиотических и биотических компонентах пресноводных экосистем является важным и обязательным компонентом оценки экологического риска радиоактивного загрязнения окружающей среды, включая биоту и человека. Таким образом, информация об актинидном видообразовании, характере распределения по размерам, кристаллографической структуре, механизмам связывания и степени окисления, влияния скорости выветривания и мобилизации связанных радионуклидов в экосистемах имеет важное значение для оценки воздействия ядерных производств на окружающую среду. Однако актинидам в окружающей среде, в отличие от  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , посвящено не так много исследований. Прежде всего, это связано с трудностью их извлечения из природных образцов. Чаще всего актиниды изучались на модельных экспериментах, так как в этом случае можно работать с мононуклидами в больших концентрациях. Однако, условия проведения модельных экспериментов не позволяют отразить реальные условия динамичной системы водоема и всю сложность взаимоотношений в природной среде. На сегодняшний день в РФ много объектов ядерного наследия, в том числе водоемов с повышенной радиационной нагрузкой. Для консервации и успешной реабилитации таких водоёмов необходима информация о физико-химических формах радионуклидов, что определяет их миграционное поведение. Для радиэкологической оценки используют *равновесное отношение концентраций* (ОК), которое определяется как отношение концентрации радионуклидов в ткани организма (свежий вес) от всех путей воздействия (включая воду, донные отложения и путем проглатывания) относительно воды и *коэффициент распределения* ( $K_d$ ) – позволяет оценить поведение радионуклидов ввиду их перераспределения между фазами донный осадок-вода.

Фактор радиоемкости (параметр, введенный Агре А. Л. и Корогодиным В. И. [1]) определяет долю радиоактивного вещества, сорбированную донными отложениями, и учитывает глубину водоема и коэффициент распределения радионуклидов ( $K_d$ ) между водой и донным осадком. Однако в работе [1] не рассматривалась миграция актинидов в подземный водоносный горизонт и их десорбция из донного осадка, что не позволяет дать полную оценку водоема как хранилища радионуклидов.

Производственное объединение (ПО) «Маяк» является одним из крупнейших ядерных объектов Российской Федерации. Исследуемые водоёмы-хранилища жидких радиоактивных отходов, расположенные на его территории, В-4 и В-17 являются уникальными по количеству и составу радионуклидов для исследований поведения актинидов в реальной экосистеме.

### ***Цель и задачи исследования***

**Целью работы** является определение актинидного состава компонентов водоемов В-4 и В-17 и радиоемкости этих экосистем с учетом миграции актинидов.

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

- Разработка методики выделения актинидов ( $^{234,238}\text{U}$ ,  $^{238, 239, 240}\text{Pu}$ ,  $^{241, 243}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ) из проб биотических и абиотических компонентов экосистемы пресноводного водоема.
- Определение форм нахождения и оценка возможной миграции актинидов в исследуемых водоемах.
- Определение значений отношения концентраций (ОК) и коэффициента распределения (Kd) для актинидов двух водоемов.
- Расчет значений мощности поглощенной дозы для биотических компонентов водоемов В-17 и В-4.
- Расчет фактора радиоемкости с учетом накопления радионуклидов в донных отложениях и их миграции в подземные воды.

### ***Научная новизна***

- Разработана методика выделения актинидов из матрицы любого состава пресноводного водоема при высоком содержании продуктов деления ( $10^5$  Бк/г).
- Впервые установлен актинидный состав ( $^{234,238}\text{U}$ ,  $^{238, 239, 240}\text{Pu}$ ,  $^{241, 243}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ) компонентов водоемов В-4 и В-17. Для этого разработаны методики химической пробоподготовки, разделения и выделения индивидуального радионуклида, что является трудоемкой задачей. Ранее исследовались формы нахождения  $\alpha$ -излучателей как группы элементов, без разделения и выделения радионуклидов.
- Усовершенствована модель радиоемкости, составлено уравнение, позволяющее рассчитать количественные характеристики водоемов, учитывающие особенности водоемов и физико-химические формы актинидов.

### ***Практическая значимость работы***

1. Создана и внедрена в экспериментальном отделе ФГБУН УНПЦ РМ ФМБА России методика выделения актинидов из матрицы любого состава пресноводного водоема.
2. Полученные в работе значения ОК и Kd для компонентов экосистемы двух водоемов позволят усовершенствовать существующие расчетные модели прогнозирования загрязнения в случае проектных и запроектных аварий на предприятиях ЯТЦ.
3. Усовершенствованная модель радиоемкости позволит сравнивать различные радиоактивно загрязненные пресноводные водоемы.
4. Данные по формам актинидов в воде и донных осадках В-17 будут использованы при построении модели миграции актинидов за пределы водоема.

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

1. Актинидный состав абиотических и биотических компонентов экосистем водоемов В-4 и В-17 ПО «Маяк». Различие этих составов в водоемах В-4 и В-17 определяется количеством органического вещества.
2. Радиоемкость по отношению к актинидам зависит от размера водоема, доли радионуклида в нерастворимой форме, миграции актинидов в подземные воды.
3. Коэффициенты распределения и отношения концентраций актинидов в абиотических и биотических компонентах экосистем, мощности доз, получаемые биотической составляющей водоемов, которые существенно дополняют базу данных МАГАТЭ дозовых нагрузок на экосистемы.

### ***Апробация результатов и публикации***

Основные материалы работы отражены в 27 публикациях (из них 4 статьи в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI), 1 статья в российском рецензируемом научном издании, 2 статьи в сборниках и 20 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях). Результаты диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и российских научных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» 2019 г., 2018 г., 2017 г., 2015 г. (Москва, Россия); Российская конференция по радиохимии «Радиохимия 2015» (Железногорск, Россия) и «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург, Россия); Third International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research – RAD-2015 (Будва, Черногория); Седьмая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям-2016 (Озерск, Россия); ENVIRA-2017 (Вильнюс, Литва); 4th International Conference on Radioecology & Environmental Radioactivity-2017 (Берлин, Германия); Химия и химическое образование: 7-й международный симпозиум-2017 (Владивосток, Россия); 18th Radiochemical Conference-2018 (Мариански Лазны, Чехия); INSINUME-2019 (Измир, Турция).

***Личный вклад автора*** заключается в критическом обзоре литературных данных; постановке задач; определении удельных активностей в более чем 120 образцах; адаптации и разработке методики выделения актинидов из различных матриц; определении форм нахождения актинидов в донных осадках; радиоэкологической оценке воздействия актинидов на объекты пресноводной экосистемы; определении ряда накопления по трофической цепи и отдельным органам представителей фауны пресноводных водоемов; обобщении и систематизации результатов, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

***Методология и методы исследования.*** В работе использовались общенаучные (анализ, идеализация, формализация, эксперимент, индукция, дедукция) и специальные методы. Реализация метода расчета дозовой нагрузки на гидробионты была осуществлена с помощью математического и инженерного компьютерного пакета программы Erica Tool.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 123 страницах, содержит 35 рисунков и 17 таблиц, в списке цитируемой литературы 215 наименований.

### **Основное содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность, сформулированы цель и основные задачи работы. Определены научная новизна, практическая значимость работы, перечислены положения, выносимые на защиту. Представлены данные о личном вкладе автора и апробации результатов.

**Обзор литературы** состоит из пяти разделов. В первом разделе описана химия актинидов. Рассмотрены их степени окисления, характерные для нахождения в окружающей среде. Во втором разделе представлен обзор методов детектирования актинидов. Так как большинство актинидов являются альфа-излучающими радионуклидами, их обнаружение затруднено, в следствии чего основной задачей при определении актинидов является пробоподготовка и последующее выделение радионуклида. Описаны методы работы с различными матрицами природных образцов и методы детектирования: альфа-, ЖС- и масс-спектрометрии, автораддиография.

В третьем разделе подробно описаны имеющиеся в открытой литературе данные об экосистемах водоемов Производственного Объединения «Маяк». Рассмотрены основные параметры исследуемых водоемов (В-17 и В-4) – химический состав воды, историческая справка, биологическое разнообразие, а также проведенные эксперименты по десорбции радионуклидов и установлению форм нахождения актинидов в донных осадках. Проведено сравнение исследуемых водоемов с законсервированным водоемом В-9. В четвертом разделе описаны физико-химические и формы нахождения актинидов в различных компонентах экосистем, в том числе имеющиеся в литературе данные исследования на территориях ПО «Маяк» и к нему прилегающих. В пятом разделе литературного обзора описываются возможные параметры радиоэкологической оценки водоемов и экосистем – равновесное отношение концентраций, коэффициент распределения, также показаны недостатки существующей теории радиоемкости.

**Экспериментальная часть** работы содержит подробное описание объектов исследования, методик пробоподготовки, разделения и выделения актинидов из природных проб различного состава. Для донных осадков водоемов проведено последовательное выщелачивание изотопов Am, Pu, и U. Представлены дополнительные методы исследования, такие как цифровая и альфа-трековая автораддиография, оптическая и электронная микроскопия.

**Обсуждение результатов** состоит из трех глав, посвященных определению радиоемкости экосистем водоемов В-4 и В-17 по отношению к актинидам.

## 1. Методика выделения актинидов из проб различного состава

В рамках данной работы создана, применена и внедрена методика выделения актинидов из матрицы любого состава пресноводного водоема. При работе с большим количеством образцов необходим универсальный способ растворения любых образцов, содержащих минеральную часть. При использовании последовательного добавления  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}+\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{HNO}_3$  происходит почти полное растворение минеральной части, может образоваться гель от избытка силикатов в начальной пробе, но это не влияет на выход актинидов в раствор. Такой подход гарантирует одинаковое время на пробоподготовку (10-14 часов) и полный выход актинидов в раствор. Борная кислота позволяет улучшить растворение в присутствии силикатов, перекись водорода необходима для растворения остатков при отжиге органических веществ, а также поддержания высших степеней окисления элементов и подавления возможных реакций гидролиза. Минусом такого способа является испарение большого количества сильных кислот, что требует в оснащении лаборатории мощного вытяжного шкафа.

Активность в донных осадках  $^{137}\text{Cs}$  –  $1,5 \cdot 10^5$  Бк/г в В-17;  $1,7 \cdot 10^4$  Бк/г в В-4 и  $^{90}\text{Sr}$  –  $5,2 \cdot 10^4$  Бк/г в В-17 и  $3,5 \cdot 10^3$  Бк/г в В-4, поэтому в исследуемых образцах большой проблемой является высокое радионуклидное загрязнение цезием и стронцием. Содержание актинидов в этих образцах на 2-5 порядков ниже, поэтому при определении актинидов необходимо избавиться от ионов натрия, аммония, нитрат- и хлорид- анионов. При работе также необходимо использовать небольшую массу навески (десятые доли грамма для донных осадков, граммы для биотических компонентов), так как при работе с образцами нужно минимизировать дозовую нагрузку, а высокие активности для природных проб позволяют с высокой точностью определять содержание радионуклидов.

Для очистки от мешающих солей выбрана методика соосаждения с фосфатом кальция, а избыток кальция в исходных пробах помогает в соосаждении. Удаление цезия способствует снижению общей активности исследуемых образцов, что необходимо при работе с образцами для снижения дозовой нагрузки. Удаление нитратов, ионов натрия и аммония в дальнейшем не препятствует прохождению актинидов через смолы при разделении, так как в итоговых растворах получается минимум солей.

Для дальнейшего разделения актинидов были выбраны экстракционно-хроматографические смолы TEVA-TRU (Triskem Int.). TEVA является отличным экстрагентом для четырехвалентных актинидов, таких как Pu и Th. TRU является универсальным экстрагентом как для урана, так и для америция. Итоговые выходы выбранной методики на модельных растворах составили  $93 \pm 7$  % для изотопов U;  $41 \pm 4$  % для Am и  $91 \pm 9$  % для Pu. Но при использовании методики для природных образцов химические выходы снизились. Это объясняется тем, что матрицы реальных образцов, даже одинаковых, взятых для статистического анализа, всегда отличаются от матриц модельного

эксперимента. Таким образом, при анализе более 120 проб различного состава (биотические и абиотические компоненты водоема) средние выходы методики составили:  $22 \pm 5$  % для изотопов U;  $22 \pm 5$  % для Am и  $23 \pm 3$  % для Pu. Для природных проб полученные показатели являются средними и, главное, что это – подтвержденный большой выборкой показатель.

Методика учитывает такие параметры, как исходный состав образца (минералогический, биологический), масса, универсальность для биотических и абиотических компонентов.

Для разработанной методики были рассчитаны показатели расширенной неопределенности, правильности, повторяемости и воспроизводимости (Табл. 1).

Таблица 1. Характеристика разработанной методики выделения актинидов из проб различного состава

Критерий	Показатель		
	U	Pu	Am
Расширенная неопределенность, %			
Правильность			
Показатель повторяемости, %			
Предел воспроизводимости, %	<11	<22	<23,5

Разработанная методика была внедрена в экспериментальном отделе ФГБУН УНПЦ РМ ФМБА России, что подтверждено актом о внедрении от 06.06.2022.

## 2. Распределение актинидов в абиотических компонентах водоемов

Формы нахождения радионуклидов в водоеме зависят от состава воды и донных осадков, а также от исходной формы поступления в водоем. В водоеме 17 явное воздействие на поведение актинидов и экосистему в целом оказывает высокое содержание нитрат-ионов, которое превышает показатель ПДК более чем в 50 раз, и повышенная общая жесткость, которая в первую очередь связана с содержанием растворенных солей кальция и магния. Из сравнительного анализа химического состава воды можно сделать вывод, что водоем 17 по основным загрязняющим химическим компонентам (нитрат- и сульфат-ионы) близок к показателям водоема 9, также эти два водоема близки по размеру, что может являться аргументированными фактами для сравнения поведения и предположения физико-химических форм актинидов в водоеме 17, так как в В-9 изучены подземные и поверхностные воды и процент миграции актинидов в подземные воды. Химический состав воды водоема 4 не превышает значения ПДК ни по одному параметру. Исследования окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий показали, что в среднем в водоеме 17 менее щелочная среда, чем в водоеме В-4.

Проведен анализ удельных активностей  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  <sup>238, 239, 240, 241</sup>Pu и  $^{234, 238}\text{U}$  в абиотических компонентах водоемов В-4 и В-17 ПО «Маяк» (Табл. 2-3). В донных осадках водоёма В-17 обнаружен  $^{237}\text{Np}$  с удельной активностью 0,6–20,5 Бк/г. Основная часть радионуклидов (более 90%) сконцентрирована в донных осадках, следовательно, от их

состава зависит поведение радионуклидов в водоеме. Известно, что донные отложения пресноводного водоема В-17 на 90% состоят из неорганических веществ (50% частиц полевого шпата, 40% частицы кварца – вещества отсыпки грунта и гидратно-шламовые пульпы от сброса отходов с химико-металлургического производства), на 9% из органических остатков с разрушенной структурой (детрит) и на 1% из органических остатков с сохранившейся структурой (водоросли, органы растений, зоопланктон). Про состав донных осадков В-4 известно меньше, однако можно предположить, что он не отличается от состава осадков В-17 за исключением существенно большего содержания органических веществ ввиду биологического разнообразия, характерного для пресноводных водоемов исследуемой местности.

Таблица 2. Содержание изотопов плутония (Бк/г) в донных осадках и воде водоемов В-17 и В-4

Водоем	Объект В-17	Ед.	$^{238}\text{Pu}$	$^{239,240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$
В-17	Вода	Бк/мл	$2,9 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$	<b>н/и</b>
	Донные осадки	Бк/г	$5,7 \pm 0,3 \cdot 10^2$	$4,5 \pm 0,1 \cdot 10^3$	$1,3 \pm 0,1 \cdot 10^3$
В-4	Вода	Бк/мл	$2,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$	<b>н/и</b>
	Донные осадки	Бк/г	$4,1 \pm 0,4 \cdot 10^2$	$3,6 \pm 0,3 \cdot 10^2$	$6,0 \pm 0,3 \cdot 10^2$

\*н/и – не исследовался

Таблица 3. Содержание изотопов урана, америция и кюрия (Бк/г) в донных осадках и воде водоемов В-17 и В-4

Водоем	Объект	Ед.	$^{234}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	$^{241}\text{Am}$	$^{244}\text{Cm}$
В-17	Вода	Бк/мл	$2,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	Донные осадки	Бк/г	$1,8 \pm 0,1 \cdot 10^1$	$7,7 \pm 0,7 \cdot 10^0$	$5,3 \pm 0,1 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^0$
В-4	Вода	Бк/мл	$2,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
	Донные осадки	Бк/г	$3,7 \pm 0,2 \cdot 10^0$	$1,0 \pm 0,1 \cdot 10^0$	$5,3 \pm 0,2 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^0$

Актиниды в природных водах вследствие их слишком низких концентраций могут сорбироваться на крупных частицах взвеси, на коллоидных частицах или быть представлены в растворенном виде. Для определения форм в воде была использована последовательная фильтрация через серию фильтров различных размеров. Для воды водоема В-17 проведена последовательная фильтрация через три фильтра, размер пор составлял 25 мкм, 0,45 мкм и 10 кДа и определены формы актинидов (Рис. 1).

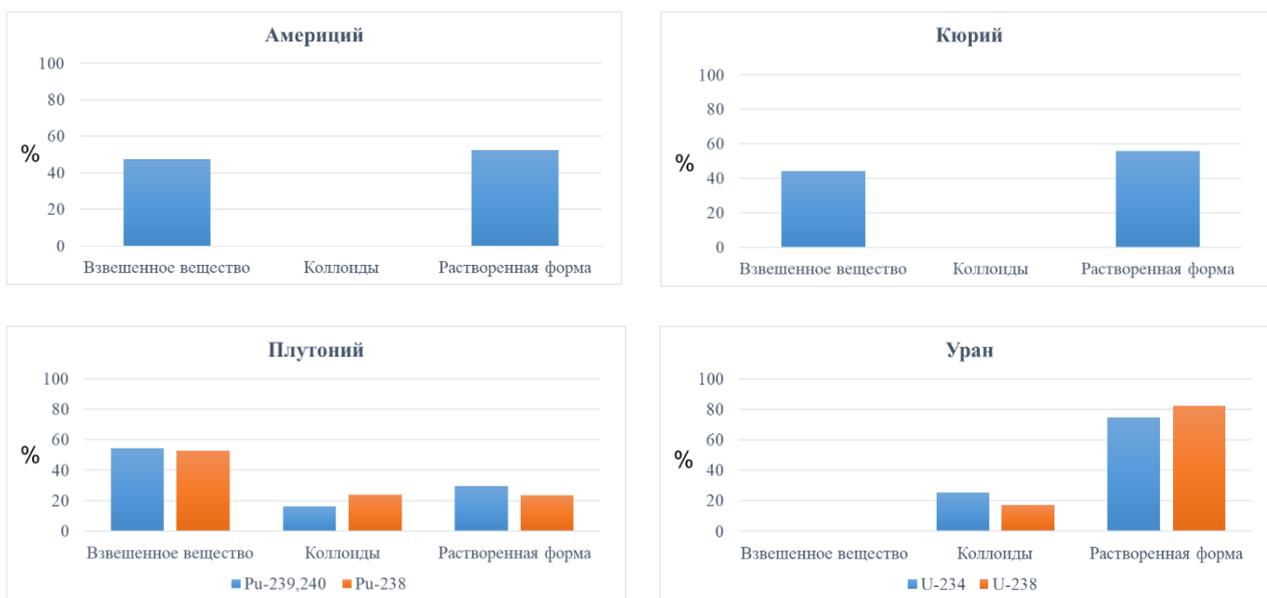


Рисунок 1. Фомы актинидов в воде В-17

Для урана форма U(VI) в природной среде является растворимой, поэтому основная часть ( $\approx 80\%$ ) представлена в растворимой фракции, остальное составляет коллоидная форма. Для плутония в природных водах характерная форма присутствия – сорбция на коллоидных частицах. Однако в поверхностной воде водоема В-17 плутоний находится преимущественно во взвешенном веществе (53%) и почти равно распределён между коллоидной и растворенной формой с небольшим преобладанием растворенной формы.

#### **Пространственное распределение актинидов по водоемам**

Определено пространственное распределение актинидов по водоему на основании удельных активностей донных осадков в разных точках отбора (Рис. 2). Стрелочками указаны места слива ЖРО: точка отбора В-4/1 располагается в непосредственной близости. В водоеме В-17 станции 3 и 4 равноудалены от места выпуска сточных вод, так как водоем является небольшим, можно принять, что сточные воды достаточно быстро равномерно распределяются по акватории водоема. В водоеме В-17 находится затопленная плотина, расположена немного восточнее места сброса ЖРО.

Из полученных данных видно, что для водоема В-17 максимальное содержание изотопов плутония находится в точке В-17/3, а наименьшее значение в точке самой отдаленной от места сброса отходов – В-17/1. Распределение изотопов америция коррелируется с распределением плутония. Для изотопов урана распределение иное – максимум в точке В-17/4 (западная часть водоема), и одинаковое распределение между В-17/1 и В-17/3. В водоеме 4 распределение актинидов равномерное, содержание изотопов плутония и америция одинаково во всех точках отбора, содержание изотопов урана минимальное в точке ближайшей к месту стока ЖРО (В-4/1).

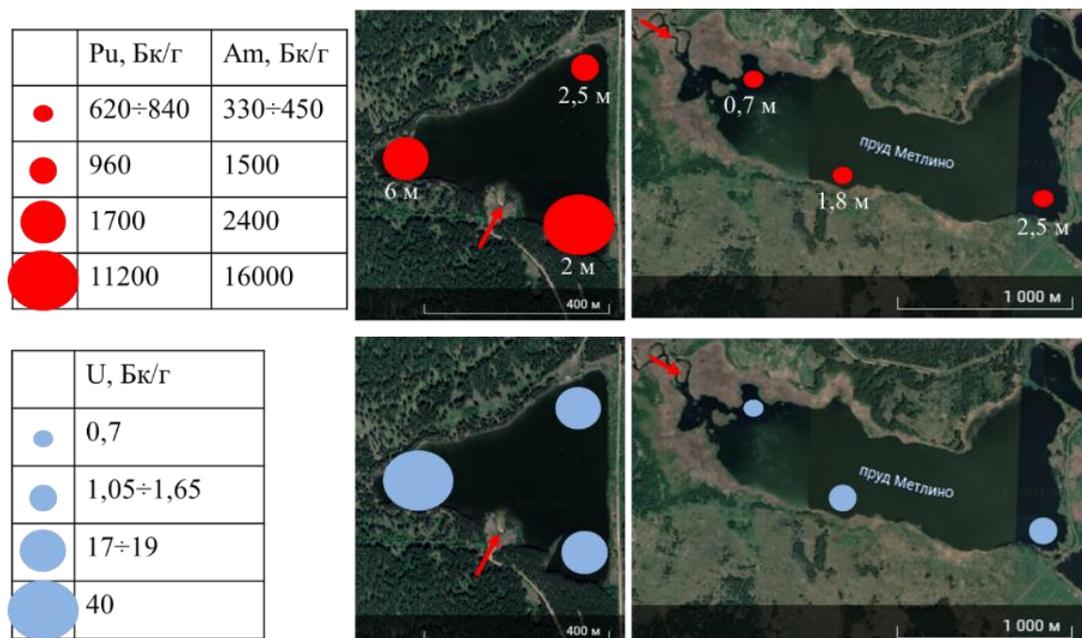


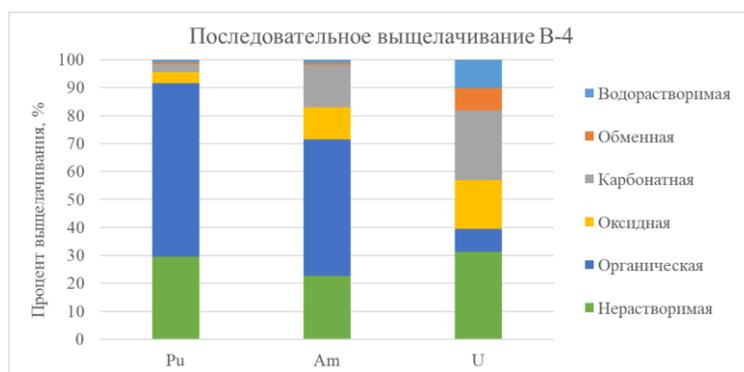
Рисунок 2. Пространственное распределение актинидов по водоемам

Известно, что в активность воды водоема В-17 большой вклад вносят сорбированные на взвешенных частицах альфа-излучатели и активность альфа-излучающих радионуклидов в этих пробах связана главным образом с  $^{241}\text{Am}$ . Также установлено, что альфа-излучающие радионуклиды достаточно равномерно распределены в воде. Однако пространственного распределения актинидов по донным отложениям водоемов ранее опубликовано не было, ни для В-4, ни для В-17. Все приведенные в литературе данные только усредненные по всем точкам отбора или по глубине профиля.

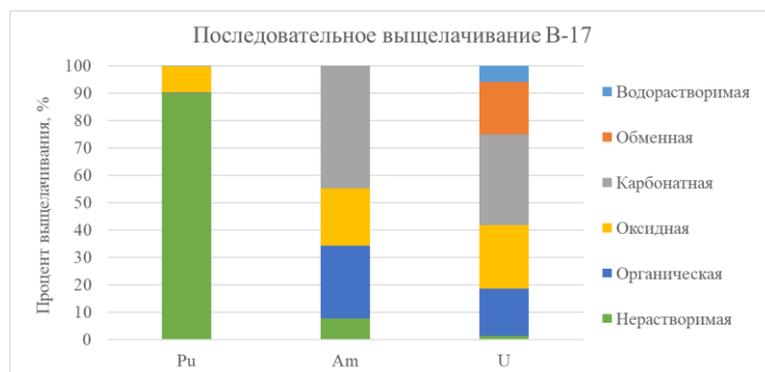
Одинаковое распределение америция и плутония по двум исследуемым водоемам указывает на основное поступление  $^{241}\text{Am}$  в водоемы при распаде материнского  $^{241}\text{Pu}$ . Период полураспада  $^{241}\text{Pu}$  14,35 лет, в то время как  $^{241}\text{Am}$  – 432 года. Америций и плутоний обладают различными химическими свойствами и по-разному ведут себя в окружающей среде. Одинаковое распределение этих двух актинидов свидетельствует о накоплении америция из плутония.

#### **Формы нахождения актинидов в донных осадках водоемов В-4 и В-17**

При исследовании форм нахождения актинидов был проведен эксперимент по десорбции и последовательное фракционирование по методу Tessier (Рис. 3) из донных осадков водоемов 4 и 17. В методе Tessier выделяют 5 фракций по форме связывания элемента с соединениями осадков в зависимости от экстрагируемых компонентов (обменные ионы, карбонаты или специфически сорбированные, оксиды марганца, железа и алюминия, органические комплексы и компоненты, включенные в кристаллическую решетку минералов). Полученные результаты показывают различное распределение актинидов во фракциях для донных осадков исследуемых водоемов.



(a)



(б)

Рисунок 3. Результаты последовательного выщелачивания из донных осадков водоемов (а) В-4 (б) В-17

Для водоема 17 было определено выщелачивание ацетатным буферным раствором менее 1% от исходной активности  $\alpha$ -излучающих радионуклидов. Для водоема 4 выщелачивание ацетатным буферным раствором ( $\text{pH} = 5,6$ ) достигло 50% от исходной активности осадка.

Процентное распределение последовательного выщелачивания америция показало отличие во фракциях, связанных с карбонатами и органическим веществом, что может быть объяснено разным составом донных отложений. Донные отложения водоема В-17 на 90% состоят из неорганических веществ и лишь на 10% из органических. В водоеме В-4 выше содержание органического вещества, чем в водоеме В-17, что является причиной большого количества америция ( $\approx 50\%$ ) во фракции, связанной с органическим веществом.

Поведение плутония в окружающей среде и изменение его форм может быть результатом одновременно нескольких процессов, например, сорбции в сочетании с реакциями восстановления на границе вода-минеральная часть или в растворе за счет реакции осаждения. В окружающей среде плутоний представлен в труднооблизуемых формах.

Распределение урана в двух водоемах достаточно схоже, явное отличие наблюдается во фракции, связанной с органическим веществом и нерастворимым остатком. Уран хорошо растворяется в воде, насыщенной кислородом, из-за образования стабильных уранил-карбонатных комплексов.

### 3. Радиоэкологическая оценка воздействия актинидов на объекты окружающей среды

Коэффициент распределения ( $K_d$ ) позволяет оценить перераспределения между фазами донный осадок-вода. При расчете параметра  $K_d$  (Рис. 4) для исследуемых водоемов использовались средние по водоему значения для изотопов. В водоеме 4 распределение всех изотопов более равномерно, чем в водоеме 17. В пределах погрешности, параметры  $K_d$  для двух водоемов одинаковые. Можно отметить, что для В-4  $K_d$  немного ниже, чем для В-17, что возможно связано с формами нахождения радионуклидов и составом донных осадков, в первую очередь, явным преобладанием органического вещества в В-4 по сравнению с В-17.

Высокие значения для плутония, америция и кюрия указывают на низкую потенциальную возможность миграции этих актинидов в дальнейшем в подземный водоносный горизонт. А невысокие по сравнению с этими актинидами значения  $K_d$  для урана указывают на возможность его распространения за пределы водоема. Такие факты подтверждены в литературе для водоема В-9 – основной вклад в подземные воды среди актинидов вносят изотопы урана.

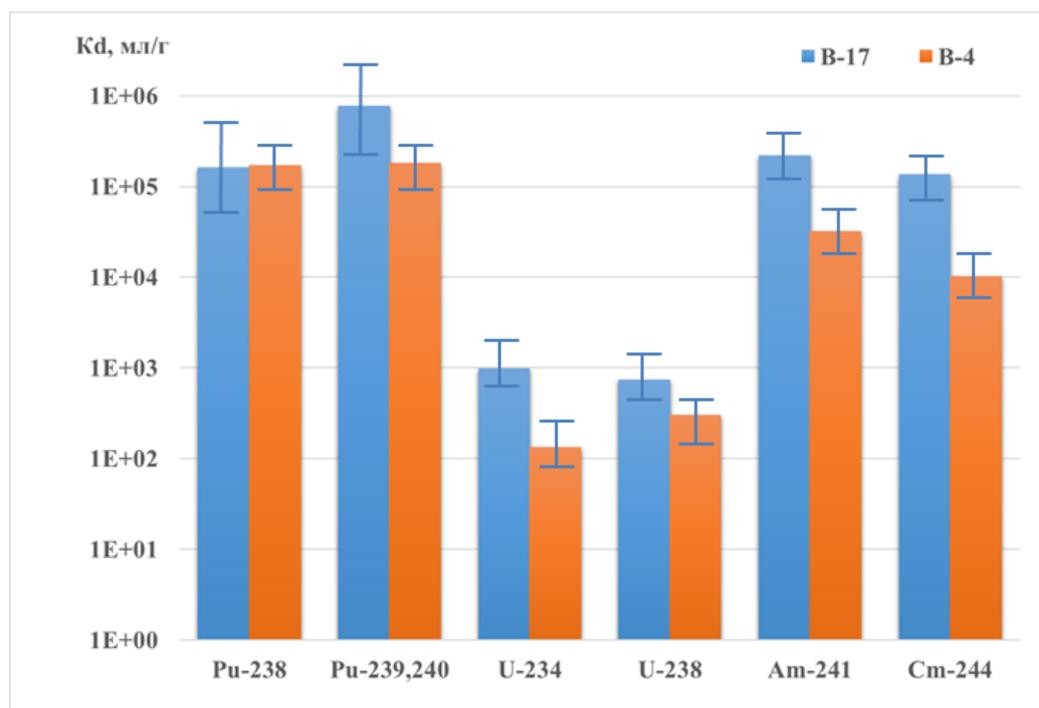


Рисунок 4. Коэффициенты распределения актинидов в водоемах В-4 и В-17 ПО «Маяк»

При сравнении литературного значения  $K_d$  из справочника МАГАТЭ и полученных результатов (Рис. 5) можно сделать вывод, что значение для расчетов МАГАТЭ соответствует «консервативному подходу».

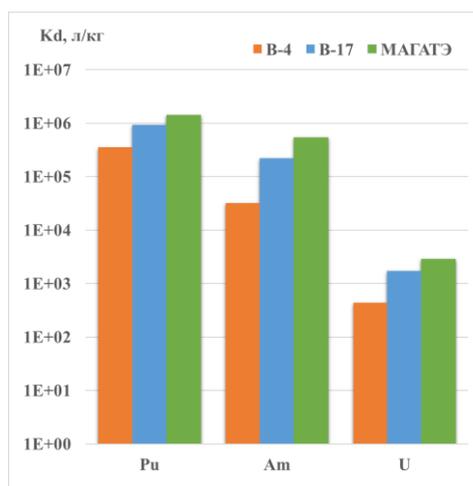


Рисунок 5. Значения коэффициентов распределения для актинидов в сравнении со справочником МАГАТЭ

Для радиоэкологической оценки состояния биотической составляющей водоемов используется коэффициент отношения концентраций (ОК) – отношение удельной активности радионуклидов в организме (Бк/кг) к их удельной активности в воде (Бк/л). Для расчета ОК (Рис. 6-7) был проведен анализ удельных активностей  $^{241, 243}\text{Am}$ ,  $^{238, 239, 240}\text{Pu}$  и  $^{234, 238}\text{U}$  в биотических компонентах водоемов В-4 и В-17 ПО «Маяк». Для референсных значений были взяты показатели из программного обеспечения для расчета доз Erics Tool (Рис. 8).

Показатель ОК является универсальным для сравнения накопления и распределения радионуклидов в различных живых организмах, его используют также при публикациях работ, где невозможно описание удельных активностей напрямую. Однако есть один достаточно существенный вопрос при расчете этого коэффициента. Не всегда известно, какой компонент водоема служит донором радионуклидов. Отношение концентраций обычно основано на предположении, что основной компонент-донор – это вода. При высоких значениях ОК считается, что поступление радионуклида происходит не из воды.

В исследуемых водоемах самые высокие значения ОК для плутония. В базе данных Erics Tool значения для плутония и америция в среднем одинаковые, хотя эксперименты в реальных экосистемах этого не подтверждают. Явным недостатком значений в базе данных является одинаковые коэффициенты ОК для двух типов рыб – пелагических и бентосных. Слишком большое отличие в образе жизни, типе питания и нахождении вблизи дна водоема не дают возможным считать накопление актинидов одинаковым для щуки и плотвы. В целом, значения ОК для плутония и урана в водоемах коррелируют с теоретическими показателями из базы данных (кроме содержания плутония в фитопланктоне В-4).

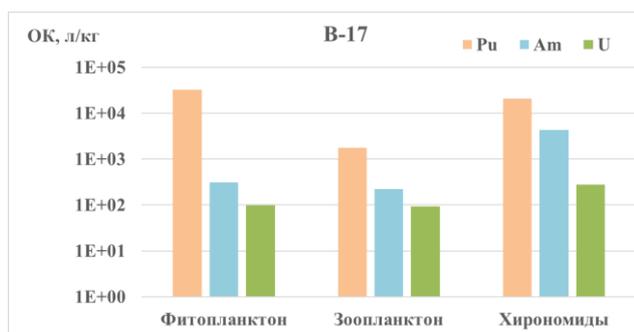


Рисунок 6. Значения коэффициента ОК для биотической составляющей В-17

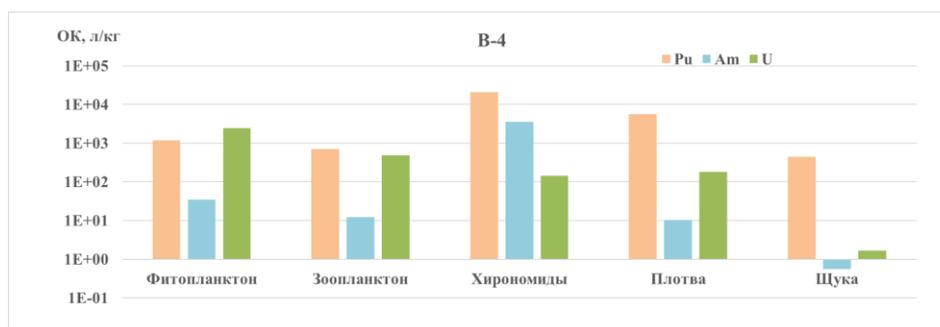


Рисунок 7. Значения коэффициента ОК для биотической составляющей В-4

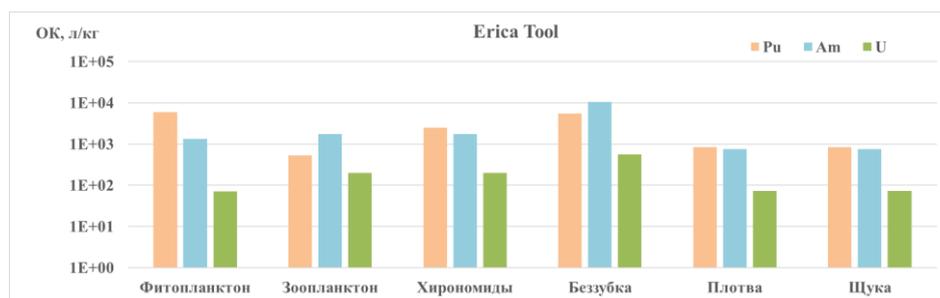


Рисунок 8. Значения коэффициента ОК для биотической составляющей пресноводного водоема из программного обеспечения Erica Tool

Для образцов гидробионтов водоема В-17 были проведены неразрушающие методы анализа, такие как оптическая и растровая электронная микроскопия, авто- и альфа-трековая радиография. Все образцы были тщательно подготовлены – высушены и отмыты от частиц донного осадка. Известно, что основным путем перемещения радионуклидов по трофическим цепям является внешнее загрязнение гидробионтов.

Из изображений, полученных с помощью автордиографии (Рис. 9) видно явную неравномерность, особенно ярко выраженную на листьях тростника. Резкую неравномерность распределения альфа-излучающих радионуклидов по поверхности гидробионтов показала также альфа-трековая радиография личинок хиросомид (Рис. 10). «Горячих частиц» на поверхности образцов не обнаружено, что подтверждено элементным анализом.

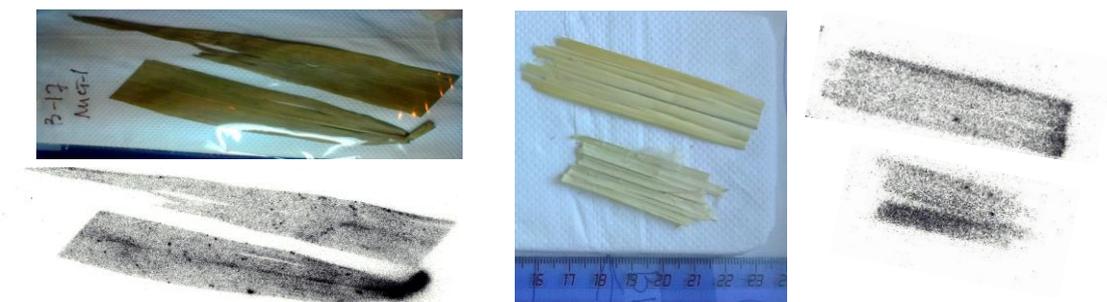


Рисунок 9. Фотография и автордиографический анализ листьев, стеблей и корней тростника водоема В-17



Рисунок 10. Электронная микроскопия, альфа-трековая радиография и элементный анализ частички, прилипшей к телу хирономиды

#### Оценка мощности дозы

Программный комплекс Erics Tool позволяет рассчитать дозу для гидробионтов. При расчете доз учитываются параметры: удельная активность организма, среды (воды), донных осадков, а также ОК и Kd. При недостатке каких-либо реальных значений программа подставит значения из своей базы данных. Оценены мощности дозы для биоты, обитающей в специальных промышленных водоёмах ПО «Маяк»: В-4 и В-17 с уровнем детализации 2 (Рис. 11). На этом уровне возможно редактировать большинство параметров, используемых в расчетах (отношения концентраций, коэффициенты распределения, процентное содержание сухого веса донных отложений, весовые коэффициенты излучения). При расчетах было минимизировано использование теоретических коэффициентов.

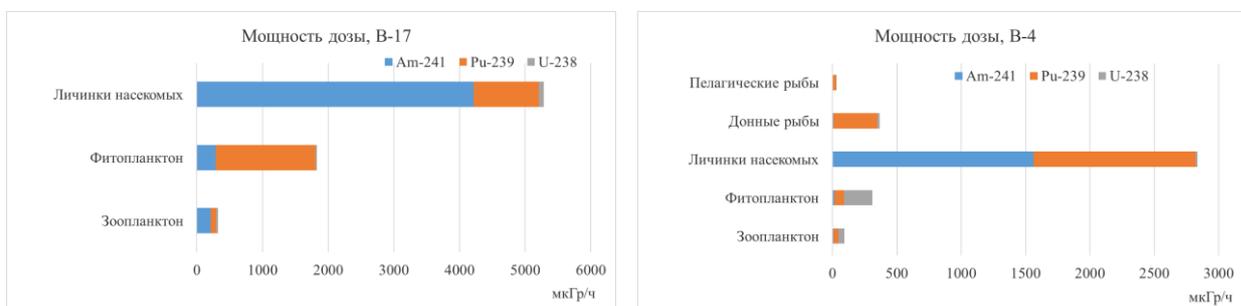


Рисунок 11. Мощность дозы для гидробионтов водоемов

Для водоема 17 значения доз в 2-5 раз выше, чем для В-4. Основная дозовая нагрузка создается  $\alpha$ -излучением актининов, находящихся внутри ткани, т.к. пробег  $\alpha$ -частиц в воде и биологической ткани чрезвычайно мал (30-80 мкм). Наибольшие значения мощности дозы

обнаружены для хирономид, так как все время жизни они проводят в донных осадках, активность которых для актинидов составляет  $10^6$  Бк/кг (В-17). Основная дозовая нагрузка на гидробионты в исследуемых водоемах определяется изотопами америция и плутония. Мощность дозы для фитопланктона в два раза больше, чем для зоопланктона, что возможно связано с площадью поверхности и размером организмов биологической группы. Угнетающий эффект альфа-облучения создает предпосылки развития цепной реакции: отмирание биомассы, которое провоцирует подкисление воды, что приводит к усилению десорбции радионуклидов из донных отложений и, следовательно, к повышению радионуклидного загрязнения воды и увеличению дозовой нагрузки на биоту.

### Теория радиоемкости

Введенное Агре и Корогодиным [1] понятие радиоемкости изначально использовалось для рассмотрения водоема в качестве дезактиватора. Затем ученые рассчитывали фактор радиоемкости для сравнения и попытки единообразного описания сильно отличающихся между собой водоемов (как морских, так и пресных). В научных работах само понятие радиоемкости не получило применения, более широко используется фактор радиоемкости, который отражает долю радиоактивного вещества, сорбированную донными отложениями, но с учетом глубины водоема и толщины сорбирующего слоя.

Уравнение для расчета фактора радиоемкости имеет следующий вид:

$$F = \frac{kh}{kh+H} \quad (1)$$

Где,  $H$  – средняя глубина водоема;  $k$  – концентрационный коэффициент «вода-грунт»;  $h$  – толщина сорбирующего слоя грунта.

Однако уравнение, предложенное в [1], не позволяет объективно оценить радиоактивно-загрязненные водоемы. Для исследуемых нами водоемов 4 и 17 фактор составил 0,9959 и 0,9990 соответственно. При разнице в накопленной активности радионуклидов на порядок и схожей глубине водоемов можно считать это одинаковыми значениями.

Для оценки способности радионуклидов мигрировать за пределы водоемов, в теории радиоемкости необходимо учесть, помимо глубины водоема и коэффициента распределения, такие параметры как: доля радионуклида в нерастворимой и физико-химически труднодоступной форме, его доля нахождения в подземных водах. Уравнение (1) не дает объективной информации для водоемов небольшой глубины (1-100 м) с высокими значениями  $K_d$  ( $10^2$ - $10^5$ ). При расчете  $F$  следует учитывать физико-химическую форму радионуклидов и возможность их миграции в подземные воды.

В связи со всеми вышеизложенными фактами нами предложена следующая формула для расчета радиоемкости:

$$F = \frac{k \cdot H}{\ln(Kd \cdot \omega) \cdot (h + H)} \quad (2)$$

Где,  $K_d$  – коэффициент накопления радионуклидов из воды в донных отложениях

$h$  – const=0,1 толщина активно сорбирующего слоя донных отложений, м

$H$  – средняя глубина водоема, м

$\omega$  – доля радионуклида в нерастворимой форме

$k$  – коэффициент, учитывающий миграцию в подземные воды, который равен:

$$k = \ln \frac{\text{доля радионуклида в воде}}{\text{доля радионуклида в подземной воде}}$$

Область применения данной формулы – для пресноводных водоемов глубиной до 2000 м.

Полученные нами результаты, позволяют уточнить само понятие «радиоемкость» – это количество радиоактивных веществ, которое может поглотить водоем, учитывая его размеры и физико-химическую форму радионуклидов без поправки на перенос биомассой.

Результаты расчета по формуле (2) для исследуемых водоемов В-17 и В-4 приведены на рисунке 12. Для плутония также приведены два показателя, рассчитанных на основе литературных данных – это реальная экосистема озера, для которой приведены значения  $K_d$  и глубина водоема, что позволило применить формулу. Также на рисунке 12 приведены значения радиоемкости с учетом содержания радионуклида в нерастворимой фракции. Вклад этого коэффициента вносит наибольшее изменение при расчете радиоемкости для урана, так как среди актинидов именно он максимально представлен в подвижной форме.

Полученный нами коэффициент не нормирован на единицу, необходимо было найти референсное значение. Такое значение получили, рассчитав  $K_d$  на основе УВ для воды (для каждого актинида) и предельно допустимого содержания актинида для строительных материалов. Средняя глубина для исследуемых нами озер составляет 3 м, поэтому она использовалась в расчетах «нормировочного» значения. Полученные таким образом референсные значения для урана, плутония, америция и кюрия являются максимально допустимым значением радиоемкости и представлены на рисунке 12 пунктирной линией по оси ординат.

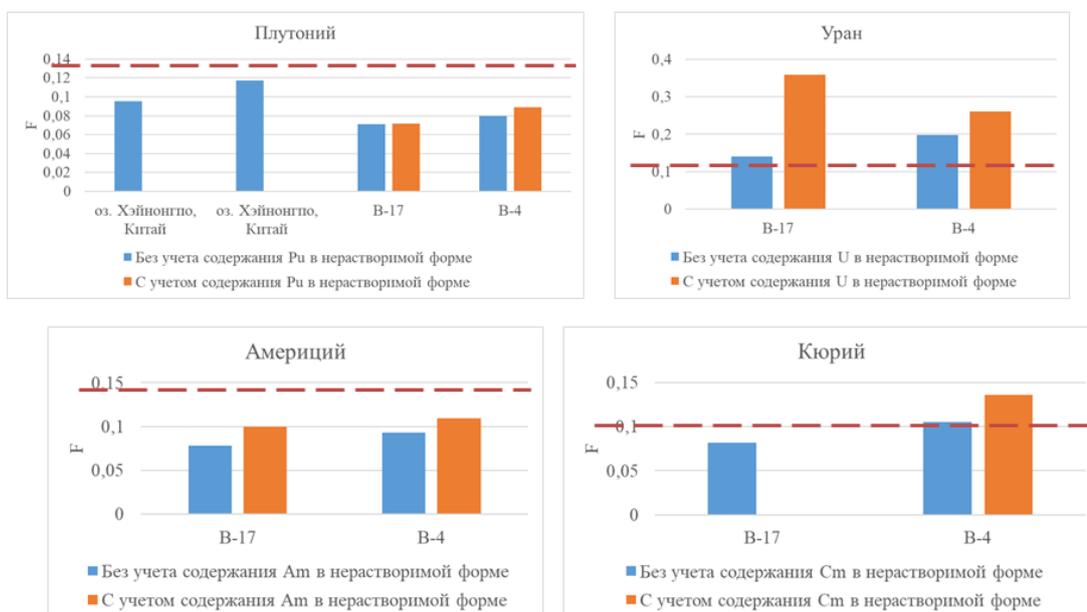


Рисунок 12. Значения радиоемкости для усовершенствованной модели

Все полученные в разделе 2 данные позволили применить уравнение (2) для расчета фактора радиоемкости. Можно сделать вывод, что по отношению к америцию и плутонию при данных уровнях загрязнения водоемы 4 и 17 будут работать как «хранилища» и дезактиваторы, а вероятность их распространения за пределы водоемов низка. Для урана и кюрия, наоборот, возможна миграция в подземный водоносный горизонт.

### Выводы

1. Создана и внедрена методика выделения актинидов из матрицы любого состава пресноводного водоема, которая на фоне больших количеств продуктов деления ( $10^5$  Бк/г), позволяет выделить малые активности актинидов ( $10^{-3}$  Бк/г).
2. Впервые установлен актинидный состав ( $^{234,238}\text{U}$ ,  $^{238, 239, 240}\text{Pu}$ ,  $^{241, 243}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ) биотических и абиотических компонентов водоемов В-4 и В-17.
3. Распределение актинидов между компонентами экосистемы в двух исследуемых водоемах отличается из-за содержания органического вещества, с которым связывается до 50% Am и до 60% Pu (в В-4).
4. На основании содержания актинидов в биотических компонентах водоемов рассчитаны значения мощности поглощенной дозы для биотических компонентов водоемов В-17 (18-280 Гр/год) и В-4 (0,2 – 25 Гр/год).
5. Основной вклад в удельную активность организмов водоемов вносят налипшие частицы донного осадка. Учет этого факта необходим для корректной оценки дозовой нагрузки на организмы, ведущие придонный образ жизни.

6. Полученные значения отношения концентраций (ОК) и коэффициентов распределения (Kd) для актинидов будут направлены в базу данных МАГАТЭ «Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments».
7. Усовершенствована модель радиоемкости, получены количественные характеристики пресноводных водоемов, учитывающие особенности водоемов и физико-химические формы актинидов.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных РИНЦ (RSCI), Web of Science, Scopus.

1. Rozhkova A. K. et al. Artificial radionuclides association with bottom sediment components from Mayak Production Association industrial reservoirs // Journal of Environmental Radioactivity. 2021. V. 232. P. 1-8. (Scopus, WoS, IF 2,655; 90 %).
2. Рожкова А.К., Кузьменкова Н.В., Кангина О.А., Пряхин Е. А., Мокров Ю.Г., Калмыков С.Н. Выщелачивание радионуклидов из донных осадков водоема В-17 Производственного Объединения "Маяк" // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 6. С. 533-539. (Rozhkova A. K. et al. Radionuclide Sequential Extraction from Reservoir R-17 Bottom Sediments of the Mayak Production Association // Radiochemistry. 2019. V. 61. № 6. P. 763-770.) (Scopus, WoS, RSCI, IF 0,881; 90 %).
3. Рожкова А.К., Кангина О.А., Кузьменкова Н.В., Пряхин Е.А., Мокров Ю.Г. Последовательное выщелачивание плутония из донных осадков водоемов В-17 и В-4 Производственного Объединения «Маяк» // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2020. Т. 61. №2. С. 153-159. (Rozhkova A. K. et al. Sequential Extraction of Plutonium from the Bottom Sediments of PA Mayak's R-4 and R-17 Reservoirs // Moscow University Chemistry Bulletin. 2020. V. 75. № 2. P. 125-129.) (Scopus, WoS, RSCI, IF 0,54; 90 %).
4. Кангина О.А., Кузьменкова Н.В., Рожкова А.К., Пряхин Е.А. Формы нахождения урана в донных осадках В-17 Производственного Объединения «МАЯК» // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2021. Т. 62. №. 6. С. 494-502. (Kangina O. A., Kuzmenkova N. V., Rozhkova A. K., Pryakhin E.A. Speciation of Uranium in Bottom Sediments of Reservoir V-17, Mayak Production Association // Moscow University Chemistry Bulletin. 2021. V. 76. № 6. P. 380-387.) (Scopus, WoS, RSCI, IF 0,54; 30 %).

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включённых в Перечень ВАК при Минобрнауки РФ.

1. Кузьменкова Н.В., Власова И.Э., Рожкова А.К. и др. Распределение радионуклидов между биотическими и абиотическими компонентами радиоактивно-загрязненных водоемов В-17 и В-4. // Вопросы радиационной безопасности. 2017. №1. С. 54-66. (Импакт-фактор РИНЦ 0,487; 30 %).

### Другие публикации:

1. А.К. Рожкова. Оценка эффективности методик определения  $\alpha$ - и  $\beta$ - излучающих радионуклидов в гидробионтах загрязненных водоемов // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015» секция химия, подсекция радиохимия и радиоэкология. Москва. 2015. С. 60.
2. А.К. Рожкова, Н.В. Кузьменкова, И.Э. Власова, Ю.А. Сапожников. Оценка радиоактивности аэрозолей во время пожара торфяников в Брянской области // Радиохимия-2015. Красноярск. 2015. С. 376.
3. А.К. Рожкова, Е.В. Дурягина Радиоактивность окружающей среды зон отселения Брянской области // "Чернобыль: 30 лет спустя" и Международная научная конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2016", подсекция радиохимия и радиоэкология. Москва. 2016. С. 69.
4. Рожкова А.К., Кузьменкова Н.В. Оценка радиоэкологического состояния объектов окружающей среды зон отселения Брянской области // Двадцать вторая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-22. Ростов-на-Дону. 2016. С. 75-77.
5. А.К. Рожкова, Е.А. Гущина, Н.В. Кузьменкова. Актиниды в гидробионтах водоемов ПО «МАЯК» // Тезисы докладов седьмой российской молодежной школы по радиохимии и ядерным технологиям. Озёрск. 2016. С. 96.
6. А.К. Рожкова Определение параметров выщелачивания радионуклидов из техногенных илов водоема В-17 // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017» секция: Инновации в химии: достижения и перспективы, подсекция: радиохимия и радиоэкология. Москва. 2017.
7. Rozhkova A.K., Kuzmenkova N.V. et al. Radionuclides distribution in the artificial reservoir biota // 4th International Conference on Environmental Radioactivity. Vilnius, Lithuania. 2017. P. 240.
8. Рожкова А.К., Кузьменкова Н.В., Пряхин Е.А. Радионуклиды в гидробионтах водоема В-4 ПО «Маяк» // Молодежная школа по радиоэкологии в рамках 7-ого Международного симпозиума «Химия и химическое образование». Владивосток. 2017. С. 170-171.
9. Рожкова А.К. Определение форм нахождения Cs-137 и Am-241 в донных осадках и тростнике // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018» секция: Инновации в химии, подсекция: Радиохимия и радиоэкология. Москва. 2018.
10. Rozhkova A., Kuzmenkova N., Pryahin E. Radionuclides distribution in roach and pike organs // 18th Radiochemical Conference. Mariánské Lázně, Czech Republic. 2018. P. 208.
11. Рожкова А.К., Кузьменкова Н.В., Пряхин Е.А., Мокров Ю.Г., Калмыков С.Н. Распределение радионуклидов в органах крупных представителей фауны водоема В-4

- ПО «Маяк» // IX Российская конференция с международным участием "Радиохимия 2018". г. Санкт-Петербург, Россия. 2018. С. 246.
12. Alexandra Rozhkova, Natalia Kuzmenkova, Irina Vlasova, Evgeniy Pryakhin, Yuri Mokrov, Stepan Kalmykov Artificial radionuclides migration pathways in reservoirs R-17 and R-4 (Plant Mayak) // INSINUME2019. Kusadasi, Turkey. 2019. P. 62.
13. Рожкова А.К. Пути миграции искусственных радионуклидов в водоемах В-17 и В-4 Производственного объединения «Маяк» // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» секция: Химия, подсекция: Радиохимия и радиозэкология. Москва. 2019. С. 754.
14. Рожкова А.К., Кузьменкова Н.В. Формы нахождения актинидов и  $^{137}\text{Cs}$  в двух промышленных водоемах ПО «Маяк» // VI Международная конференция "Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека" г. Томск, 2021 г. С. 508-512.

### Список литературы

1. А. Л. Агре и В. И. Корогодин «О распределении радиоактивных загрязнений в непроточном водоеме» // Медицинская Радиология. 1960. Т. 5. № 1. С. 67–73.

### Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность к.г.н. Н.В. Кузьменковой за значимый вклад в проведении исследований, помощь и поддержку на протяжении всей работы, а также научному руководителю д.х.н., академику РАН С.Н. Калмыкову.

Автор благодарен д.б.н. Е.А. Пряхину и экспериментальному отделу ФГБУН УНПЦ РМ ФМБА России за помощь в отборе проб и их пробоподготовке; к.х.н. А.А. Митрофанову за помощь в усовершенствовании модели и понятия радиоемкости; д.т.н. Ю.Г. Мокрову за поддержку и помощь в работе со стороны ПО «Маяк»; к.х.н. И.Э. Власовой за проведение исследований с помощью автордиографических и микроскопических методов; к.х.н. В.Г. Петрову за обсуждение полученных результатов и помощь в формулировке выводов; к.х.н. П.И. Матвееву за помощь в выборе экстакионно-хроматографических методов; к.х.н. А.Ю. Романчук за помощь при проведении экспериментов по десорбции радионуклидов из донных осадков. А также всем сотрудникам кафедры Радиохимия Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.