

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА  
Химический факультет

*На правах рукописи*



**Рожкова Александра Константиновна**

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

1.4.13 – Радиохимия

*Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук*

Научный руководитель:  
д.х.н., академик РАН Калмыков С.Н.

Москва

2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>1. ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>4</b>
<b>2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>8</b>
2.1 Химия актинидов.....	8
2.2 Методы детектирования актинидов .....	14
2.3 Экосистемы водоемов Производственного Объединения «Маяк» .....	21
2.4 Физико-химические и формы нахождения актинидов в различных компонентах экосистем .....	30
2.5 Радиоэкологическая оценка водоемов и экосистем .....	37
Заключение из обзора литературы .....	41
<b>3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....</b>	<b>42</b>
3.1 Объект исследования .....	42
3.2 Пробоподготовка.....	43
3.3 Дополнительные методы исследования.....	45
3.4 Разделение и выделение актинидов.....	46
3.5 Последовательное выщелачивание <i>Am, Pu, U</i> .....	48
3.6 Обработка данных.....	51
<b>4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....</b>	<b>58</b>
4.1 Методика выделения актинидов из проб различного состава .....	58
4.2 Распределение актинидов в абиотических компонентах водоемов.....	63
4.3 Радиоэкологическая оценка воздействия актинидов на объекты окружающей среды.....	81
4.3.1 Коэффициент распределения .....	81
4.3.2 Содержание актинидов в биотической составляющей экосистемы водоемов 4 и 17.....	84
4.3.3 Равновесное отношение концентраций .....	94
4.3.4 Дополнительные неразрушающие методы анализа .....	97
4.3.5 Оценка мощности дозы .....	99
4.3.6 Теория радиоемкости .....	104
<b>5. ВЫВОДЫ.....</b>	<b>108</b>
<b>6. БЛАГОДАРНОСТИ.....</b>	<b>109</b>
<b>7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>110</b>
<b>8. ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>	<b>122</b>

## Список сокращений и условных обозначений

СМРО – Карбамоилметилфосфина

DCC (dose conversion coefficient) – Коэффициент преобразования дозы

ICP MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry) – Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

$K_D$  – Коэффициент распределения

SEM EDX (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis) –

Сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным рентгеновским анализом

ТОФО – Триоктилфосфин оксид

АО СХК – Акционерное общество «Сибирский Химический Комбинат»

АЭС – Атомная электростанция

ГСИ – Государственная система обеспечения единства измерений

ЖРО – Жидкие радиоактивные отходы

ЖС – Жидкостная сцинтилляционная спектрометрия

ИСО (ISO International Organization for Standardization) – Международная организация по стандартизации

МАГАТЭ – Международное агентство по атомной энергии

МИБК – Метилизобутилкетон

НРБ – Нормы радиационной безопасности

ОВП – Окислительно-восстановительный потенциал

ОК – (CR – concentration ratio) Отношение концентраций

ПДК – Предельно допустимая концентрация

ПО – Программное обеспечение

ПО – Производственное Объединение

РЗЭ – Редкоземельные элементы

РМГ – Рекомендации по межгосударственной стандартизации

РЭМ с РСМА – Растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микро-анализом

СИ – Международная система единиц

ТБФ – Трибутилфосфат

ТКВ – Теченский каскад водоемов

УВ – Уровни вмешательства

ЭДТА – Этилендиаминтетрауксусная кислота

ЭХ – Экстракционная хроматография

ЯТЦ – Ядерный топливный цикл

# 1. Введение

## **Актуальность исследования**

Актинидам и их миграции в окружающей среде посвящено не так много исследований, как  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . Прежде всего, это связано с трудностью их извлечения из природных образцов. Актиниды попали в окружающую среду после испытания ядерного оружия и ядерных аварий и часто присутствуют в составе так называемых «горячих» частиц [1]–[3]. Кроме того, актиниды попадают в окружающую среду со стоками ядерных установок.

Изучение физико-химических свойств и 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. Особенно актуально решение подобных задач при сочетанном химическом и радиационном воздействии. Для консервации и успешной реабилитации таких водоемов необходима информация о физико-химических формах радионуклидов, что определяет их миграционное поведение. Организмы испытывают воздействие целой группы загрязнителей, и их реакция на стресс будет зависеть от биологического восприятия и поглощения (аккумуляции). Таким образом, не только концентрации загрязняющих веществ, но и их элементный состав будет иметь важное значение при сочетанных взаимодействиях.

Процессам миграции радионуклидов в пресноводных и морских экосистемах посвящено значительное число работ [4]–[8], основанных на результатах модельных и натурных исследований. Условия проведения модельных экспериментов не позволяют отразить реальные условия динамичной системы водоема и всю сложность взаимоотношений в природной среде. Наиболее информативны результаты натурных наблюдений, проведенных на загрязненных радиоактивными веществами водных объектах. Специфика пресноводных экосистем проявляется в том, что в результате снижения фактора разбавления концентрация радионуклидов в пресноводных водоемах, при радиоактивном загрязнении земной поверхности, возрастает гораздо быстрее, чем в морях и океанах, а слабая минерализация воды способствует более высокому накоплению радионуклидов пресноводными гидробионтами и увеличению тем самым доз облучения этих организмов.

Производственное объединение (ПО) «Маяк» является одним из крупнейших ядерных объектов Российской Федерации. Исследуемые водоёмы, расположенные на территории «ПО «Маяк» В-4 (хранилище жидких низкоактивных радиоактивных отходов) и В-17 (хранилище жидких среднеактивных радиоактивных отходов) являются уникальными по количеству и составу радионуклидов. Основные отличия двух водоемов в размере: для водоема 17 площадь водного зеркала составляет 0,13 км<sup>2</sup>, для водоема 4 – 1,3 км<sup>2</sup>; водном режиме: В-4 является проточным и входит в систему теченского каскада водоемов (ТКВ), В-17 – является непроточным; уровнях активностей и рабочем статусе: В-4 используют для хранения и сброса низкоактивных радиоактивных отходов, В-17 находится в статусе вывода из эксплуатации. Уникальность объекта исследования позволила изучить широкий спектр актинидов (<sup>241, 243</sup>Am, <sup>238, 239, 240</sup>Pu, <sup>234, 238</sup>U, <sup>244</sup>Cm, <sup>237</sup>Np) во всех биотических и абиотических компонентах пресноводной экосистемы, а высокие удельные активности образцов позволили работать с небольшими навесками проб.

Понятие фактора радиоемкости, введенное Агре А. Л. и Корогодиным В. И. [9], которое определяет долю радиоактивного вещества, сорбированную донными отложениями, учитывает в своей формуле глубину водоема и коэффициент распределения (Kd). Однако при таком подходе нет возможности сравнения сильно радиоактивно загрязненных водоемов и полной оценки водоема как хранилища (учет миграции в подземный водоносный горизонт и возможный процент десорбции актинидов из донного осадка).

#### **Объект и предмет исследования**

Объектами исследования в данной работе являются два водоема – В-4 и В-17 Производственного объединения «Маяк», а предметом – состояние и распределение актинидов в экосистемах водоемов и вычислении фактора радиоемкости.

#### **Научная новизна**

- Разработана методика выделения актинидов из матрицы любого состава пресноводного водоема при высоком содержании продуктов деления (10<sup>5</sup> Бк/г).
- Впервые установлен актинидный состав (<sup>234, 238</sup>U, <sup>238, 239, 240</sup>Pu, <sup>241, 243</sup>Am, <sup>244</sup>Cm, <sup>237</sup>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 α-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.

## **Цель**

Определение актинидного состава компонентов водоемов В-4 и В-17 и радиоемкости этих экосистем с учетом миграции актинидов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. 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.
2. Определение форм нахождения и оценка возможной миграции актинидов в исследуемых водоемах.
3. Определение значений отношения концентраций (ОК) и коэффициента распределения (Kd) для актинидов двух водоемов.
4. Расчет значений мощности поглощенной дозы для биотических компонентов водоемов В-17 и В-4.
5. Расчет фактора радиоемкости с учетом накопления радионуклидов в донных отложениях и их миграции в подземные воды.

## **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.

## **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.

### **Личный вклад автора**

Критический обзор литературных данных; постановка задач; определение удельных активностей в более чем 120 образцах; адаптация и разработка методики выделения актинидов из различных матриц; определение форм нахождения актинидов в донных осадках; радиоэкологическая оценка воздействия актинидов на объекты пресноводной экосистемы; определение ряда накопления по трофической цепи и отдельным органам представителей фауны пресноводных водоемов; обобщение и систематизация результатов, подготовка основных публикаций по выполненной работе.

### **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).

### **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.

## 2. Обзор литературы

### 2.1 Химия актинидов

Актиниды – группа из 14 химических элементов, находящиеся за лантаном в периодической системе Д.И. Менделеева. Все актиниды являются радиоактивными.

Несмотря на обширную группу, интерес для окружающей среды представляют лишь первые 7 представителей. Торий, протактиний и уран относятся к природным радиоактивным рядам и встречаются в природе. Уран широко распространен в земной коре и в значительном количестве присутствует в мировом океане (3,3 мкг/л). Высокообогащенный и оружейный уран представляют наибольший интерес и являются важными типами для производства ядерного оружия и использования ядерных реакторов. Нептуний, плутоний, америций и кюрий синтезированы искусственно, образуются при работе атомных реакторов в результате ядерных реакций под действием нейтронов [10].

Для актинидов характерно заполнение внешних (шестой и седьмой) электронных оболочек. В большинстве атомов присутствует один электрон 6d оболочки и два электрона 7s оболочки. При увеличении атомного номера происходит заполнение 5f оболочки. Имеют схожее строение с группой лантанидов (аналогичное заполнение 4f оболочки) [10].

Актиниды, в отличие от лантанидов, представлены в разнообразных степенях окисления (от +3 до +7). Для лантанидов наиболее характерной является степень окисления +3. У актинидов начала семейства более устойчивыми являются высшие степени окисления, т. к. энергии электронов 6d близки к энергии электронов 5f и в образовании химических связей участвуют 7s-, 6d- и 5f-электроны, общее число которых доходит до 8 (у плутония). Поэтому, плутоний в водных растворах может существовать одновременно в четырех степенях окисления (от +3 до +6). Низшие степени окисления (+3, +4) существуют в виде гидратированных катионов в водных растворах, тогда как высшие (+5 и +6) представляют собой линейные диоксокатионы, имеющие формальные заряды +1 и +2. Как правило, кислые растворы способствуют более низким степеням окисления, а щелочные среды способствуют стабильности более высоких степеней окисления [11]. Для америция и кюрия наиболее характерным является состояние +3, к которому приводит самовосстановление высших степеней окисления. Нептуний под действием кислорода превращается в +4. Уран в водных растворах окисляется до +4. Наиболее устойчивые



комплексные соединения актинидов образуются при степени окисления +4. Нептуний, плутоний и америций в состоянии +5 представлены в виде ионов  $AnO_2^+$ . Для урана степень окисления +5 является неустойчивой и подвержена быстрому дипропорционированию на +4 и +6. Пятивалентный плутоний устойчив в растворах с рН от 2 до 5, и, также, как и уран, склонен к реакциям диспропорционирования. Для америция характерно в меньшей степени, чем для плутония реакции такого вида до степеней окисления +3 и +4. В состоянии +6 (наиболее характерно для урана) большинство соединений актинидов присутствуют в виде иона  $AnO_2^{2+}$  [10], [12].

С развитием ядерной промышленности в 20 веке в окружающую среду попало большое количество радиоактивных отходов при инцидентах и нормальной эксплуатации производственных объектов. Следовательно, экологические системы, которые эксплуатируются или загрязнены антропогенными актинидами должны быть исследованы для понимания поведения радионуклидов в окружающей среде, оценки воздействия и потенциальной дезактивации. Для анализа природных объектов разработано большое количество аналитических методов. После пробоотбора для идентификации и количественного определения изотопов существует большое количество методов выделения, основанных на осаждении, возгонке, ионном обмене, хроматографии и экстракции [10], [12].

Химическое поведение актинидов в окружающей среде чрезвычайно сложно предсказать вследствие большого разнообразия природных соединений и большого количества химических свойств актинидов. Для корректного описания поведения актинидов в объектах окружающей среды необходимо принимать во внимание множество факторов, такие как кислотность среды, гидролитическая устойчивость соединений, наличие комплексообразующих лигандов, склонность к формированию коллоидных систем и др.

Поведение актинидов в окружающей среде обуславливается, в первую очередь, их степенью окисления. Некоторые актиниды (Np, Pu, U) вступают в окислительно-восстановительные процессы с изменением степени окисления даже в очень мягких условиях.

В зависимости от фазы актиниды могут присутствовать в различных состояниях и формах. Например, в водной фазе среды радионуклиды могут быть представлены в ионных,

взвешенных, коллоидных и псевдоколлоидных формах. В твердых образцах актиниды присутствуют либо в составе твердых растворов, либо в виде фаз, неоднородно диспергированных в фазах матрицы [12].

Вода является доминирующей транспортной средой для элементов в окружающей среде. Для большинства водных объектов характерны значения рН от 3 до 9 и широкий диапазон значений окислительно-восстановительного потенциала, от -300 до +700 мВ. В океанах и подземных водах для актинидов наиболее характерны следующие степени окисления: Am(III), Cm(III), Th(IV), Pu(IV), Np(V), U(VI) [12]. В анаэробных условиях, а также в водах, богатых органическим веществом, характерны более низкие степени окисления: U(IV), Np(IV), Pu(III). В свою очередь, аэробные условия и сильносоленые воды стабилизируют более высокие степени окисления: Am(V), Pu(VI). Помимо этого, на степень окисления актинидов могут оказывать влияние микроорганизмы, встречающиеся в приповерхностных слоях водоёмов. Многовалентные актиниды могут быть восстановлены до низших степеней окисления в ходе микробиологических процессов в биогеохимических зонах. В ходе процесса радиолиза могут образовываться высокоактивные радикалы  $H\cdot$ ,  $OH\cdot$ , а также пероксид  $H_2O_2$ , которые могут выступать как окислители и так же оказывать влияние на степень окисления актинидов.

Форма нахождения актинидов зависит как от кислотности среды, так и от окислительно-восстановительного потенциала. Наибольшее разнообразие форм среди актинидов характерно для плутония (Рисунок 1). На диаграмме Пурбе плутония существуют тройные точки, где соединения в трёх степенях окисления находятся в равновесии. Pu(III) образуется в природных водах только при очень низких окислительно-восстановительных потенциалах (ниже 300 мВ при рН 5 и ниже 0 мВ при рН 7), а форма Pu(VI) стабильна в окислительных условиях. При значении рН, близком к нейтральному, незначительные изменения окислительно-восстановительного потенциала оказывают значительное влияние на степень окисления плутония и определяют относительные концентрации менее растворимого Pu(IV) и гораздо более растворимой и подвижной фракции Pu(V) [13].

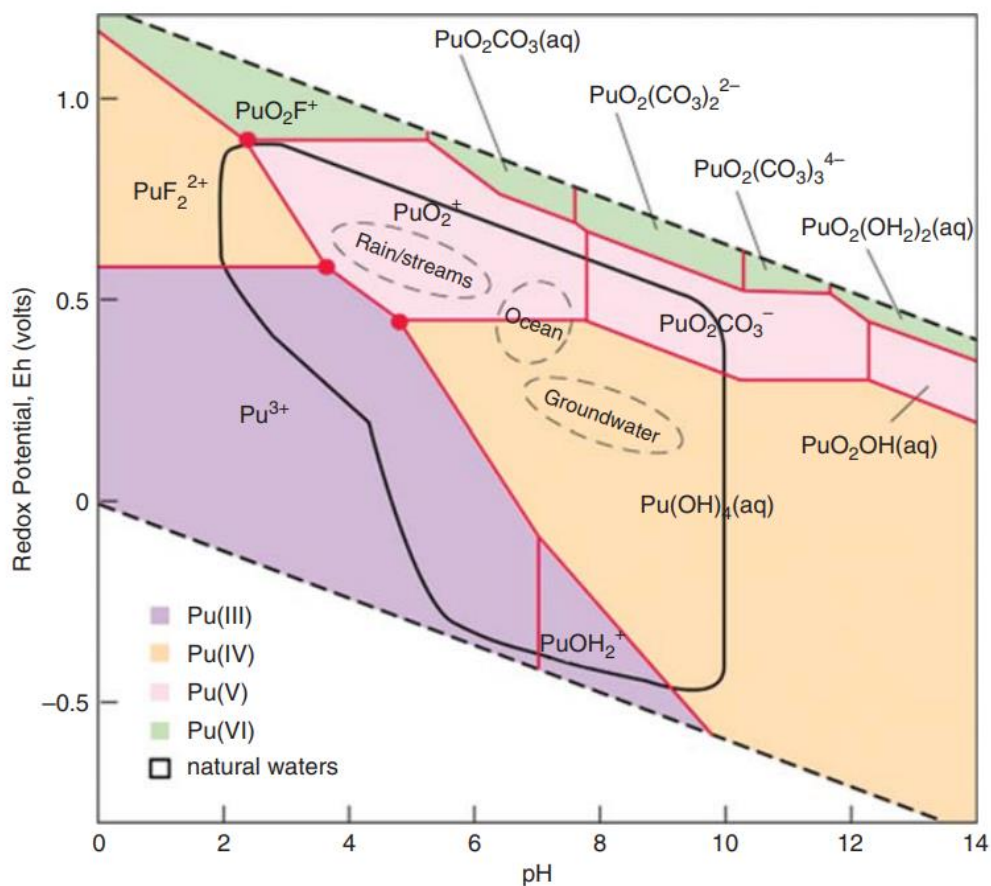


Рисунок 1. Диаграмма Пурбе плутония в присутствии гидроксид- и карбонат-ионов. Чёрной линией выделена область условий, характерных для водных объектов окружающей среды [13]

Из-за различий в окислительно-восстановительных потенциалах каждый актинид демонстрирует различный набор степеней окисления при данных условиях окружающей среды. В отличие от плутония, U(III) нестабилен в большинстве условий и легко окисляется до U(IV), в то время как U(V) легко диспропорционирует до U(IV) и U(VI). Np(III) и Np(VI) находятся на границе области стабильности в воде и могут существовать только в условиях сильного восстановления или окисления соответственно (Рисунок 2) [13]. Для америция и кюрия в большинстве условий характерна степень окисления III. Восстановление высоковалентных актинидов до форм  $An^{3+}$  и  $An^{4+}$  приводит к снижению растворимости и повышенной склонности к сорбции на минеральных поверхностях.

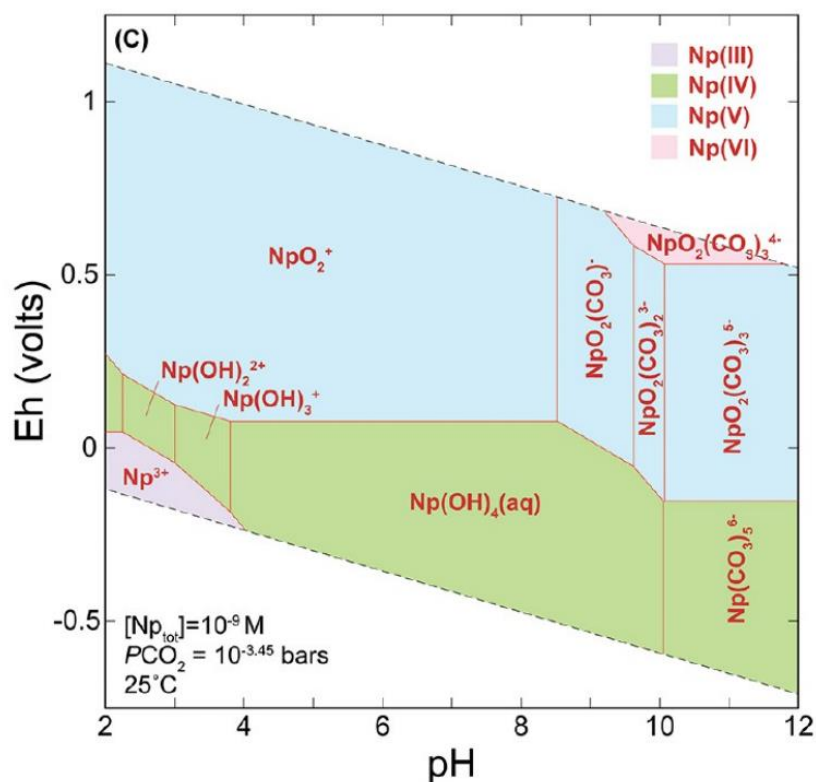


Рисунок 2. Диаграмма Пурбе непутия в присутствии гидроксид- и карбонат-ионов [13]

Актиниды в низших степенях окисления образуют в водных растворах ионы  $\text{An}^{3+}$  и  $\text{An}^{4+}$ . Высокозаряженные катионы актинидов в степенях окисления V и VI нестабильны и мгновенно гидролизуются с образованием ионов  $\text{AnO}_2^{2+}$  и  $\text{AnO}_2^+$  соответственно. Показано, что склонность к гидролизу уменьшается в ряду:  $\text{An}^{4+} > \text{An}^{3+} > \text{AnO}_2^{2+} > \text{AnO}_2^+$ . В нейтральных условиях все формы, кроме  $\text{AnO}_2^+$ , подвергаются гидролизу. Стабильность карбонатных комплексов 1:1 уменьшается в ряду:  $\text{An}^{4+} > \text{AnO}_2^{2+} > \text{An}^{3+} > \text{AnO}_2^+$ . Аналогичная зависимость наблюдается и для устойчивости гуминовых комплексов актинидов, что объясняется тем, что карбоксильные группы являются основными функциональными группами гуминовых кислот [14].

Растворимость актинида зависит от двух параметров: устойчивости твёрдой фазы, содержащей актинид, и устойчивости комплексных соединений в растворе. Так, например, окисленный уран в степени окисления U(VI) обладает высокой растворимостью за счёт образования ионов  $\text{UO}_2^{2+}$ , в то время как растворимость урана в степени окисления U(IV) контролируется малорастворимым оксидом  $\text{UO}_2$ . Комплексы в растворе могут быть стабилизированы органическими и неорганическими ионами. Наиболее важными комплексообразующими лигандами для актинидов являются гидроксид- и карбонат-ионы как наиболее часто встречающиеся в окружающей среде. В присутствии карбонат-ионов уранил-ион образует нейтральные, бинарные анионные или полиядерные соединения,

которые могут оказывать существенное влияние на сорбцию урана на минеральных поверхностях.

Склонность актинидов к образованию комплексных соединений с неорганическими лигандами уменьшается следующим образом:  $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- \gg \text{ClO}_4^-$  и  $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$  [15]. Ион  $\text{PuO}_2^+$  не склонен образовывать прочные комплексы с неорганическими лигандами в диапазоне рН от низких до нейтральных, в то время как  $\text{PuO}_2^{2+}$  образует комплексы с хлорид- и нитрат-ионами. Помимо этого, плутоний может образовывать моно- и полиядерные комплексы с различными органическими лигандами, такими как ацетат, оксалат и др.

Степень окисления актинида влияет так же и на его сорбционное поведение. Было показано, что в ряду  $\text{An}^{4+}:\text{An}^{3+}:\text{AnO}_2^{2+}:\text{AnO}^{2+}$  коэффициенты распределения между раствором и твёрдой фазой соотносятся следующим образом: 500:50:5:1 [16]. Наиболее важными природными сорбентами для актинидов являются глины, гидроксиды железа и карбонаты.

Различные формы актинидов сорбируются в отложениях с помощью различных механизмов. Свободные ионы (аквакомплексы) преимущественно сорбируются путем ионного обмена. Однако свободные ионы актинидов присутствуют только при относительно высокой кислотности, при которой ионы  $\text{H}^+$  сильно конкурируют с другими ионами в реакциях ионного обмена. Как следствие, ионный обмен имеет второстепенное значение для сорбции актинидов. При повышении рН увеличивается количество актинидов в степенях окисления +3 и +4, которые присутствуют в виде гидроксокомплексов. Гидроксокомплексы, в свою очередь, взаимодействуют с гидроксильными группами на поверхности твёрдых веществ (например,  $-\text{SiOH}$ ). Гидролитический механизм сорбции характерен для диапазона кислотности, в котором преобладают гидроксокомплексы с низкой молекулярной массой. Взаимодействие других комплексов актинидов с осадками, как правило, слабее, чем у гидроксокомплексов. Комплексы с гуминовыми кислотами образуются преимущественно за счёт физической сорбции, однако возможно образование стабилизирующих карбонатных «мостиков» [14].

## 2.2 Методы детектирования актинидов

### 2.2.1 Выделение и разделение актинидов из природных проб

Большинство актинидов являются альфа-излучающими радионуклидами. Их измерения особенно трудно проводить из-за малопроникающей природы их излучения ( $\alpha$ - и рентгеновское излучение) [1]. Прямое альфа-обнаружение затруднено, поэтому основной проблематикой детектирования альфа-частиц является их маленький пробег, в следствие чего основной задачей при определении актинидов является пробоподготовка и последующее выделение определяемого радионуклида. Природные образцы представляют собой различные матрицы сложного состава с органическими и неорганическими составляющими. Работа с природными образцами является сложной на этапе пробоподготовки.

Пробоотбор, предварительная обработка, транспортировка и анализ – на любом из этих этапов могут происходить загрязнения и потери материала, поэтому необходимо применение изотопных меток для оценки радиохимического выхода [17].

Для разделения и выделения актинидов из образцов окружающей среды необходима пробоподготовка. Для водных проб пробоподготовка проводится путем фильтрации образца или центрифугирования для отделения взвешенных и коллоидных частиц [18], [19]. На стадии пробоподготовки обычно проводят процедуры озоления образцов – для сжигания органического вещества пробы и концентрирования активности в маленьком объеме образца, а также кислотного или микроволнового вскрытия, или полного растворения [20]–[22]. Разделение и выделение радионуклидов из различных матриц проводят следующими методами: жидкостно-жидкостная экстракция, экстракционная хроматография или использование ионообменных смол, а также осаждение или соосаждение (см. п.1). Последующее детектирование проводят с использованием альфа-спектрометра [22]–[25], жидкостно-сцинтилляционного счета [21] или масс-спектрометрии [26]–[30].

Одним из первых методов разделения актинидов было соосаждение. Главным недостатком является малая избирательность и необходимость добавления носителя, который в дальнейшем необходимо отделять. Основываясь на различном поведении актинидов в соответствующих степенях окисления в растворе можно с высоким коэффициентом очистки разделить актиниды методом осаждения. Наиболее часто используемыми носителями для соосаждения актинидов и удаления исходной матрицы во время химического отделения от воды, почвы, отложений и биологических образцов

являются фториды, такие как  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  [30]–[35], гидроксиды железа (II) и железа (III) [36]–[40], фосфаты –  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [30], [32], [35], [41], оксалаты –  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  [42], [43].

Широкое применение получили ионообменные методы. Ионообменные смолы часто используются для разделения и концентрирования радионуклидов из проб окружающей среды из-за их низкой стоимости и широкого диапазона применения. При таком подходе актиниды концентрируют на катионитах или анионитах и в последствии разделяют с использованием разных комплексообразующих веществ при элюировании. Наибольшее значение при разделении актинидов получили анионообменные методы в солянокислых и азотнокислых растворах. Проведено большое количество исследований и получены зависимости поведения актинидов при элюировании различными кислотами для разделения актинидов из водных сред с использованием ионообменных смол [44]–[47]. Среди наиболее часто используемых катионообменников имеются сильноокислые сульфированные смолы, содержащие  $\text{SO}_3^{2-}$ -группы, и менее кислые фосфорилированные и карбоксилированные смолы [48].

Наиболее изученным методом разделения актинидов является жидкостно-жидкостная экстракция. Основным процессом в переработке отработавшего ядерного топлива является пурекс процесс, где ключевым является селективная экстракция урана и плутония из азотнокислого раствора растворителем, содержащим трибутилфосфат (ТБФ). При изучении экстракции оцениваются, в первую очередь, коэффициенты распределения и устойчивость ионных форм. Изучаемыми экстрагентами для определения актинидов являются органические соединения, например, дибензилметан, трибутилфосфат (ТБФ), метилизобутилкетон (МИБК), бис-2-этилгексилфосфорная кислота (НДЕНР), дибутил-N,N-диэтилкарбамилфосфонат (DDCP), теноил-три-фторацетон (ТТА), ти-н-октиламин (ТНОА), фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон (РМВР) и триоктилфосфин оксид (ТОФО) в смеси с оксидом карбамоилметилфосфина (СМРО) [49]–[51].

Самым современным и удобным методом разделения актинидов, в особенности применяемым для анализа проб окружающей среды, является экстракционная хроматография (ЭХ) [36], [49], [52]. Этот метод является комплексом селективности жидкостно-жидкостной экстракции и простоты колоночной хроматографии. Жидкие экстрагенты являются закрепленной фазой, растворы азотной или соляной кислот являются подвижной фазой. Иногда в качестве комплексообразователей применяются добавки щавелевой или плавиковой кислоты для повышения селективности [53]. Явные преимущества ЭХ заключаются в коммерчески доступных ионообменных смолах от

Eichrom Co. и Triskem SAS и методах выделения и определения актинидов с их использованием; уже определенных коэффициентов распределения для этих сорбентов; высокая эффективность разделения, а также минимизация радиоактивных отходов при проведении анализов. Этот метод среди других является минимальным по времени, затраченном на анализ при одновременном выделении различных актинидов.

В работе использовались картриджи, содержащие смолы для разделения актинидов: TRU и TEVA (разработаны TrisKem International) [54], [55]. Ученые адаптируют стандартные методики, представленные компанией Triskem, или разрабатывают свои, основываясь на физико-химических свойствах смол [56]–[59]. Частью работы также является адаптация стандартной методики для работы с любыми исходными матрицами, представленными образцами окружающей среды.

Основным методом определения  $\alpha$ -излучающих радионуклидов является  $\alpha$ -спектрометрия с применением полупроводниковых детекторов. Также возможно проводить измерения с использованием жидкостно-сцинтилляционного счета, но несмотря на высокую эффективность регистрации (около 100%), разрешение  $\alpha$ -пиков в ЖС спектрометрии не превышает 300–600 кэВ.

Одним из самых главных и трудоемких этапов является приготовление образца. Существует три распространенных способа: выпаривание из растворителя на подложку, электролитическое осаждение и соосаждение с фторидами редкоземельных элементов (РЗЭ). Выпаривание не применяют при определении малых радиоактивностей, так как возможно неоднородное распределение вещества на подложке и осаждение примесей, вследствие чего ухудшается разрешение пиков. Для определения актинидов часто используют электролитическое осаждение на катоде, который представляет собой пластину из нержавеющей стали, никеля или другого металла. Соосаждение с микроколичествами РЗЭ в виде фторидов церия или лантана на сегодняшний день является одним из самых экспрессных и эффективных методов [60].

### **2.2.2 Способы регистрации актинидов**

Основным способом детектирования актинидов является альфа-спектрометрия. Для определения радиоактивности используют два основных подхода: интегрирование по областям и метод анализа формы  $\alpha$ -пика [61], [62].

Некоторые радионуклиды, например,  $^{241}\text{Am}$  возможно определить с использованием гамма-спектрометрии без предварительной длительной пробоподготовки и



радиохимического выделения. Регистрируется мягкое гамма-излучение с энергией 59,54 кэВ [63]–[65].

Нахождение актинидов в объектах окружающей среды измеряется малыми количествами (единицы Бк/кг почвы или Бк/л воды) ввиду чего альфа-спектрометрия не всегда может быть чувствительным методом. На данный момент самым распространенным методом определения актинидов в природных образцах является масс-спектрометрия [66]–[70]. Предел обнаружения для метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) для урана, например, варьируется от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  Бк/кг при пробе воды в 50 мл [66].

В работе [67] на примере стандартов МАГАТЭ проведено сравнение спектрометрических методов детектирования актинидов в природных пробах: альфа-спектрометрия, жидкостная сцинтилляционная альфа-спектрометрия (метод Photon Electron Rejecting Liquid Alpha Spectroscopy – PERALS), а также ICP-MS. Результаты для изотопов плутония ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ) и  $^{241}\text{Am}$ , полученные исследованными методами хорошо согласуются. Альфа-спектрометрия обладает хорошим энергетическим разрешением и приемлемой чувствительностью для нуклидов с периодом полураспада менее 500 лет. Однако образцы с низкой активностью требуют длительного времени счета, хорошего отделения радионуклидов от компонентов матрицы, а разделение  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$  невозможно. Применение сцинтилляторов в PERALS упрощает подготовку проб, но требует более селективной химии для отделения актинидов друг от друга. Он на порядок более чувствителен, чем альфа-спектрометрия, но необходимо применение дополнительных методов расшифровки спектров из-за худшего энергетического разрешения (250–300 кэВ). ICP-MS зарекомендовал себя как высокочувствительный метод определения радионуклидов с периодом полураспада более 500 лет, а также как мощный инструмент для оценки соотношения изотопов, который является наиболее часто используемым методом для изучения актинидов в окружающей среде [67].

Одним из самых современных и чувствительных спектрометрических методов на сегодняшний день является ускорительная масс-спектрометрия (AMS). Ускорительная масс-спектрометрия сочетает в себе высокую чувствительность масс-спектрометрических методов с высоким уровнем распознавания молекулярных помех.

Использование метода ускорительной масс-спектрометрии позволяет измерять ультранизкие концентрации актинидов, а также определять соотношения изотопов, которые невозможно определить методом альфа-спектрометрии, такие как  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  и  $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ . Известно, что эти соотношения играют важную роль, например, в

определении источника загрязнения и отслеживании миграции загрязнённых осадков и воды. В частности, ускорительная масс-спектрометрия использовалась для определения концентраций активности плутония и соотношения изотопов  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  в донных отложениях Карского моря и местах захоронения радиоактивных отходов на Новой Земле, а также в устьях рек Обь и Енисей. Измеренная активность  $^{239,240}\text{Pu}$  варьировалась от 0,06 до 9,8 Бк/кг сухого веса, соотношение атомов  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  варьировалось от 0,13 до 0,28, а отношение активности  $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$  в Карском море - от 0,02 до 0,6 [71].

Методом ускорительной масс-спектрометрии определяли содержание нептуния Np-237 вблизи Sellafield, Великобритания. Нептуний-237 является одним из самых долгоживущих трансурановых элементов (период полураспада –  $2,14 \cdot 10^6$  лет) и, как следствие, обладает низкой удельной активностью. Было показано, что чувствительность метода составляет порядка  $10^5$  атомов, а удельная активность Np-237 вблизи Sellafield - 10-100 Бк/м<sup>2</sup> [37].

Одним из качественных методов определения радиоактивности является автордиография. Используя этот метод, можно увидеть распределение радиоактивных частиц на поверхности образца. Это хороший неразрушающий способ анализа для природных образцов. Недостатком этого метода является очень сложный процесс количественной оценки активности.

С помощью автордиографии [72] в модельных экспериментах исследовали сорбцию актинидов на гранитах и влияние на нее трещин в материале. В автордиографических экспериментах диапазон Eh и pH был подобран так, что Am должен быть трехвалентным; Np должен быть пятивалентным, но возможно восстановление Fe (II)-содержащими минералами; U должен быть шестивалентным и Pu должен быть четырехвалентным, но также возможно восстановление из шестивалентного состояния с помощью минералов, содержащих Fe (II). Все степени окисления соответствуют наиболее растворенным и подвижным формам актинидов. Чтобы удовлетворить всем этим условиям, области Eh и pH, в которых проводились эти эксперименты были близки к анодическим и восстановительно-окислительные потенциалы были в диапазоне от нуля до примерно -0,1 В (моделирование условий на глубине гранитных рудников). При таких отрицательных значениях потенциала  $\text{UO}_2^{2+}$  восстанавливается до формы  $\text{UO}_2$ , который является менее подвижной формы. В результате таких автордиографических исследований получено, что эффекты границ зерен и трещин не имеют достаточного значения для заметного изменения сорбции [72].

При исследовании распределения продуктов деления и актинидов, выпавших после Чернобыльской аварии, в почвенном профиле Брянской области была проведена автордиография. Исследования показали, что активность в основном присутствует в форме частиц. Кроме того, установлено, что пятна, содержащие  $\alpha$ - или  $\beta$ -активность, происходили от разных частиц. Сравнение  $\alpha$ -автордиографии с общей активностью  $Pu$  и  $Am$  показало, что 92%  $\alpha$ -активности присутствовали в виде четко определяемых  $\alpha$ -частиц [73].

Для визуализации пространственного распределения актинидов в почве был разработан метод определения с помощью автордиографии в полевых условиях [74]. В работе продемонстрировали, как простой метод  $\alpha$ -автордиографии может быть использован в полевых условиях, чтобы улучшить понимание транспорта актинидов, определить пространственное распределение актинидов в почвах и помочь идентифицировать морфологию ассоциации актинидов с компонентами почвы. Экспериментальные данные ясно показывают, что актиниды перемещаются по пустынным почвам. Это наблюдение противоречит предположениям о том, что актиниды относительно неподвижны и остаются в самом верхнем слое почвы [74].

Еще одним неразрушающим методом, который позволяет оценить морфологию и состав поверхности, является микроскопия, а именно - электронная и энергодисперсионная рентгеновская (SEM/EDX). Этот метод широко используется при исследовании природных образцов для определения размера частиц на поверхностях исследуемых образцов, оценки размера трещин или пор и понимания элементного состава.

С использованием этих видов микроскопии в [75] был определен размер частиц и элементный состав твердых частиц на отобранных образцах листьев. Эти данные позволили оценить общий объем различных элементов на отобранных листьях и увеличение количества частиц, основываясь на площади листа. В исследовании [75] оценен потенциал листьев городских деревьев в качестве экономичных пассивных пробоотборников воздуха для мониторинга и определения характеристик загрязнителей твердых частиц в различных городских условиях. Комбинация анализа SEM / EDX вместе с математическими разработками показывает достоинства использования листьев деревьев для получения дополнительной информации о качестве твердых частиц, характеризующихся источником, что невозможно представить с помощью простого анализа среднего размера частиц. Расположение деревьев было определено как ключевой стратегический фактор их использования в качестве поглотителей загрязнителей воздуха в городской среде. Также

этот метод применялся для исследования поверхности листьев, размера и плотности устьиц листа [76].

В радиохимических исследованиях также широко используется SEM/EDX метод. В японском научно-исследовательском институте атомной энергии исследовались методы для определения ультра-следовых количеств урана и плутония и анализа частиц, их содержащих в пробах окружающей среды, чтобы способствовать усилению мер безопасности. SEM-изображения и EDX-спектры были мощными инструментами для оценки морфологии и элементного состава мелких частиц. Например, было определено, что горячая частица из почвы, загрязненной в результате Чернобыльской аварии, состоит из урана [77].

Использование сканирующей электронной микроскопии в ядерных исследованиях также нашло применение в изучении треков. Методы ядерных треков - альфа-треки, бета-авторадиография и треки деления - очень эффективны для обнаружения горячих частиц в пробах окружающей среды и пробах мазков. Первые два образуются самопроизвольно из-за присутствующих в образцах  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучающих радионуклидов. Для треков деления необходимо облучение образца в ядерном реакторе. Эти методы могут быть очень эффективными для выявления горячих точек. Количество треков может быть связано с обогащением урана изотопом 235. Следовательно, горячие точки, вызванные неприродным ураном, можно легко обнаружить, изолировать и дополнительно исследовать с помощью SEM, SIMS или других масс-спектрометрических методов, например, термической ионизационной масс-спектрометрией [78].

### 2.3 Экосистемы водоемов Производственного Объединения «Маяк»

Производственное объединение «Маяк» с 1948 года было первым предприятием в СССР по производству оружейного плутония, находится в Челябинской области. На данный момент является ведущим предприятием ядерно-оружейного комплекса России, выполняя государственный оборонный заказ по производству компонентов ядерного оружия.

Основной экологической проблемой на территории предприятия являются водоемы-хранилища жидких радиоактивных отходов. Около 70 км<sup>2</sup> приходится на Теченский каскад водоемов. На момент основания предприятия отходы сбрасывались непосредственно в реку Теча. Впоследствии, для предотвращения распространения радионуклидов, верховье реки было перекрыто каскадом плотин, в результате чего образовался Теченский каскад водоемов (ТКВ), который использовался также в целях локализации и хранения радионуклидов.

В 50-60х годах двадцатого века установилась система обращения с радиоактивными отходами. Средне- и низкоактивные радиоактивные отходы, которые образуются в ходе работы предприятия, сбрасываются и хранятся с специальных промышленных водоемах, ограниченных от открытой гидрографической сети (Рисунок 3) [79].

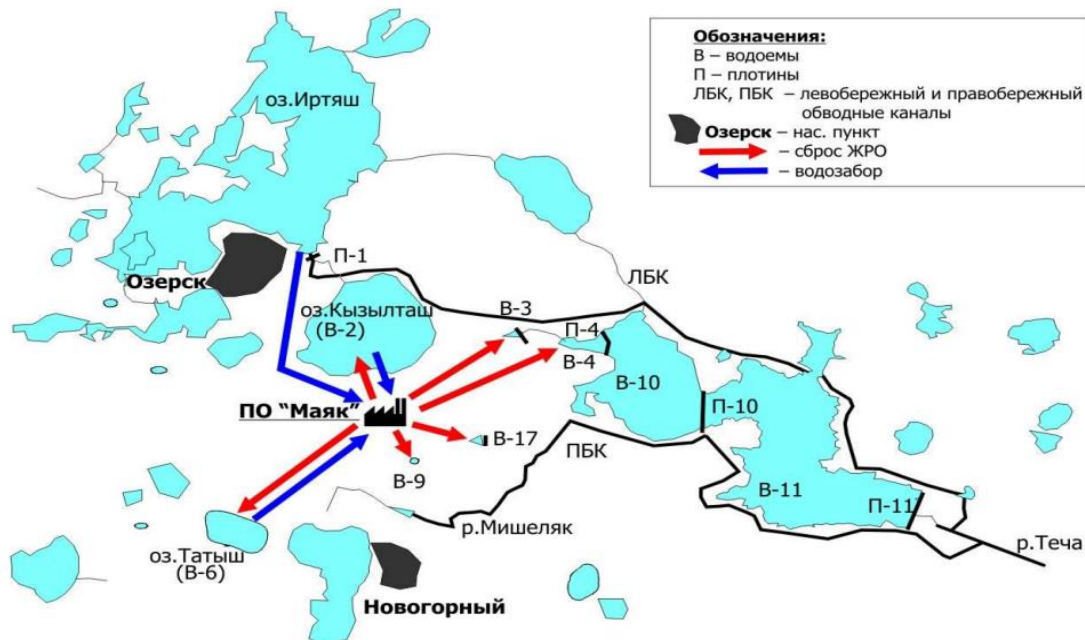


Рисунок 3. Схема сбросов жидких радиоактивных отходов ФГУП "ПО "Маяк" [80]

В работе изучены два пресноводных водоема: В-17 и В-4. Основные отличия двух водоемов (Таблица 1) в размере; водном режиме: водоем 4 является проточным и входит в

систему ТКВ, В-17 – является непроточным; уровнях активностей и рабочем статусе: В-4 используют для хранения и сброса низкоактивных радиоактивных отходов, В-17 находится в статусе вывода из эксплуатации.

Таблица 1. Параметры исследуемых пресноводных водоемов [81]

Параметры	Водоем	
	В-17	В-4
Год образования	1949	1951
Площадь зеркала, км <sup>2</sup>	0,13	1,3
Объем, млн. м <sup>3</sup>	0,36	4
Максимальная глубина, м	6,5	3,5
Средняя глубина, м	2,8	3,1
рН	6,7	9,0
Кислород (мг/л)	–	7,4
Общая жесткость (ммоль/л)	30,86	3,99
СО <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (мг/л)	–	0,76
F <sup>-</sup> (мг/л)	–	0,6
Cl <sup>-</sup> (мг/л)	63,7	42,4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (мг/л)	122	46
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (мг/л)	2529	0,06
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (мг/л)	298	0,02
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (мг/л)	–	1,51
NH <sub>4</sub> <sup>-</sup> (мг/л)	–	0,53
Na <sup>+</sup> (мг/л)	270	53,6
K <sup>+</sup> (мг/л)	4,0	4,8

*Водоем 17 (В-17)* является одним из первых водоемов, который начали использовать для хранения радиоактивных отходов, начало его эксплуатации – 1949 год. С развитием предприятия и, в дальнейшем, систем экологического мониторинга в качестве реабилитационных работ в семидесятых годах прошлого века берега водоема были дополнительно отсыпаны каменной дресвой. По морфометрическим показателям он расположен в естественной низине; естественное дно обладает хорошей фильтрационной способностью. Окружающая местность покрыта березово-сосновым лесом и кустарником [82].

После Кыштымской аварии в 1957 году, в которой произошел взрыв емкости с радиоактивными отходами из-за выхода из строя системы охлаждения, около 50% от суммарной  $\alpha$ - и  $\beta$ -активности попало в охлаждающие воды, которые впоследствии были сброшены в В-17, общая активность составила около 9 млн. Ки. В конце 1960-х годов объемы сбрасываемых отходов резко уменьшились, затем проводились исследования водоема с точки зрения безопасности его использования и реабилитации прилегающих территорий [79]. В начале 70-х годов наиболее загрязненная часть водоема была закрыта. Спустя 30 лет суммарная активность бета-излучающих радионуклидов существенно сократилась за счет распада короткоживущих радионуклидов – примерно в два раза и стала определяться основными дозообразующими радионуклидами  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ . Однако, альфа-активность с 1961 по 2000 годы увеличилась в 20 раз (с 600 Ки до 14000 Ки) [79], так как радиоактивность водоема обусловлена не только сбросом отходов, но и радиоактивным распадом уже хранящихся радионуклидов, а также миграцией радиоактивных веществ с фильтрационным потоком сквозь дно водоема [79].

В 2000 году были проведены комплексные исследования водоема В-17 [83]. В 9 точках водоема были отобраны пробы воды, льда, взвешенного вещества, подвижных илов и донных отложений. Было определено, что радионуклиды достаточно равномерно распределены по всей толще воды и активность составляет 40-70 Бк/л. Для среднего и придонного слоев воды без взвесей значение постоянно, активность пробы без фильтрации больше на порядок. Параметры поверхностного слоя воды и придонного отличаются – с увеличением глубины происходит увеличение значения содержания катионов  $\text{Mg}^{2+}$  (71 → 100 мг/л) и  $\text{Ca}^{2+}$  (56 → 60 мг/л); анионов  $\text{NO}_3^-$  (844 → 892 мг/л) и  $\text{SO}_4^{2-}$  (107 → 116 мг/л). Был оценен коэффициент распределения альфа-излучателей для верхнего слоя донных осадков – более  $2 \cdot 10^6$  л/кг<sub>сух.веса</sub>. Объемная активность радионуклидов во взвешенном веществе, отфильтрованном из воды, составляет  $1 \cdot 10^7$  Бк/л для  $^{241}\text{Am}$ ;  $1,75 \cdot 10^6$  Бк/л для  $^{239,240}\text{Pu}$  [84]. Из исследований 1972 года известно, что плотность донных осадков для

поверхностного слоя 0-5 см составляет 1100 кг/м<sup>3</sup>, для слоя 5-10 см – 1700 кг/м<sup>3</sup>, для нижних слоев – 2200 кг/м<sup>3</sup>.

Основное химическое загрязнение обусловлено катионами натрия (120-200 мг/л) и нитрат-ионами (840-1100 мг/л). Было определено, что основная активность сосредоточена в донных осадках, особенно, в верхнем слое (0-5 см). Содержание альфа-излучателей составляет  $1,0 \cdot 10^8$  Бк/кг. На взвешенных веществах, которые в дальнейшем являются подвижными илами, сорбирована большая доля плутония и америция (около 50%) из воды. На 2000 год суммарная альфа активность водоема составляет 14000 Ки [83].

Подвижные илы – донные осадки, находящиеся на границе водной среды и грунтов дна. Мощность слоя не более 10 см, но по содержанию радионуклидов являются одним из наиболее загрязненных компонентов водоема. Одинаковые значения коэффициентов распределения для подвижных илов и взвешенного вещества в толще воды свидетельствуют о близости состава, а исследования качественного и количественного состава подтвердили этот факт. Определено, что придонные взвеси на 90% состоят из неорганических веществ, поступивших с берегов водоема – частицы кварца, вещества отсыпки (берега водоема обвалованы скальным грунтом), гидратно-шламовые пульпы; 1% составляют органические остатки с сохранившейся структурой (8 видов синезелёных водорослей, 1 вид зеленых водорослей, остатки дафний, органические остатки с берега водоема – кора и пыльца сосны); 9% составляет детрит (органические остатки с разрушенной структурой) [84].

Для пресноводной экосистемы донные осадки являются основным депо для радионуклидов, а именно более 80% активности поглощается ими. Около 18% активности сосредоточено в воде и лишь 1% от всей активности, попадающей в воду, приходится на гидробионты [85]. В процессе самоочищения водоема донные осадки играют главную роль и являются основным компонентом – это характерно как для проточных, так и для непроточных водоемов. Но процесс десорбции радионуклидов делает донные осадки источником вторичного загрязнения [86]. Последние данные об активности водоема 17 (воды и донных осадков) в литературе опубликованы на 2009 год (Таблица 1) [87].

На данный момент водоем В-17 находится на начальном этапе вывода из эксплуатации и консервации [88].

Водоем 4 (В-4) существовал еще до образования предприятия и является действующим для сброса и хранения низкоактивных радиоактивных отходов на



сегодняшний день. Содержание активности в воде и донных осадках для водоема В-4 на начало 2000-х годов составляло 0,6-1,7 кКи и 4,2 кКи, соответственно.

Для предотвращения попадания радионуклидов в открытую гидрографическую систему реки Теча жидкие радиоактивные отходы сначала сбрасывали в проточный водоем-отстойник В-3 (построен в 1951 г.), а затем и в В-4. В 1956 году русло реки Теча было перекрыто плотиной и создан дополнительно водоем 10, таким образом возможное поступление радионуклидов в открытую сеть реки было полностью прекращено и образовался ТКВ.

С двухтысячных годов одним из направлений исследований в водоемах ТКВ является разработка технологий очистки воды, для дальнейшего сброса уже очищенной воды в открытую гидросеть или для использования в водоснабжении предприятия. Таким образом снизится уровень воды в каскаде, так как за последние 30 лет произошло изменение климатических условий, что способствовало повышению водности в регионе [89].

В качестве попытки очистки воды ТКВ был предложен и опробован следующий способ фильтрации: предварительная очистка затем обратный осмос и сорбция. В качестве предварительной очистки использовали последовательную фильтрацию через кварцевый песок и микрофильтр, блока основной очистки – обратный осмос, а блока дополнительной очистки – обратный осмос или сорбционную очистку (ионообменные смолы, фитосорбент). Большую трудность для масштабов производства представляет высокое содержание солей (сульфаты и карбонаты кальция), отложения которых на поверхности мембран приводят к их засорению и снижению производительности, а также выводу их из строя [89].

Опубликованных исследований ТКВ и, в частности, водоема 4 в литературе намного меньше, чем данных по водоему 17. Нет детально исследованного состава донных осадков, морфологии дна водоема, хронологических данных об изменении активности компонентов водоема и форм радионуклидов во времени.

При исследовании водоема 4 Андреев С.С. и др. установили [86] неравномерное распределение радионуклидов по водоему, а также, что изотопы плутония обладают наибольшей способностью к сорбции в донных осадках, чем другие радионуклиды. Были определены удельные активности изотопов плутония, урана и  $^{241}\text{Am}$  для воды и донных осадков водоема В-4 на 2009 г. (Таблица 2) [86], [90].

Таблица 2. Удельная активность радионуклидов в воде и донных осадках водоемов В-4 и В-17 на 2009 год [86], [87], [90]

Радионуклид	A <sub>уд</sub> в воде (Бк/л)		A <sub>уд</sub> в донных осадках (Бк/кг)	
	В-4	В-17	В-4	В-17
<sup>234</sup> U	3.7·10 <sup>-1</sup>	1,9·10 <sup>1</sup>	1.85·10 <sup>1</sup>	9,4·10 <sup>2</sup>
<sup>238</sup> U	2.6·10 <sup>-1</sup>	1,1·10 <sup>1</sup>	1.30·10 <sup>1</sup>	5,7·10 <sup>2</sup>
<sup>238</sup> Pu	2.53·10 <sup>0</sup>	1,7·10 <sup>1</sup>	2.48·10 <sup>5</sup>	5,1·10 <sup>5</sup>
<sup>239,240</sup> Pu	2.08·10 <sup>0</sup>	1,7·10 <sup>1</sup>	2.44·10 <sup>5</sup>	3,4·10 <sup>6</sup>
<sup>241</sup> Pu	5.27·10 <sup>0</sup>	1,7·10 <sup>1</sup>	1.04·10 <sup>5</sup>	3,5·10 <sup>6</sup>
<sup>241</sup> Am	2.94·10 <sup>0</sup>	4,9·10 <sup>1</sup>	3.34·10 <sup>5</sup>	5,8·10 <sup>6</sup>

В 2009 году Е.А. Пряхиным и др. [81] было проведено комплексное изучение экосистем водоемов В-4, В-10, В-11, В-9 и В-17. В результате деятельности ПО "Маяк" загрязнены все компоненты водоемов – вода, донные отложения, пойма, растительность, биота [91]. Для организмов водоемов уровень дозовой нагрузки оказался достаточным для исчезновения групп гидробионтов (частичное сокращение численности и видов или полное исчезновение). Так как донные осадки поглощают более 80% активности, попавшей в водоем, то наибольшая дозовая нагрузка приходится на организмы, ведущий придонный образ жизни – это бентосный зоопланктон и из крупных представителей водоема – это моллюски и бентосные рыбы [92].

В водоеме В-17 макрофиты представлены одиночными островками южного тростника диаметром до 1-2 м. В водоеме В-4 распространение растительности достаточно равномерное. В северо-восточной и северной частях водоема воздушно-водные растения образуют широкую густую полосу. Обнаружены виды рогоза и тростника южного. На юго-западном берегу водоема плотность гелофитов ниже, гидрофиты представлены исключительно роговиком. Дно западной мелководной части водохранилища целиком покрыто редкими зарослями гидрофитов. Около 20% площади водоема покрыто плавучими островами, в основном в северной части. Формирование плавучих островов обусловлено небольшими размерами водоема, постоянным уровнем воды и отсутствием волн [93].

По показателю биомассы фитопланктона в водоеме В-4 в два раза больше, чем в водоемах 10, 11 и 17. Это, возможно, связано с повышением содержания биогенных элементов в воде и небольшими глубинами, а не с радиационным воздействием [81]. По

видовому разнообразию в водоеме 4 был обнаружен 91 вид, доминируют цианобактерии, а в водоеме 17 – всего 23 вида. Таким образом, можно предположить, что существующее техногенное воздействие на водоем В-4 не приводит к снижению видового разнообразия фитопланктона, даже возможно повышение первичной продуктивности. Напротив, техногенное загрязнение нитратами и радионуклидами водоема 17 привело к заметному снижению видового разнообразия фитопланктона, а оставшиеся и адаптированные виды показывает высокое количественное развитие – численность фитопланктона выше в 5-6 раз по сравнению с В-4 [81]. Содержание органического вещества и фосфатов в водоеме 4 выше, чем в водоемах 10 и 11 ТКВ, с чем, вероятно, и связан рост численности и биомассы водорослей [94]. В водоеме 17 фитопланктонные сообщества проявляли признаки экологического регресса – снижено число видов в сравнении с другими водоемами (до 38 видов), до 90% биомассы всех планктонных водорослей составляли цианобактерии [87]. Установлено, что развитие фитопланктонных и бактериопланктонных сообществ (по численности и биомассе) для водоемов ТКВ характерно для стоячих водоёмов с выраженными процессами эвтрофирования [81].

Зоопланктон водоема 4 представлен в основном коловратками (*Rotifera*), ветвистоусыми (*Cladocera*) и веслоногими (*Copepoda*) ракообразными. В водоеме 17 были обнаружены исключительно коловратки, также были обнаружены личинки хирономид *Cricotopus (Isocladus) sylvestris*. Была выявлена закономерность, что с повышением уровня радиоактивного и химического загрязнения водоема увеличивается доля коловраток в составе зоопланктона, а с увеличением доли коловраток снижается биомасса зоопланктона. Для водоема 17 вплоть до полного исчезновения других групп зоопланктона. Число видов зоопланктона для водоема 4 около 20, преобладающими видами являются *Filinia longiseta* и науплии копепод, большой вклад в биомассу также вносят ветвистоусые *Bosmina longirostris*. Для В-17 было определено всего четыре вида зоопланктона, преобладающими были два вида коловраток *Brachionus calyciflorus* и *Hexarthra fennica* [81].

Зообентос в водоеме 4 представлен характерными для стоячих водоемов группами беспозвоночных: круглые черви (*Nematoda*), малощетинковые черви (*Oligochaeta*), двустворчатые (*Bivalvia*) и брюхоногие (*Gastropoda*) моллюски, а также личинки комаров-хирономид (*Chironomidae*). Главным образом представителями зообентоса являются личинки *Chironomidae* и черви *Oligochaeta* – их распределение по водоему неравномерное, плотность и биомасса небольшие. Мелкие двустворчатые моллюски практически отсутствуют в водоеме, однако наблюдается заметное распространение крупных двустворчатых моллюсков-беззубок (*Anodonta*). У тех видов мелких моллюсков, которых

весь цикл размножения проходит на дне наблюдается снижение численности в других водоемах ТКВ и полностью исчезают в В-4, а присутствие крупных двустворчатых моллюсков беззубок во всех водоемах ТКВ может объясняться, что личиночная стадия глосидии происходит в водной толще путем паразитирования на рыбах [81]. Существуют данные, что взрослые моллюски являются радиоустойчивыми организмами [95].

Зообентос в В-17 представлен только личинками комаров-хируномид. Количественные характеристики сопоставимы с другими водоемами – более 3 тыс. экз./м<sup>2</sup>, однако их биомасса незначительна. Обнаружено пять видов хируномид: подсемейства Tanypodinae, Chironominae и Orthocladinae. Основную биомассу составили крупные таниподины *Psectrotanypus sibiricus*. По численности доминируют мелкие танитарзины *Tanytarsus*. Моллюсков в водоеме не обнаружено. Группой ученых [92], изучающих экосистемы ПО «Маяк» было установлено, что содержание радионуклидов в иле, превышающее  $7,4 \cdot 10^8$  Бк/кг, смертельно для всех зообентосных животных. При содержании  $\beta$ -излучающих радионуклидов менее  $1,9 \cdot 10^7$  Бк/кг сырого веса происходит восстановление нормальной придонной жизни водоема, за исключением моллюсков, которые выживают, если концентрации намного ниже [92].

Было определено, что в В-17 полностью отсутствует ихтиофауна. В водоеме 4 встречались особи плотвы (*Rutilus rutilus* Pall.), окуня (*Perca fluviatilis* L.), щуки (*Esox lucius* L.) и, сильно реже, карася серебряного (*Carassius carassius* L.) [81]. В 1965-1973 годах на водохранилищах ТКВ были проведены полевые исследования по оценке биологического воздействия хронического радиационного воздействия на пресноводных рыб. При активностях  $^{90}\text{Sr}$   $1 \cdot 10^4$  Бк/л и  $^{137}\text{Cs}$   $6 \cdot 10^2$  Бк/л показано отсутствие изменений параметров роста у рыб; однако у окуня и щуки зарегистрировано снижение плодовитости взрослых особей и увеличение количества аномалий в потомстве [93].

Для оценки влияния техногенного загрязнения на фауну водоемов были рассчитаны мощности поглощенной дозы (Таблица 3), исходя из основных дозообразующих радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . Годовая поглощенная доза для плотвы водоёма В-4 составила 7,1 Гр. Полученные результаты значений мощности поглощенной дозы позволяют сделать вывод, что радиационное воздействие до уровней 790 мкГр/ч (7,1 Гр/год) не приводит к угнетению жизнедеятельности рыб [81].

Было проведено сравнение размера и массы тела одновозрастных особей плотвы для оценки состояния популяций рыб. Определено, что для водоема 4 этот показатель максимальный среди других водоемов ТКВ (10, 11). Для водоема 4 установлено, что

содержание  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в зоопланктоне и в рыбе сопоставимо и близко по значениям. Для водоема 17 содержание этих радионуклидов близко для всех гидробионтов, представленных в водоеме. Важно подчеркнуть близкие по значению активности  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в зоопланктоне двух водоемов (В-4 и В-17) при разнице содержания их в водоеме на два порядка [81].

Таблица 3. Значения мощности поглощенной дозы для гидробионтов исследуемых водоемов, мкГр/ч [81]

Водоем	Фитопланктон	Зоопланктон	Зообентос	Рыбы (плотва)
В-17	$7,1 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^4$	-
В-4	$4,6 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^2$	$5,8 \cdot 10^3$	$7,9 \cdot 10^2$

Поведение радионуклидов в водной экосистеме зависит от разных факторов – их содержания в воде, рассеивания, перемешивания, сорбции и десорбции радионуклидов в донных отложениях, трофности водоёма, видовых особенностей гидробионтов. Влияние каждого из этих процессов для отдельного водоема различно и, как следствие, формирование дозовой нагрузки на фауну также различно для разных водоемов [81].

Таким образом, обобщая все комплексное исследование группы ученых [81] установлено, что для водоема В-4 при суммарной  $\beta$ -активности воды  $1,0 \cdot 10^4$  Бк/л и донных осадков  $1,8 \cdot 10^7$  Бк/кг, а также значений поглощенной дозы для гидробионтов в диапазоне  $1,6 \cdot 10^2 - 5,8 \cdot 10^3$  мкГр/ч показатели развития фитопланктона и ихтиофауны не отличались от других водоемов ТКВ, кроме фактов, что в зоопланктонном сообществе регистрировалось значительное снижение численности ветвистых и веслоногих ракообразных, а в сообществе зообентоса наблюдалось отсутствие мелких моллюсков. В водоеме В-17 при суммарной  $\beta$ -активности воды  $1,8 \cdot 10^6$  Бк/л и донных осадков  $7,8 \cdot 10^7$  Бк/кг, а также значений поглощенной дозы для гидробионтов в диапазоне  $1,3 \cdot 10^3 - 7,1 \cdot 10^4$  мкГр/ч установлено полное отсутствие ихтиофауны, снижение видового разнообразия фитопланктона, зоопланктона и зообентоса. Так как вместе с радиоактивным загрязнением в исследуемых водоемах существует явное химическое загрязнение (для В-4 – фосфатами и органическими веществами, для В-17 – нитратами), то до конца неясен вклад химического загрязнения в установленные эффекты деградации и изменения фауны водоемов [81].

Проведя комплексный анализ литературных данных исследований экосистем водоемов В-4 и В-17 ПО «Маяк», в том числе определение активностей гидробионтов, можно сделать вывод, что в работах были определены удельные активности отдельно

только для цезия-137 и стронция-90, мощность поглощенной дозы рассчитана также только с учетом этих основных дозообразующих радионуклидов [81], [96]. Данные по  $\beta$ -содержащим радионуклидам даны суммарно. Изотопный состав актинидов в гидробионтах и их распределение по трофическим цепям, а также по органам крупных представителей фауны водоемов не представлены. Значения радиоактивности донных осадков водоемов в последних опубликованных трудах представлены в среднем по водоему и не показывают пространственного распределения, также последние опубликованные данные по водоемам датируются 2011 годом. Такая информация необходима для понимания процессов, происходящих в водоемах, а также определения путей миграции, в частности,  $\alpha$ -излучающих радионуклидов.

## 2.4 Физико-химические и формы нахождения актинидов в различных компонентах экосистем

Транспортные свойства и биодоступность актинидов связаны с их физико-химическими свойствами (формами нахождения в объектах окружающей среды). Радионуклиды, попадающие в окружающую среду, могут присутствовать в различных физико-химических формах, от простых ионов, молекул и комплексов до полимеров, коллоидов, частиц и фрагментов [97]. Более конкретно, возможны следующие физико-химические формы нахождения радионуклидов в водной системе: ионы, продукты гидролиза, моно- и многонуклеарные формы, коллоиды, псевдоколлоиды и частицы. Механизмы мобилизации этих форм определяются тремя основными понятиями – десорбция, растворение и дисперсия [98]. Модели оценки зависят от источника (физико-химических форм), подвижности и биодоступности исследуемых радионуклидов [98].

Такая информация о химии элементов в следовых количествах в окружающей среде как, физико-химические формы радионуклидов, необходима для понимания мобильности и биодоступности и должна основываться на экспериментальных данных из природных систем. При отсутствии необходимого детектирующего оборудования требуется использование методов фракционирования, аналогичных определению микроэлементов. Распределение радионуклидов будет существенно зависеть от макрохимических условий (pH, Eh, ионная сила, температура), а также от качества и количества взаимодействующих компонентов (например, гуминовых веществ, Fe, Al, Mn ) [99].

Коллоидные формы радионуклидов (1-10 нм) могут образовываться в водных системах. Псевдоколлоиды образуются при взаимодействии радионуклидов с

поверхностями природного коллоидного материала (диаметр 1–450 нм) и являются важными транспортными агентами для микроэлементов и радионуклидов в природных водных системах, например, почва – вода, грунтовые воды, сточные воды и речная вода[99].

Воздействие радиоактивного загрязнения и возможные риски оцениваются исходя из плотности загрязнения исследуемым радионуклидом ( $\text{Бк}/\text{м}^2$ ), расчета коэффициента распределения  $K_d$  ( $\text{Бк}/\text{кг}$  в донных осадках на  $\text{Бк}/\text{л}$  воды), который указывает на перенос радионуклида в донный осадок, расчет коэффициентов передачи  $T_c$  ( $\text{Бк}/\text{кг}$  растительности или продукта питания на  $\text{Бк}/\text{м}^2$  донного осадка), а также коэффициент концентрации CR ( $\text{Бк}/\text{кг}$  ткани на  $\text{Бк}/\text{л}$  воды для рыбы), оценивающий биологическое поглощение и накопление. Таким образом, измерения радиоактивности окружающей среды и связанные с ними оценки зачастую предполагают, что радионуклиды в матрицах проб однородно распределены как атомные, молекулярные или ионные частицы [97].

Определение *физико-химических* (простые ионы, молекулы, комплексы, полимеры, коллоиды, частицы и т. д.) и *форм нахождения* (характеристика распределения актинидов между различными геохимическими фракциями) радионуклидов, а также их распределения в органах необходимы для оценки поведения любого соединения в биологических средах, понимания механизмов его поглощения и транспортировки в живых организмах, биодоступности и токсичности. Описание по структуре, аффинности и конструкции потенциальных специфических хелатирующих агентов, синтезированных и используемых для устранения включенного радионуклида (Рисунок 4) вносит значительный вклад в исследования по дальнейшей дезактивации загрязненной местности. Существуют два разных подхода для определения видообразования радионуклидов в биологических системах, а именно компьютерное моделирование на основе использования экспериментальных термодинамических данных и экспериментального определения с соответствующими аналитическими инструментами [100].

Радионуклиды могут выделяться в окружающую среду в виде стабильных комплексов или, что характерно для поливалентных радионуклидов (актинидов – U, Np, Pu, Am), могут образовывать комплексы с встречающимися в природе органическими лигандами [101]. В грунтовых водах, неорганические комплексы, например, карбонатные или смешанные гидроксо-карбонатные комплексы, играют важную роль в переносе актинидов [102].

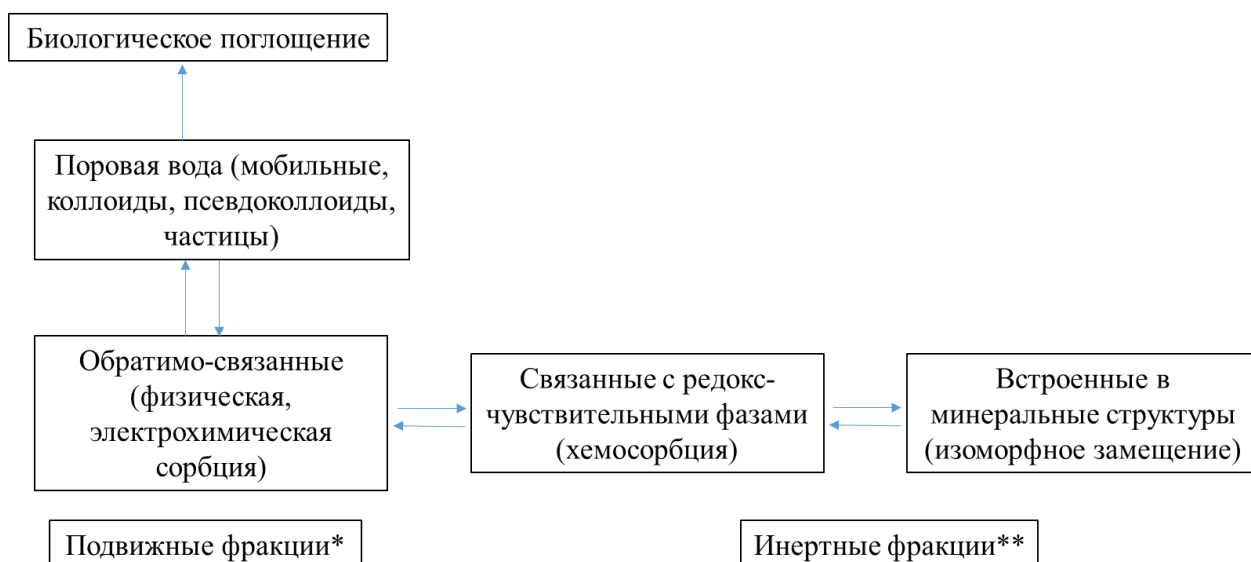


Рисунок 4. Распределение видов радионуклидов в системах почва (донный осадок) – вода [99]. \*Ионы или комплексы, растворимые в воде и виды, обратимо связанные с твердыми поверхностями; \*\*радиоактивные коллоиды, псевдоколлоиды и частицы, осевшие в почвах или отложениях, а также радионуклиды, необратимо связанные с минеральными решетками или включенные в них.

Для определения форм нахождения радионуклидов используют наиболее распространенный метод последовательного выщелачивания. Такие эксперименты проводят для изучения обратимых или необратимых взаимодействий радионуклидов с твердыми фазами, реагенты подбираются для установления различий механизмов связывания. Результаты дают подробную информацию о формах нахождения радионуклидов, их биологической и физико-химической доступности и мобилизации. Извлечение актинидов из твердых частиц или образцов породы проводят, применяя метод последовательного выщелачивания с реагентами, становящимися все более агрессивными [103], [104]. Один из наиболее широко применяемых методов, который был разработан для определения тяжелых металлов в почвах, был предложен более 30 лет назад Tessier [103]. Он разбил элементы на пять функционально определенных геохимических фракций, которые включают: обменную, карбонатную (кислото-растворимую), железо-марганцевые оксиды (восстанавливаемую), связанную с органическими веществами (окисляемую) и нерастворимую. Метод был разработан для определения тяжелых металлов в почвах.

Существует много адаптаций и модификаций метода Tessier [103], при этом основные фракции остаются теми же. В основном последовательное выщелачивание проводилось из различных типов донных осадков и почв. Используемые реагенты схожи по



химическим свойствам, но повышают селективность для извлекаемых металлов [105]–[107]. Результаты последовательного выщелачивания зависят от выщелачивающих реагентов, времени контакта образца и раствора, интенсивности перемешивания, объемного отношения реагента к образцу и особенностей строения исследуемого донного осадка [108].

Плутоний проявляет сложное окислительно-восстановительное поведение в условиях окружающей среды [12]. Взаимодействие плутония с различными минералами железа и марганца, а также с бактериями может вызвать изменение степени окисления плутония, которое значительно влияет на его подвижность [109]–[113]. Распределение плутония при экспериментах по последовательному выщелачиванию сильно зависит от типа (состава) почвы или донного осадка. В различных исследованиях максимальное содержание плутония обнаружено в карбонатной фракции (донные осадки Ирландского моря); во фракции, связанной с органическим веществом (лесные и луговые почвы; донные осадки озер и рек, близлежащих к ПО «Маяк» территорий) или Fe-Mn оксидами (донные осадки реки Обь). Также плутоний всегда представлен в нерастворимой фракции (13-40%) [114]–[119].

Америций в подземных водах существует только в виде иона  $\text{Am}^{3+}$ . Такой ион может формировать положительно заряженные или нейтральные гидроксо-комплексы  $\text{AmOH}^{2+}$ ,  $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$  и  $\text{Am}(\text{OH})_3$ . В присутствии карбонат-ионов также образуются комплексы америция различного состава ( $\text{AmCO}_3^{3+}$ ,  $\text{Am}(\text{CO}_3)^{2-}$  and  $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ ) [120].

В природных объектах уран обычно находится в степенях окисления +4 и +6, чувствителен к изменению редокс-потенциала среды. Для урана характерно осаждение на различных барьерах: восстановительном при участии биоты, сорбционном – при окислительных условиях [121]. Создание восстановительного барьера при участии биоты для закрепления урана основано на стимуляции металлредуцирующих бактерий, но в загрязненных водах содержание нитратов (окислителей) мешает закреплению урана на барьере [122], [123]. Уран в степени окисления +6 в форме уранила образует растворимые комплексы с большим количеством анионов:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)}$ ,  $\text{SiO}_4^{2-}$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  [124]. При окислительных условиях уранил мигрирует и закрепляется на сорбентах. Одними из сильных сорбентов урана являются соединения железа (гидроксиды/оксиды) и марганца [125]. Уран хорошо сорбируется алюмосиликатами и карбонатами [126], [127]. Сорбция повышается с увеличением pH, также зависит от

количества сорбционных мест и ионного состава жидкой фазы [121]. Так как наиболее характерным сорбентом для урана являются гидроксиды железа, исследованию их уделено большое внимание. Загрязненные воды, особенно кислые урансодержащие рудничные, помимо железа обычно содержат много сульфатов, которые образуют водные комплексы  $\text{UO}_2\text{SO}_4^0$  и  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)^{2+}$  [128]–[130]. Одним из компонентов грунтовых вод является карбонат-ион, при  $\text{pH} > 7$  карбонатные комплексы урана ( $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$  и  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ) предотвращают адсорбцию уранила на поверхности минералов, но растворенный карбонат может также образовывать прочный комплекс на поверхности гидроксидов железа, тогда сорбция урана (VI) усиливается с ростом  $\text{pH}$  раствора [121], [131]. Внесение доступного органического вещества в грунтовые воды надежно тормозит распространение уранового загрязнения [121].

В конце 90-х годов прошлого века – начала 2000-х были изучены формы нахождения цезия, стронция, плутония, америция и кюрия в донных осадках водоемов 10 и 11 ПО «Маяк» [119]. Кроме того совместными усилиями российско-норвежских ученых были детально изучены формы нахождения плутония в почвах и донных осадках водоемов, располагающихся рядом с территорией производственного объединения – озеро Асановское болото, село Муслюмово, и непосредственно на территории – в водоемах В-10 и В-11 [43]. Информации о формах нахождения других актинидов, в других водоемах или более поздних исследований в открытом доступе нет, хотя она крайне важна и актуальна на сегодняшний день для понимания дальнейшего депонирования в подземные сточные воды и фундаментальным в понимании миграции радионуклидов в пресноводных системах.

На результаты последовательного выщелачивания влияет множество факторов: использование различных реагентов, варьирование соотношений фаз осадок:раствор, время контакта, температура и другие. Также важным является состав осадка и его сорбционные параметры.

При исследованиях донных осадков различных водоемов на территории рядом с производством в 1997 году было определено, что в водоемах ПО и за его пределами плутоний представлен в разных формах. В водоемах 10, 11 большая часть плутония (>60%) находится в остаточной – нерастворимой фракции [43]. Сравнительный анализ данных спустя 8 лет показал, что формы нахождения плутония остаются неизменными (Таблица 4).

Таблица 4. Формы нахождения плутония в донных осадках водоемов, % от общего содержания

Место отбора / Фракция	Обменная	Карбонатная	Железо-марганцевые оксиды	Связанная с органическим веществом	Нерастворимая	Год, источник
оз. Асановское болото	3	1	54	-	40	1997 [43]
оз. Асановское болото	1	2	4	53	40	2005 [118]
р. Теча (с. Муслимово)	9	10	36	-	48	1997 [43]
р. Теча (с. Муслимово)	3	8	6	35	48	2005 [118]
В-10	2	2	32	-	65	1997 [43]
В-10	1	1	2	23	73	2005 [132]
В-11	1	4	6	-	92	1997 [43]

Таблица 5. Результаты последовательного выщелачивания различных форм плутония из донных осадков оз. Асаново болото, % от общего содержания [117]

Фракция / форма плутония	Обменная	Карбонатная	Железо-марганцевые оксиды	Связанная с органическим веществом	Нерастворимая
Pu <sup>V,VI</sup>	5	15	33	12	35
Pu <sup>III,IV</sup> -ионный/коллоидный	3	11	27	17	42
Pu <sup>III,IV</sup> -органический	9	15	30	13	33

Таблица 6. Формы нахождения актинидов в донных отложениях В-10, % от общего содержания в образце [119]

Фракция/радионуклид	Обменная и легко растворимая		Подвижная		Кислоторастворимая		Труднорастворимая	
	0-3 см	20-23 см	0-3 см	20-23 см	0-3 см	20-23 см	0-3 см	20-23 см
<sup>239</sup> Pu	1	2	16	14	53	79	30	5
<sup>241</sup> Am	5	4	68	39	20	36	7	21
<sup>244</sup> Cm	7	н/о	65	н/о	20	н/о	8	н/о

Авторы [119] утверждают, что большая подвижность таких радионуклидов как стронций, америций и кюрий в сравнении с плутонием связана с содержанием этих радионуклидов в декальциenate – свободные фульвокислоты и органические вещества неспецифической природы и их соединения с подвижными гидроксидами железа и алюминия. Было обнаружено различное содержание плутония в потенциально подвижных формах (53% и 17%) двух различных образцов, отобранных в русле р. Теча в 300 м друг от

друга, что также связано с его высокой концентрацией в группе фульвокислот и группе гуминовых кислот. Подвижность плутония явно меньше америция и кюрия (Таблица 6), что обусловлено высоким содержанием плутония в остатке, состоящем из малоподвижных гуматов и гидроксидов железа и алюминия, гумусовых кислот, связанных с глинистыми минералами, высокомолекулярных органических веществ (гуминов) и минеральной фракции [119].

В работе [117] подробно изучены формы нахождения плутония в донных отложениях озера Асаново болото рядом с р. Теча. В работе представлены результаты последовательного выщелачивания (Таблица 5) отдельно  $\text{Pu}^{\text{III, IV}}$  в ионной/коллоидной и органической форме и  $\text{Pu}^{\text{V, VI}}$  в зависимости от времени контакта экстрагирующего раствора. В реальных водоемах возможно существование нескольких форм плутония. Плутоний в виде  $\text{Pu}^{3+}$  может присутствовать в водах с бескислородными условиями, но окисляется в присутствии кислорода до  $\text{Pu}^{4+}$ , который подвержен гидролизу, Гидролизированный  $\text{Pu}^{4+}$  сорбируется на коллоидном и взвешенном материале, характерно образование  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  в морских и природных водах;  $\text{PuO}_2^+$  является наиболее стабильной формой в морской и пресной воде с кислородными условиями;  $\text{PuO}_2^{2+}$  легко восстанавливается до  $\text{PuO}_2^+$  [109]. Авторы [117] установили, что экстракция связанного с донным осадком плутония происходила по одной и той же схеме для всех исходных видов, что позволило предположить, что механизм взаимодействия Pu с донным осадком не зависит от исходного его вида в воде. Поведение плутония в системе донный осадок-вода зависит от состава и типа донных осадков. Частицы и агрегированные коллоиды могут оседать, в то время как удержание подвижных форм плутония в донных осадках может быть незначительным. Взаимодействие плутония с донными осадками зависит от времени и температуры. Установлено, что коэффициент распределения Бк/кг в донном осадке на Бк/л воды, увеличивается со временем до тех пор, пока не будет достигнуто псевдоравновесное состояние. Связь  $\text{Pu}^{\text{III, IV}}$  с компонентами донного осадка происходит быстро, и удерживание в донном осадке примерно на порядок выше, чем для  $\text{Pu}^{\text{V, VI}}$  и  $\text{Pu}^{\text{III, IV}}$ -органического. Когда различные виды плутония попадают в почвенно-водную систему, взаимодействия протекают по двухступенчатой реакции. Первоначальная ассоциация была быстрее для  $\text{Pu}^{\text{III, IV}}$ , чем с  $\text{Pu}^{\text{III, IV}}$ -органическим и  $\text{Pu}^{\text{V, VI}}$ . Таким образом, донный осадок действует больше как поглотитель для  $\text{Pu}^{\text{III, IV}}$  с высоким показателем Kd, чем для  $\text{Pu}^{\text{III, IV}}$ -органического и  $\text{Pu}^{\text{V, VI}}$ . Формы  $\text{Pu}^{\text{III, IV}}$ -органический и  $\text{Pu}^{\text{V, VI}}$  следует рассматривать как подвижные (низкое значение Kd). Для установления равновесия необходимо время [117].

При обсуждении форм нахождения актинидов в донных осадках нельзя не учитывать, что часть радионуклидов находится в составе коллоидных частиц. Подробно миграция актинидов с коллоидными частицами рассмотрена в работе [133]. Определено, что основная форма миграции  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Am}$  в водоеме – с коллоидными частицами, а для урана и нептуния лишь незначительная доля связана с ними. При исследовании ближней зоны В-9 (оз. Карачай) было установлено, что основной формой является  $\text{PuO}_2$  кр. – образование осадка возможно после старения кинетически стабильного гидроксида  $\text{Pu}(\text{IV})$ . Согласно расчетам, преобладающей формой Pu в растворе является  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  аq [133]. Плутоний в растворенном состоянии может находиться из-за стабилизации его в растворе за счет различных органических соединений, как и описано в [119], а также присутствия  $\text{Pu}(\text{V})$  [133].

Таким образом, плутоний в донных осадках водоемов территории ПО «Маяк» и близлежащих к нему водоемах сосредоточен преимущественно (>70%) в физико-химически неподвижных и биологически труднодоступных фракциях.

Количественная оценка переноса радионуклидов через пищевые цепи уже давно является ключевым направлением радиационной защиты. Основным справочным источником соответствующих значений параметров передачи является серия технических докладов Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) – документ, TRS 472 [134].

При проведении радиологических оценок для водных систем рассчитывается коэффициент распределения ( $K_d$ ), который характеризует поведение радионуклидов и показывает их распределение между твердой и жидкой фазами. Также  $K_d$  может быть использован для прогнозирования концентрации в воде или осадках по известным концентрациям в воде или осадках соответственно. Коэффициенты распределения различаются на три порядка для одного радионуклида в зависимости от условий. Величина  $K_d$  зависит от состава раствора и природы твердого вещества [135].

## 2.5 Радиозэкологическая оценка водоемов и экосистем

Для оценки накопления радионуклидов живыми организмами (в зависимости от среды обитания и экосистемы) рассчитывают *равновесное отношение концентраций* [136].

Равновесное отношение концентраций (ОК) [л/кг] – отношение концентрации радионуклидов в ткани организма (свежий вес) от всех путей воздействия (включая воду, донные отложения и путем проглатывания) к их концентрации в воде [137]. Определение отношения концентраций предполагает, что радионуклид в организме находится в равновесии с окружающей средой. Поэтому данные, выбранные для представления ОК, относятся в основном к условиям, где равновесие было установлено [52]. Существуют

ограничения расчета ОК, особенно в случае исследований реальных образцов из окружающей среды (не модельные эксперименты), в частности, определение активности радионуклидов в окружающей среде относительно загрязнения биоты. Например, для рыб, отобранных далеко от источника загрязнения, или, если загрязнение водоема было сильно неоднородным, поскольку вода или донные отложения всегда измеряются в точке отбора проб рыбы [4]. Другая важная неопределенность в расчетах ОК – это перевод активности из сухого в свежий вес, поскольку во многих исследованиях представлены данные, рассчитанные на сухой вес.

Отношение концентраций исследовались многими российскими учеными, например, в работе [138] были установлены ОК для  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$  и изотопов Pu. Представлены результаты исследований по распределению радионуклидов в озерах, расположенных вблизи реки Припять (внутренняя зона отчуждения Чернобыльской АЭС). Значения ОК приведены для сестона (планктон и детрит), двустворчатых моллюсков, брюхоногих, водных растений и рыб.

В работе [4] представлены значения отношений концентраций для различных объектов пресных водоемов (Таблица 7). Разброс в значениях для пресноводных организмов, в частности, для фитопланктона, может быть связан с видовым разнообразием и различной способностью к избирательному накоплению некоторых радионуклидов. Значения ОК для мышц бентосных рыб сходны со значениями для всего тела. Большой переход радионуклидов наблюдается для водных растений, чем животных. Наибольшее ОК обнаружено для личинок насекомых, затем для двустворчатых моллюсков, зоопланктона и рыбы. Накопление радионуклидов пресноводной биотой – процесс, зависящий от времени.

Таблица 7. Отношение концентраций для различных объектов пресноводных водоемов [4]

Объект исследования	Радионуклид	Отношение концентраций (л/кг)
Двустворчатый моллюск	$^{241}\text{Am}$	$4,7 \cdot 10^2 - 3,1 \cdot 10^4$
	$^{239,240}\text{Pu}$	$2,6 \cdot 10^4$
Пелагические рыбы	$^{241}\text{Am}$	$1,3 \cdot 10^3$
	$^{239,240}\text{Pu}$	$7,6 \cdot 10^1$
Донные рыбы	$^{239,240}\text{Pu}$	$3,1 \cdot 10^1$
Фитопланктон	$^{238}\text{U}$	$7,1 \cdot 10^1$

Общепринято, что организмы высшего положения в трофической цепи могут накапливать больше загрязнений на единицу массы, чем организмы положения ниже (эффект биоконцентрации), но этот факт не является универсальным. Из-за специфического

поведения и потребления некоторые всеядные виды рыб могут служить концентраторами радионуклидов, несмотря на то, что они могут находиться на более низком трофическом уровне, чем виды хищников. Также радионуклиды могут быть сконцентрированы в некоторых специфических тканях, которые могут не потребляться или полностью усваиваться хищниками. Третья причина отклонения общих закономерностей в распределении радионуклидов в пищевой цепи по трофическим уровням заключается в естественной изменчивости накопления некоторых элементов, которая является специфической для каждого вида [4]. Таким образом, на основе коэффициентов распределения и отношений концентраций строятся ряды накопления радионуклидов в объектах окружающей среды и оцениваются их возможные пути поступления в организм. Например, накопление урана различными органами растений происходит по следующему ряду: корни – стебли – плоды [139].

### *Теория радиоемкости*

Впервые понятие общей радиоемкости было введено Агре и Кородиным [9]. Они рассматривают водоем 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 начал использоваться фактор радиоемкости, который отражает долю радиоактивного вещества, сорбированную донными отложениями, но с учетом глубины водоема и сорбирующего слоя. Фактор радиоемкости был использован в качестве интегральной характеристики роли донных отложений в перераспределении радионуклидов в водоеме (способность донных осадков аккумулировать и удерживать радиоактивные вещества) [140].

Любой водоем состоит из воды, биомассы и грунта. При радиоактивном загрязнении (стоках с атомных производств) происходит распределение радионуклидов между этими компонентами. Основную роль авторы [9] отдают воде, так как дальнейшее распределение между компонентами происходит изначально из воды. Также авторами [9] отмечено, что коэффициент накопления радиоактивных веществ биомассой (для активностей в воде в диапазоне  $10^{-6}$ - $10^{-9}$  Ки/л) относительно постоянный и равен  $\approx 10^3$ , то есть считается, что биомасса непроточного водоема накапливает радиоактивные вещества на 3 порядка больше их активности в воде. Один из выводов работы [9] – роль биомассы водоемов как «депо активности» невелика. В сильно радиоактивно загрязненных водоемах (водоемы ПО «Маяк») разница между активностью донных осадков и биотических компонентов настолько велика, что активностью биомассы можно пренебречь. Однако, стоит отметить,

что дозы, получаемые организмами, находятся в зоне драматических и катастрофических экологических эффектов. Отмирание биомассы водоема из-за угнетающего эффекта дозы провоцирует подкисление воды, и, как следствие, усиление десорбции радионуклидов из донных отложений, что вызывает повышение радионуклидного загрязнения воды, новое повышение дозы на биоту [141] и снижение барьерной функции водоема как дезактиватора – возможно распространение радиоактивного загрязнения за пределы водоема.

Авторами [9] была введена формула, определяющая фактор радиоемкости как долю радиоактивного вещества, сорбированную донными отложениями:

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

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

Авторы работы [9] дали определение «общей радиоемкости», которое означает «количество радиоактивного вещества, которое способен поглотить водоем, работающий в нормальном режиме, за любой заданный интервал времени  $t$ ».

Сама теория не получила широкого распространения, но некоторые ученые вычисляли фактор радиоемкости для сравнения водоемов [140], [142], [143]. Есть значения для черноморских донных отложений по отношению к изотопам плутония, цезия и стронция [140], [143]. Авторы оценили, что с глубиной фактор радиоемкости  $F_{\text{и}}$  изменялся от 30% до 98% для илистых отложений и от 4% до 8% – для песчаных. Сравнение величин для трех радионуклидов ( $\text{Cs} - 0,01-10\%$ ,  $\text{Pu} - 30-98\%$ ,  $\text{Sr} - 10^{-6}-10^{-3}\%$ ) позволили сделать вывод, что стронций перемещается с водными массами и не осаждается в донные отложения, а самоочищение воды от этого радионуклида происходит только благодаря выносу воды и распаду. Высокие значения для плутония характеризуют высокую способность черноморских вод к самоочищению от него. Таким образом фактор радиоемкости охарактеризовал особенности биогеохимического поведения радионуклидов [140], [143].

При рассмотрении исходного смысла фактора радиоемкости нужно отметить вклад биотической составляющей в водоеме на возможный перенос радионуклидов. В работах [9], [142] показано, что влияние биоты несущественно – фактор радиоемкости для  $^{137}\text{Cs}$  в каскаде Днепровских водохранилищ составляет 0,9992 без биоты и 0,999993 с биотой. Содержание радионуклидов в биотической составляющей и дозовые нагрузки являются критически важными для водоема как экосистемы и значительным образом влияют на живые организмы, однако эту часть при рассмотрении водоема как «хранилища» можно не учитывать.



## Заключение из обзора литературы

- Поведение плутония, нептуния и урана в природной среде зависит от множества факторов, которые могут изменяться даже внутри одного водоема – рН, химический состав поверхностной и придонной вод, гидрологический режим, состав донных осадков и количество органического вещества. Поведение америция в реальных экосистемах изучено мало ввиду его небольшого содержания в природе, однако его количество со временем только увеличивается за счет распада  $^{241}\text{Pu}$  ( $T_{1/2}$ –14 лет). В литературе представлено большое количество данных, полученных на основе модельных экспериментов, но в сложных реальных экосистемах поведение актинидов существенно отличается от модельных условий. Такие экосистемы, на которых возможно изучение поведения и миграционной способности актинидов, являются уникальными и представлены на Производственном Объединении «Маяк». Комплексные исследования содержания и поведения актинидов в системах водоемов В-4 и В-17 не проводились.

- Существует множество различных аналитических методов выделения и детектирования актинидов. Альфа-излучающие радионуклиды требуют разделения и тщательной пробоподготовки. Природные образцы представлены матрицами различного состава (минералогический, биологический), для высокоактивных образцов необходимо работать с маленькими массами и объемами проб. Опубликованы методики пробоподготовки и выделения каждого актинида, однако методики совместного выделения изотопов Pu-Np, Am-Cm, U из любого объекта, который представлен в экосистеме, в литературе нет. Кроме того, выделение актинидов из объектов водоемов ПО «Маяк» осложнено большим количеством продуктов деления в них, прежде всего  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

- В отчете МАГАТЭ для расчета дозовых нагрузок на экосистемы и прогнозирования проектных и запроектных аварий объектов ядерного производства собрано большое количество данных для расчета коэффициента распределения и отношения концентраций, однако большинство этих данных получены на модельных, а не реальных системах. Необходимо уточнение значений коэффициентов для актинидов, полученных для реальных экосистем.

- Существующая теория радиоемкости не получила широкого распространения в научном сообществе, но параметры (фактор) радиоемкости можно рассматривать как инструмент сравнения радионуклидного загрязнения различных водоемов. Однако, фактор радиоемкости, предложенный в работе [9] не позволяет объективно сравнивать схожие по загрязнению и размерам водоемы. Необходимо учитывать физико-химические особенности как самих радионуклидов, так и экосистем в целом.

## 3. Экспериментальная часть

### 3.1 Объект исследования

Производственное объединение «Маяк», расположенное в Челябинской области, было первым предприятием в СССР по производству оружейного плутония. В 1949–1956 гг. в реку Течу сбрасывались радиоактивные отходы, полученные в результате производственной деятельности. Суммарно было сброшено более  $1 \cdot 10^{17}$  Бк. Для предотвращения дальнейшего распространения радиоактивного загрязнения в верховье р. Теча был построен каскад плотин (Рисунок 3) - Теченский каскад водоёмов (ТКВ). В настоящее время ПО «Маяк» представляет собой комплекс производств: реакторное, химическое, химико-металлургическое, радиохимическое, радиоизотопное, приборно-механический завод и завод экологии и энергообеспечения.

Исследуемые водоёмы В-4 и В-17 являются уникальными по количеству и составу радионуклидов. Сброс жидких радиоактивных отходов в "Старое Болото" (водоём В-17) осуществлялся с 1949 года, в основном, заводом радиохимического производства и привёл к значительному радиоактивному загрязнению водоёма. Сточные воды после аварийных ситуаций из-за их высокой активности были направлены в водоем В-17. После "Кыштымской" аварии 1957 года большая часть хранившихся в разрушенной емкости отходов (высокоактивных) были также сброшены в Старое болото. В настоящее время около 74 ПБк  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучающих радионуклидов накоплено в водоеме. Основная часть активности концентрируется в донных осадках [144].

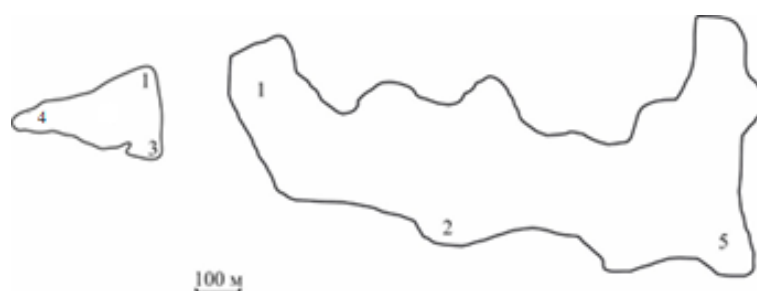
Водоем В-17 используется в качестве хранилища среднеактивных отходов, расположен в естественной низине, не является проточным. Площадь поверхности водного зеркала составляет 0,13 км<sup>2</sup>, объём воды 0,36 млн м<sup>3</sup>. Максимальная глубина 6,5 м, средняя – 2,8 м. Солевой состав водоема В-17 [82]: NaNO<sub>3</sub> – 17,14 г/л; NaHCO<sub>3</sub> – 0,52 г/л; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,71 г/л; NaCl – 0,29 г/л. Основными дозообразующими радионуклидами являются <sup>90</sup>Sr ( $5,20 \cdot 10^4$  Бк/г) и <sup>137</sup>Cs ( $1,50 \cdot 10^5$  Бк/г) [144], [145]. В настоящее время водоем-хранилище ЖРО В-17 выведен из эксплуатации.

Водоем В-4 является естественным, вместе с водоемами В-3, В-10 и В-11 образуют ТКВ. Водоёмы В-3 и В-4 (Метлинский пруд) существовали до образования ПО «Маяк». В настоящее время водоем используется как хранилище низкоактивных радиоактивных отходов. Сброс отходов происходил с 1972 года, до этого водоем пополнялся за счет естественного перелива из водоема В-3. Площадь водного зеркала составляет 1,3 км<sup>2</sup>, объём

воды 3,8 млн м<sup>3</sup>, максимальная глубина – 3,5 м. Суммарная радиоактивность – 555 МБк. Водоем В-4 характеризуется следующим солевым составом: NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 0,06 мг/л; Cl<sup>-</sup> – 42 мг/л, SO<sub>2</sub><sup>2-</sup> – 46 мг/л, Na<sup>+</sup> – 54 мг/л, K<sup>+</sup> – 4,8 мг/л, Mg<sup>2+</sup> – 26,6 мг/л, Ca<sup>2+</sup> – 36,1 мг/л. Вода в В-4 обменивается полностью в течение года за счет естественного перелива в водоем В-10. Основными дозообразующими радионуклидами водоема В-4 являются, также как и в В-17, цезий-137 (1,70·10<sup>4</sup> Бк/г) и стронций-90 (3,50·10<sup>3</sup> Бк/г), однако активность в донных осадках В-4 на порядок меньше [89], [145].

Экосистема озера обычно представлена следующей трофической цепью: растения, фитопланктон, зоопланктон, бентос, хищники (рыба).

В июле 2012 и августе 2013 годов были отобраны пробы поверхностной воды (по 20 мл), влажные пробы донных осадков (глубина отбора от 1,1 до 3,1 м) на разных станциях каждого водоема (Рисунок 5), а также биотические образцы. Станции отбора проб для обоих водоемов располагались в прибрежных участках водоемов. Одна станция на каждом из исследуемых водоемах была расположена в наиболее глубоком месте (станция 4 на водоеме В-17, станция 5 на водоеме В-4).



Водоем В-17

Водоем В-4

Рисунок 5. Схемы станций отбора проб на водоемах В-4 и В-17. Глубины в местах отбора: В-17/1 – 2,5 м; В-17/3 – 2 м; В-17/4 – 6 м; В-4/1 – 0,7 м; В-4/2 – 1,8 м; В-4/5 – 2,5 м

### 3.2 Пробоподготовка

Для исследования путей миграции актинидов в радиоактивно загрязненных пресноводных водоемах ПО «Маяк» были проанализированы следующие образцы: вода, донные осадки, представители бентоса (*Chironomidae larvae* - тип членистоногих, класс насекомые), тростник южный (*Phragmites australis*), зоо- и фитопланктон из водоема В-17 и В-4, а также беззубка (*Anodonta* - тип моллюски), щука и плотва (*Esox lucius* и *Rutilus rutilus*, соответственно, тип хордовые, группы рыб), представленные только в водоеме В-4.

Исследуемые биотические образцы полностью иллюстрируют трофическую цепь водоемов.

На этапе пробоподготовки воды в полевых условиях была проведена фильтрация для получения проб крупного планктона (фильтр с диаметром пор 100 мкм), преимущественно состоящего из зоопланктона и мелкого планктона (фильтр с диаметром пор 0,45 мкм), преимущественно состоящего из фитопланктона. Объем пропущенной через фильтры озерной воды составил 5 литров для В-17 и 10 литров для В-4. Пробы тростника были отмыты от остатков донных осадков, высушены на воздухе и разделены на корни, стебли и листья. Для предотвращения вторичных процессов в воде некоторые пробы были подкислены концентрированной азотной кислотой (1-3 мл). Пробы рыбы были разделены на органы (мышцы, чешуя, печень, жабры, кровь), моллюсков на гемолимфу, ногу и мантийную жидкость. Пробы рыбы, бентоса, крупного и мелкого планктона были заморожены.

Кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные параметры вод исследуемых пресноводных водоемов были определены в полевых условиях непосредственно после отбора проб. Измерение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП, E) проводилось с использованием платинового индикаторного электрода и хлор-серебряного электрода сравнения. При этом измеренные значения пересчитывались в значения окислительно-восстановительного потенциала относительно стандартного водородного электрода (Eh) по следующей формуле:  $Eh = E + 208 \text{ мВ}$ . Стандартизация электрода производилась путём измерения раствора Зобеля.

В лабораторных условиях замороженные пробы бентоса, крупного и мелкого планктона (Таблица 8) были высушены в сушильном шкафу Binder FD 53 (12 часов при 60°C). Все образцы после высушивания были взвешены. Массы исследуемых образцов составили от 2 до 50 грамм. Для отделения поровой воды от влажных донных осадков использовали метод высоко-скоростного центрифугирования (10000 об./мин. в течение 20 минут).

Для дальнейшего разделения и выделения актинидов были добавлены метки для контроля радиохимического выхода:  $^{236}\text{Pu}$  0,5 Бк/пробу;  $^{232}\text{U}$  2,8 Бк/пробу; для оценки радиохимического выхода  $^{244}\text{Cm}$  и  $^{241}\text{Am}$  предварительно были определены удельные активности  $^{241}\text{Am}$  с использованием  $\gamma$ -спектрометрии (GC 3818 HPGe CANBERRA с полупроводниковым детектором из сверхчистого германия). Все пробы были озолены в муфельной печи SNOL 7.2/1300 (450°C, 8 часов), после чего проведено кислотное вскрытие

сильными кислотами (HF, HCl, HNO<sub>3</sub>) до полного растворения образца. Всего было проанализировано около 120 проб. Для воспроизводимости полученных результатов и оценки статистических погрешностей были проанализированы по три пробы каждого образца.

Таблица 8. Исследуемые образцы из водоемов В-4 и В-17 «ПО «Маяк»

Водоем	Образец	Деление на органы
В-17 и В-4	Вода	–
	Донные осадки	–
	Фитопланктон	–
	Растения (тростник)	Корни, стебли, листья
	Зоопланктон	–
	Хирономиды	–
В-4	Беззубка	Раковина, нога, мантийная жидкость, гемолимфа
	Плотва	Жабры, чешуя, мышцы, печень, кровь
	Щука	Жабры, чешуя, мышцы, печень, кровь

### 3.3 Дополнительные методы исследования

Перед химическим разделением и выделением актинидов, для дополнительного и комплексного исследования образцов, были проведены неразрушающие методы анализа, такие как:

- Цифровая компьютерная автордиография Cyclone, PerkinElmer
- Оптическая микроскопия Levenhuk MED 900T

- Микрораспределение суммарной  $\alpha$ -активности в хирономидах водоема В-17 выявлялось по результатам  $\alpha$ -трековой радиографии с применением поликарбонатного  $\alpha$ -трекового детектора CR-39 (TASTRAK, Великобритания). Время экспонирования составило от 16 до 23 ч. Травление экспонированных фрагментов пластикового детектора проводилось в растворе 6,25 М NaOH при 75 °С в течение 6 ч. Визуализация  $\alpha$ -треков в пластиковом детекторе и сравнительный анализ  $\alpha$ -трекового изображения и препаратов песков проводились с использованием оптического микроскопа Olympus BX-51 с камерой E-330 (OLYMPUS, Япония) и программным обеспечением ImageScopeM.

- Морфологический и элементный анализ актинид-содержащих микрочастиц проводились с использованием растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ с РСМА) на приборе JEOL JSM-6380 LA с анализатором JED 2300 (JEOL, Япония).

### 3.4 Разделение и выделение актинидов

Перед разделением радионуклидов было проведено осаждение с фосфатом кальция по стандартной методике [Eichrom Technologies, Inc. ACW17 VBS] для удаления мешающих одновалентных катионов, особенно, основного дозообразующего радионуклида –  $^{137}\text{Cs}$ , так как высокое содержание радиоцезия в пробе способствует понижению сорбционной емкости ионообменной смолы. Для этого в полностью растворенную пробу добавляют нитрат кальция (II), хлорид бария (II) – используется для комплексования любых присутствующих карбонатов, фенолфталеин, гидрофосфат аммония и раствор водного аммиака для коагулирования осадка фосфата кальция до смены среды на щелочную. Полученный осадок промывают водой до нейтральной среды и растворяют в растворе 1М нитрата алюминия в 3М азотной кислоте для разделения с использованием экстракционно-хроматографических смол.

Для разделения и выделения актинидов из исследуемых образцов была адаптирована стандартная методика [Eichrom Technologies, Inc. ACW17 VBS] с учетом научных задач (Рисунок 6). Она учитывает такие параметры как: исходный состав образца (минералогический, биологический), его массу и объем, а также является универсальной для биотических и абиотических компонентов. Данная адаптация являлась необходимой для универсального (однообразного) выполнения работы и возможности сравнения полученных результатов, а также позволила сделать метод экспрессным для анализа большого количества образцов высокого уровня радиоактивного загрязнения. В

полученный на предыдущей стадии раствор образца добавляют 1,5М раствор сульфаминовой кислоты, 1,5М раствор аскорбиновой кислоты, 5 мг/мл раствор железа (III) и 3,5М раствор нитрита натрия для стабилизации плутония и нептуния в степени окисления +4. Затем пропускают раствор через экстракционно-хроматографические смолы, промывают колонки и по отдельности смывают фракции Pu и Np, U, Am и Cm. Скорость элюирования для всех колонок и растворов составляла 1 мл/мин (работа выполнялась с использованием вакуумной системы AC-12-BOX TrisKem Int).

При разделении и выделении радионуклидов использовались следующие экстракционно-хроматографические смолы:

1. TRU Resin (TrisKem). Представляет собой октилфенил-N,N-диизобутилкарбамаилфосфин оксид, растворенный в трибутилфосфате, нанесенный на полимерный материал. Насыпная плотность равна 0,37 г/мл. Размер частиц 50-100 мкм.

2. TEVA Resin (TrisKem). Представляет собой соль четвертичного амина, называемого также Aliquat, нанесенная на полимерный носитель. Насыпная плотность равно 0,35 г/мл. Размер частиц 50-100 мкм.

После разделения актинидов были приготовлены источники для альфа-спектрометрии микроосаждением фторида церия (III) на Resolve фильтры (TrisKem) из полипропилена диаметром 25 мм с размером пор 0,1 мкм и определены удельные активности с помощью  $\alpha$ -спектрометра (Canberra 7401 с полупроводниковым детектором) с использованием программного пакета многоканального анализатора MAESTRO.

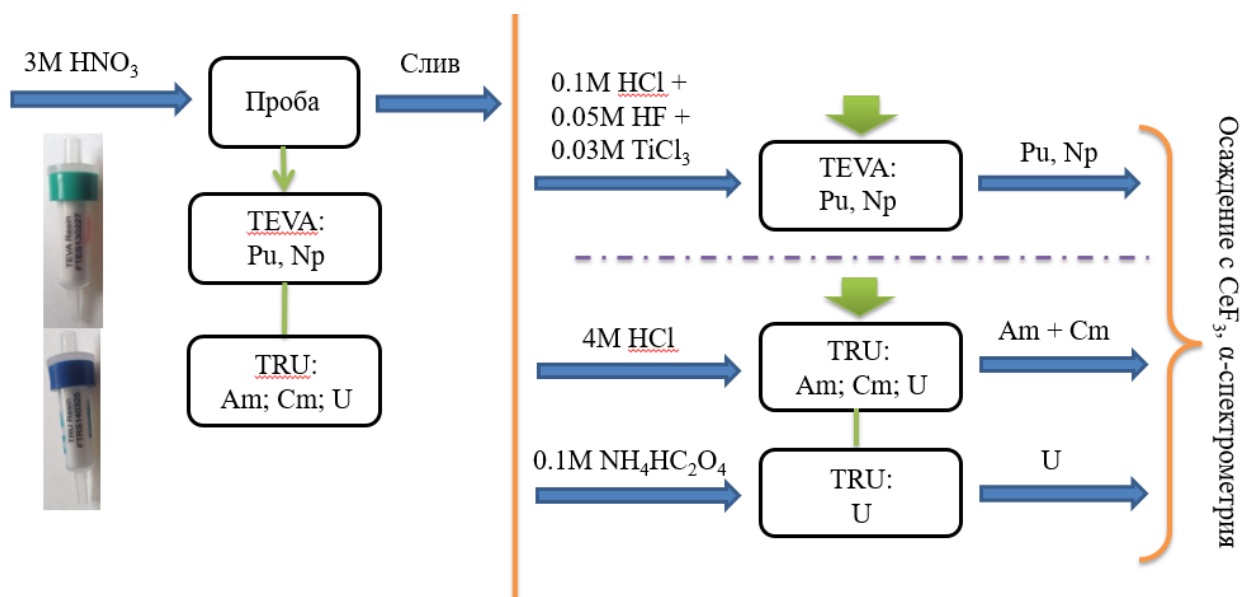


Рисунок 6. Схема разделения и выделения актинидов

### 3.5 Последовательное выщелачивание Am, Pu, U

Последовательное выщелачивание проводили по методу Tessier [103] из донных осадков пресноводных водоемов В-17 и В-4 ПО «Маяк». В 3 пробирки типа Эппендорф (для оценки статистических погрешностей) был помещен донный осадок массой по 0,05 г.

Соблюдали соотношение “осадок : раствор” = 1:20 по массе. После каждой фракции эппендорфы центрифугировали (центрифуга Beckman coulter Allegra™ 64R Centrifuge; 21000 оборотов, 10 мин). Раствор отделяли от осадка в отдельную пробирку. Активность выщелоченного америция-241 оценивали с помощью измерений на гамма-спектрометре. Полученные растворы использовали для дальнейшего разделения и выделения изотопов плутония и урана. В обменной и карбонатной фракциях для постоянного перемешивания во время выщелачивания использовался орбитальный шейкер «S-3L ELMi Sky Line» (160 оборотов в минуту). Для измерения pH исходных растворов использовался комбинированный стеклянный электрод «Mettler Toledo» с измерителем «ЭКОНИКС-ЭКСПЕРТ»; pH-метр откалиброван буферными растворами с pH 1,65; 4,00; 7,00; 9,00.

*Обменная фракция* была получена путем перемешивания смеси донного осадка и 1 мл 1М раствора  $MgCl_2$  (pH 7,5) при комнатной температуре в течение 1 часа. Фракцию, *связанную с карбонатами* получали путем перемешивания смеси остатка с предыдущей фракции и 1 мл 1М раствора NaAc, доведенного до pH 4,7 ледяной  $CH_3COOH$  при комнатной температуре в течение 3,5 часов. Фракция, *связанная с железо-марганцовыми оксидами*: осадок, полученный на предыдущей фракции, был экстрагирован 0,04М раствором  $NH_2OH \cdot HCl$  (до значения pH 2,1 доводили 25% HOAc) при 96°C в течение 6 часов.

Выщелачивание, *связанной с органическим веществом* фракции, проводили в три этапа. На первом этапе в осадок с предыдущей стадии добавили 2 мл 30%  $H_2O_2$  (до значения pH 1,8 раствор перекиси водорода был доведен 0,02М раствором  $HNO_3$ ), так как реакция протекала бурно, флаконы с раствором отстаивали сутки. Затем выдержали на водяной бане при 85°C 2 часа. После нагревания образцы охладили при комнатной температуре, центрифугировали и отделили раствор от осадка. Затем эксперимент повторили. Во второй раз не наблюдалось бурного взаимодействия раствора с осадком. Образцы оставили на воздухе до прекращения взаимодействия осадка с  $H_2O_2$  (30 мин). Затем выдержали на водяной бане при 85°C в течение трех часов. После охлаждения образцов до комнатной температуры добавили 0,25 мл 3,2М раствора  $NH_4OAc$ , приготовленного в 20% (по объему) азотной кислоте и разбавили полученный образец до 2 мл и оставили на 30 мин при



непрерывном перемешивании. Осадок отделили от раствора центрифугированием и полученный раствор соединили с полученным на первом этапе. В данной фракции использовали соотношение “осадок : раствор” = 1:40 по массе, так как перекись водорода – сильный окислитель и при нагревании разлагается – 1 мл недостаточно для выщелачивания. Из-за бурного взаимодействия  $\text{H}_2\text{O}_2$  с осадком, все образцы были перенесены из эппендорфов во флаконы на 5 мл.

Нерастворимая фракция: осадки с предыдущей стадии были перенесены из флаконов в тefлоновые стаканы для дальнейшего полного растворения в концентрированных кислотах ( $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ). Донные осадки переносили из флаконов плавиковой кислотой. Полное растворение осадков достигли нагреванием с добавлением сильных кислот, таких как:  $\text{HF}_{\text{конц.}}$ ,  $\text{HNO}_{3\text{конц.}}$  и  $\text{HCl}_{\text{конц.}}$ . Для разложения возможных оставшихся органических соединений добавляли 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . После полного растворения осадка, полученный раствор упарили до образования влажных солей. Полученные соли растворили в 1 мл 7,5М  $\text{HNO}_3$  (для дальнейшего разделения и выделения изотопов плутония и урана) и перенесли растворы в пробирки типа Эппендорф для измерений на  $\gamma$ -спектрометре.

Определение форм нахождения  $^{241}\text{Am}$  по методу последовательного выщелачивания производили с использованием  $\gamma$ -спектрометрии.

Методика выделения изотопов плутония из фракций последовательного  
выщелачивания

Выделение изотопов плутония проводили с использованием ионообменной смолы отечественного производителя – анионита АВ-17х8 по стандартной методике [146]. Смолу предварительно подготавливали последовательными промывками нагретой до 40°C дистиллированной водой, раствором  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  в соотношении 1:1 по объему, нагретой до 40°C дистиллированной водой, 0,5М раствором  $\text{HCl}$ , нагретой до 40°C дистиллированной водой и перед работой выдерживали час в 7,5М  $\text{HNO}_3$ .

В каждый полученный после последовательного выщелачивания раствор добавляли 10 мкл метки контроля радиохимического выхода  $^{236}\text{Pu}$  (0,3 Бк/пробу). Для стабилизации изотопов плутония в IV-валентном состоянии, к целевому раствору добавляли кристаллический  $\text{NaNO}_2$ , раствор нагревали в течение 5 минут при температуре 150°C и выдерживали до прекращения выделения бурых паров. Через колонку с предварительно подготовленной смолой пропусклся полученный раствор и собирали его для дальнейшего определения изотопов урана, затем последовательно колонку промывали 7,5М  $\text{HNO}_3$ , 9М

HCl (для удаления Th), 7,5М HNO<sub>3</sub> и дистиллированной водой. Изотопы плутония выделяли, смывая с анионита нагретым до 40°C 0,4М раствором солянокислого гидроксилamina, затем из полученного раствора готовили источники для альфа-спектрометрии микроосаждением фторида церия. Подготовка счетных образцов состояла в соосаждении плутония с CeF<sub>3</sub> на Resolve фильтре (Eichrom Tech.). Анализ содержания плутония проводили с помощью метода альфа-спектрометрии.

Методика выделения изотопов урана из фракций последовательного  
выщелачивания

Выделение изотопов урана из полученных фракций после выделения изотопов плутония проводили с использованием экстракционно-хроматографической смолы UTEVA по стандартной методике (Eichrom Technologies, Inc. ACW13 VBS). UTEVA Resin (TrisKem): представляет собой экстрагент, загруженный на инертный носитель – дипентил пентилфосфонат; насыпная плотность равна 0,39 г/мл. Размер частиц 50-100 мкм.

Полученные растворы после выделения изотопов плутония на анионообменной смоле анионит АВ-17х8 были упарены и переведены в раствор 3М азотной кислоты. Перед разделением и выделением изотопов урана было проведено осаждение с фосфатом кальция (см. п. Разделение и выделение актинидов). Картридж со смолой UTEVA был подготовлен 3М раствором азотной кислоты, затем через картридж пропустили пробу, промыли картридж 9М HCl и раствором, содержащим 5 М HCl и 0.05 М щавелевой кислоты. Изотопы урана десорбировали с картриджа 1М раствором соляной кислоты. После разделения актинидов были приготовлены источники для альфа-спектрометрии микроосаждением фторида церия (III) на Resolve фильтры.

## 3.6 Обработка данных

### Расчет радиоактивности актинидов

В результате измерений образцов были выделены основные актиниды (Таблица 9) и рассчитаны абсолютные активности радионуклидов в образцах. Для расчета абсолютной удельной активности необходимо знание следующих величин, которые возможно определить из полученных спектров:

- ✓ Энергия, по которой идентифицируется пик ( $E$ )
- ✓ Вероятность ( $p$ )
- ✓ Площадь полученного пика ( $S$ )
- ✓ Время измерения ( $t$ )

Рабочие формулы:

- 1) Расчета интенсивности ( $I$ )

$$I = S \cdot t \quad (2)$$

- 2) Расчета исправленной интенсивности ( $I'$ ), которая учитывает влияние фона

$$I' = I - I_{\text{фон}} \quad (3)$$

- 3) Расчета радиоактивности радионуклида ( $A$ )

$$A \text{ (Бк/пробу)} = \frac{I'}{p * eff} \quad (4)$$

где  $eff$  – эффективность регистрации

- 4) Расчета выхода  $\alpha$ -излучающих радионуклидов ( $\eta$ ) относительно данных, рассчитанных из полученных экспериментально результатов и заранее известной интенсивности добавленной метки.

$$\eta(\%) = \frac{I_{\text{осажд}}}{I_{\text{метки}}} \quad (5)$$

- 5) Пересчета абсолютной активности в удельную для перевода в единицы СИ

$$A = \frac{A \text{ [Бк/пробу]}}{V_{\text{пробы}} \text{ [мл]}} \quad (6)$$

Или

$$A = \frac{A \text{ [Бк/пробу]}}{m_{\text{пробы}} \text{ [г]}} \quad (7)$$

Таким образом, полученные значения активностей (Бк/мл; Бк/г) использовали для представления и сравнения результатов. Идентификация полученных спектров проводилась по данным энергий (Таблица 9).

Таблица 9. Исследуемые актиниды и их характеристика

Радионуклид	Энергия ( $E$ , кэВ)	Вероятность ( $p$ , %)	Период полураспада ( $T_{1/2}$ , лет)
$^{236}\text{Pu}$	5767	69	$2,9 \cdot 10^0$
$^{238}\text{Pu}$	5499	71	$8,8 \cdot 10^1$
$^{239}\text{Pu}$	5156	73	$2,41 \cdot 10^4$
$^{240}\text{Pu}$	5168	73	$6,5 \cdot 10^3$
$^{241}\text{Am}$	5485 ( $\alpha$ )	85	$4,3 \cdot 10^2$
$^{241}\text{Am}$	59,5 ( $\gamma$ )	35,9	432
$^{244}\text{Cm}$	5804	76	$1,8 \cdot 10^1$
$^{237}\text{Np}$	4778	47	$2,14 \cdot 10^6$
$^{234}\text{U}$	4774	71	$2,45 \cdot 10^5$
$^{238}\text{U}$	4198	79	$4,47 \cdot 10^9$
$^{232}\text{U}$	5320	68	68,9

Полученные  $\alpha$ -источники, представляющие собой Resolve фильтры, на которых отдельно осаждены с фторидами церия актиниды: Pu+Np, U и Am+Cm были измерены на альфа-спектрометре Canberra 7401 с полупроводниковым детектором. Значение эффективности для альфа-спектрометра составляет 0,19.

Для расчета радиохимического выхода  $^{241}\text{Am}$  необходимо знать эффективность  $\gamma$ -спектрометра, которая определялась путем калибровки прибора по стандартам с известной активностью. Эффективность для энергии, соответствующей  $^{241}\text{Am}$  59,5 кэВ составила 0,106.

## Расчет показателей методики

### Оценка показателя правильности методики

Показатель правильности методики анализа – значение неопределенности смещения или приписанной характеристики систематической погрешности, полученное на основе результатов измерений разных лабораторий.

Правильность – близость среднего значения, полученного на основании большой серии результатов испытаний, к принятому эталонному значению величины. Показатель правильности выражают в терминах смещения. Смещение – разность между математическим ожиданием результатов испытаний и принятым эталонным значением. Смещение – это общая систематическая ошибка в противоположность случайной ошибке и может иметь одну или несколько составляющих.

В соответствии с РМГ (рекомендации по межгосударственной стандартизации) 61-2010 ГСИ (Государственная система обеспечения единства измерений) рассчитывались величины:

Смещение:

$$\theta_m = X_m - C_m, \quad (8)$$

где  $X_m$  – среднее значение по показаниям выборке измерений,  $C_m$  – значение по эталону.

Проверяют значимость вычисленных значений  $\theta_m$  по критерию Стьюдента:

$$t_m = \frac{|\theta_m|}{\sqrt{\frac{s_m^2}{L} + \frac{\Delta_{0,m}^2}{3}}}, \quad (9)$$

где  $\Delta_0$  - погрешность эталона = 10 %.

Дисперсия, характеризующая разброс средних арифметических результатов единичного анализа относительно среднего значения результатов:

$$S_m^2 = \frac{\sum_{l=1}^L (X_{m,l} - X_m)^2}{L-1}. \quad (10)$$

Показатель правильности методики анализа при получении экспериментальных данных в условиях воспроизводимости для принятой вероятности 0,95 рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{c,m} = 1,96 \sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{0,m}^2}{3}} = 1,96 \sigma_{c,m} \quad (11)$$

### Проверка показателя повторяемости

Показатель повторяемости методики анализа – значение неопределенности или приписанной характеристики случайной погрешности результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости.

Повторяемость – прецизионность в условиях повторяемости. К условиям повторяемости относятся: один и тот же метод измерений; идентичные объекты измерения; одна и та же лаборатория; один и тот же оператор; одно и то же оборудование и короткий промежуток времени [ИСО 5725-1-1994].

$X_i$  – результат  $i$ -го измерения, Бк;

$X_{i+1}$  – результат следующего измерения, Бк.

Средняя величина по 2-м измерениям:

$$X^c_i = (X_i + X_{i+1}) / 2 \quad (12)$$

$$\sigma = r / Q \quad (13)$$

где  $r$  – относительное расхождение между  $X_i / X^c_i$  и  $X_{i+1} / X^c_i$ ;  $Q(0,95; 2) = 2,77$ .

### Определение показателя расширенной неопределенности

Показатель расширенной неопределенности – границы интервала, содержащего большую часть распределения наиболее вероятных значений.

Получено среднее значение выхода актинидов по методике  $Q_{пр}$  по результату серии измерений. Рассчитана случайная погрешность  $S_{пр}$  измерения удельной активности пробы при  $P=0,95$ :

Систематическая погрешность 2,48, где  $\theta_{об} = 0,05$  – основная погрешность СИ;  $\theta_{сум} = 2,5$  – суммарная систематическая погрешность, связанная с условиями измерения.

Рассчитана стандартная неопределенность результата измерений выхода актинидов по формуле:

$$u_{пр} = \sqrt{\frac{1}{3} \cdot (S_{пр}^2 + \theta_{пр}^2)} \quad (14)$$

Вычислена относительная расширенная неопределенность результата измерения удельной активности, %, для коэффициента охвата 2 по формуле:

$$U_{\text{пр}} = 2 \cdot u_{\text{пр}} \quad (15)$$

#### Определение показателя воспроизводимости

Показатель воспроизводимости методики анализа – значение неопределенности или приписанной характеристики случайной погрешности результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости.

Воспроизводимость – прецизионность в условиях воспроизводимости. Условия воспроизводимости: при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах, но в различных условиях (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды, экземпляры средств измерений одного типа, разные лаборатории) [ИСО 5725-1-1994].

Предел воспроизводимости:

$$R = CD_{0,95} = 2,77 \cdot \sigma_R \quad (16)$$

Максимальная величина  $|X_1 - X_2| < R$ .

#### Радиоэкологическая оценка

Для анализа накопления радионуклидов в биологических объектах рассчитывали равновесное отношение концентраций (ОК) по формуле (17):

$$OK = \frac{\text{Удельная активность актинида в объекте исследования, Бк/г}}{\text{Удельная активность актинида в воде, Бк/мл}} \quad (17)$$

В основном, отношение концентраций рассчитывали по отношению к воде, однако для организмов, живущих на дне водоема (личинки хирономид) рассчитывали по отношению к донным осадкам.

Для описания накопления радионуклидов в донных отложениях использовали коэффициент распределения (Kd), который рассчитывали по формуле (18).

$$Kd = \frac{\text{Удельная активность актинида в донных отложениях, Бк/г}}{\text{Удельная активность актинида в воде, Бк/мл}} \quad (18)$$

Содержание радионуклидов в донных отложениях определяли из расчета на сухую массу, для биотических образцов – на мокрую. Для расчета равновесного отношения

концентраций и коэффициента распределения брали усредненную величину для различных изотопов одного и того же радионуклида.

### Оценка погрешностей

Для определения погрешностей абсолютных удельных активностей были учтены приборные погрешности, рассчитанные по следующим формулам:

интенсивность

$$I_{\text{погр}} = S_{\text{погр}} \cdot t \quad (19)$$

активность радионуклида (Бк/пробу)

$$A_{\text{погр}} = \frac{I_{\text{погр}}}{p \cdot \text{eff}} \quad (20)$$

выход радионуклида (%)

$$\eta_{\text{погр}} = \frac{A_{\text{погр}}}{A_{\text{метки}}} \cdot 100\% \quad (21)$$

При оценке полученных результатов абсолютных удельных активностей в органах рыб и беззубки, а также процента выщелачивания изотопов америция, плутония и урана из донных осадков водоемов применялся следующий метод расчета погрешностей: в экспериментальных данных отклонения от полученных результатов в основном связаны со случайными погрешностями (систематические погрешности сведены к минимуму): статистикой счета (0,03–5,5%), эффективностью детектирования (2,5–3,6%), приборной погрешностью весов (0,01%), коэффициентом самопоглощения (1,7–2,6%) и случайной неопределенностью измерения – среднее квадратическое отклонение и относительная статистическая неопределенность результатов (0,03–7,7%), что составляет не более 8% от полученных результатов.

Для расчета статистической погрешности результатов последовательного выщелачивания использовался следующий подход:

- среднее значение для выборки n результатов

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} \quad (22)$$

где  $A_i$  – активность радионуклида во фракции



- дисперсия для выборки  $n$  результатов, характеризующая рассеивание результатов относительно среднего значения

$$v = \frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1} \quad (23)$$

- стандартное отклонение

$$s = \sqrt{v} \quad (24)$$

- относительное стандартное отклонение

$$s(\%) = \frac{s}{\bar{A}} * 100\% \quad (25)$$

## 4. Результаты и обсуждение

### 4.1 Методика выделения актинидов из проб различного состава

Определение альфа-излучающих радионуклидов является сложной радиохимической задачей. В отличие от гамма-излучающих, для определения  $\alpha$ -излучающих радионуклидов, в частности актинидов, требуется длительная пробоподготовка, затем разделение и выделение каждого радионуклида отдельно.

В качестве пробоподготовки перед выделением и разделением радионуклидов проводят обычно выщелачивание или растворение предварительно отожжённого образца (450-600°C). Классическим вариантом является кипячение либо в азотной кислоте, либо в смеси азотной и соляной кислот в течение 4 часов [147]. Однако такой вариант подойдет для легкодоступных с физико-химической и биологической точек зрения радионуклидов, например, для легкоподвижного стронция, который полностью выщелочится при кипячении. Однако, если выбрать вариант выщелачивания для актинидов, то есть вероятность, что произойдет неполный переход радионуклидов из минеральной матрицы в раствор [148]. Так как поведение актинидов в водоемах зависит от таких факторов, как окислительно-восстановительные реакции, комплексообразование, сорбция на частицах или коллоидах, растворение-соосаждение [149], то при прочном связывании с минеральной структурой или комплексообразовании выщелачивания будет недостаточно. Необходимо полное растворение образца, в противном случае радиохимический выход уже на первом этапе пробоподготовки будет существенно меньше 100% (на практике выход изотопов плутония при выщелачивании составляет  $\approx 90\%$ ).

Полное растворение образца биологического происхождения без минеральной составляющей легко происходит в кипячении среды азотной кислоты. Для матриц донных осадков или органов, содержащих минеральную часть (панцири, раковины, чешуя, кости и т.д.) обычно используют кипячение в смеси азотной и плавиковой кислот при добавлении перекиси водорода. Такой способ позволяет полностью растворить образец, однако это слишком трудозатратный метод, который по времени может занимать рабочую неделю. Существуют различные методы растворения минеральной части, например, сплавление с метаборатом лития [34], а также другие способы микроволнового или автоклавного вскрытия, однако это сложно реализуемо и необходимо дополнительное лабораторное оборудование.

При работе с большим количеством образцов необходим универсальный способ растворения образцов, содержащих минеральную часть. При последовательном добавлении  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}+\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{HNO}_3$  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 поддержание высших степеней окисления элементов и подавления возможных реакций гидролиза [150]. Минусом такого способа является испарение большого количества сильных кислот, что требует в оснащении лаборатории мощного вытяжного шкафа.

В исследуемых образцах большой проблемой является высокое радионуклидное загрязнение цезием и стронцием. Содержание 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. Содержание актинидов в этих образцах на 2-5 порядков ниже. Поэтому при определении актинидов необходимо избавиться от мешающих катионов  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , а также других солей, содержание которых в исследуемых водоемах сильное превышение по значениям ПДК (см. раздел 4.2), таких как ионов натрия, аммония, нитрат- и хлорид- анионов. Очистка от мешающих солей возможна двумя способами: осаждением только исследуемых актинидов или экстракция с помощью хроматографической колонки всех компонентов пробы и последующий смыв необходимых радионуклидов. При работе также необходимо учитывать маленькую массу навески, так как высокие активности природных проб позволяют с высокой точностью определять содержание радионуклидов, но при работе с образцами необходимо минимизировать, насколько это возможно, дозовую нагрузку.

При использовании для очистки экстракционно-хроматографической колонки DGA Resin (Eichrom Tech., экстрагентом является  $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -тетра-*n*-октилдигликоламид) химические выходы актинидов оказались меньше (40-65%), чем при соосаждении (40-95%). С помощью этой смолы, согласно литературным данным, возможно разделение основных актинидов [151], но на природных образцах это не проверялось, а химические выходы при исследовании реальных образцов всегда оказываются меньше модельных. Низкие выходы при очистке с помощью смолы DGA могут быть связаны с несколькими причинами: 1) потерями при исходном пропускании через колонку – проскоком, 2) возможно связано с тем, что смола больше избирательна к трехвалентным актинидам, а остальные актиниды удерживаются при различных условиях, что невозможно подобрать одни условия среды для

всех исследуемых актинидов, 3) суммарно при высоких содержаниях элементов возможно нехватки сорбционной емкости смолы, 4) возможно неполное смывание актинидов со смолы. Известно, что DGA хорошо удерживает кальций [152] и другие двухвалентные катионы (Рисунок 7), однако в случае исследуемых нами образцов оказалось эффективнее удаление цезия и других одновалентных ионов.

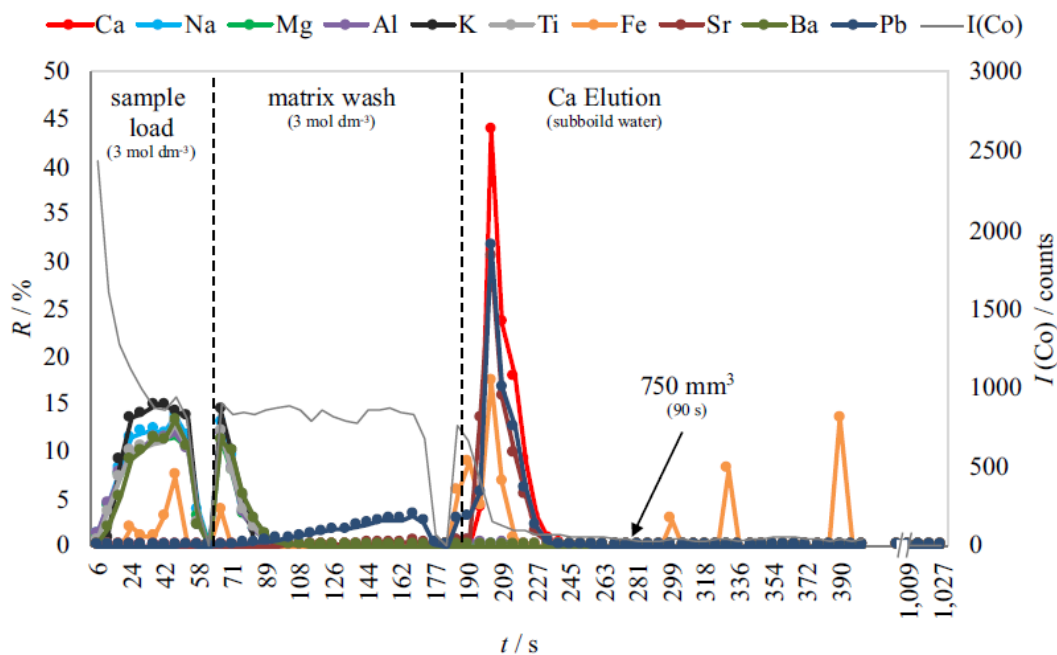


Рисунок 7. Профили элюирования нескольких элементов во время разделения Ca-содержащей матрицы многоэлементного модельного раствора [152]

В методике соосаждения с фосфатом кальция избыток кальция в исходных пробах только помогает в соосаждении, а удаление цезия способствует снижению общей активности исследуемых образцов, что необходимо для уменьшения дозовой нагрузки на исследователя. Удаление нитратов, ионов натрия и аммония в дальнейшем не препятствует прохождению через другие смолы (TEVA, TRU) при разделении актинидов, так как в итоговых растворах получается минимум солей. Единственное, что может мешать дальнейшему разделению актинидов – это фосфат-ионы, которые добавляются как противоион для осаждения. При использовании смолы TRU они влияют на элюирование америция [53], однако концентрация добавляемого гидрофосфата аммония при осаждении составляет 3,2М, необходимый для формирования осадка объем на 20 мл пробы – 3 мл, также при растворении осадка перед разделением с использованием экстракционно-хроматографических смол используется смесь 3М HNO<sub>3</sub>-1М Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ионы алюминия способствуют лучшему удержанию америция на смоле TRU (Рисунок 8).

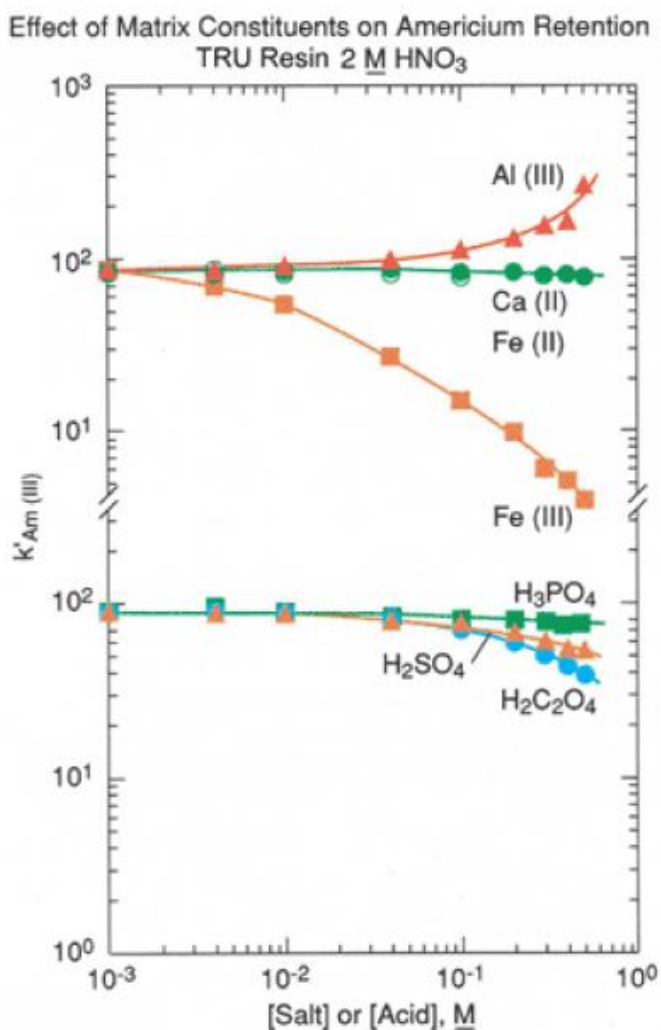


Рисунок 8. Влияние различных составляющих матрицы на удержание Am(III) [53]

Для дальнейшего разделения актинидов были выбраны экстракционно-хроматографические смолы TEVA-TRU. 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, так как исходные матрицы образцов, даже одинаковых, взятых для статистического анализа всегда отличаются от модельного раствора. 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 изучения природных проб полученные показатели являются средними и, главное, что это – подтвержденный большой выборкой показатель.

Таким образом, методика выделения актинидов из проб различного состава включает в себя следующие шаги:

- высушивание образцов
- гомогенизация,
- взвешивание,
- гамма-спектрометрия,
- добавление меток для контроля химического выхода,
- озоление в муфельной печи (450°C, 8 ч),
- растворение образца при последовательном добавлении HNO<sub>3</sub>, HF, HCl+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+HNO<sub>3</sub>,
- осаждение с фосфатом кальция,
- разделение и выделение актинидов с использованием смол TEVA-TRU,
- получение счетного образца для альфа-спектрометрии осаждением актинидов с фторидом церия.

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 (Таблица 10). Показатель правильности не должен превышать 20%, показатель повторяемости – 10%. Предел для показателя воспроизводимости составляет 27,7.

Таблица 10. 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

Параметр воспроизводимости обычно сравнивается между различными лабораториями и оценивается как произведение среднего квадратического отклонения

повторяемости ( $\sigma_r$ ) на предел  $Q(0,95; 2) = 2,77$  – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений (2) и доверительной вероятности  $P(0,95)$ . Однако условиями воспроизводимости являются результаты анализа, полученные по одной и той же методике на идентичных пробах, но в различных условиях, что возможно оценить и в рамках одной лаборатории. Были взяты для параллели выборки результатов, полученные в разные года, разными партиями реактивов, разными наборами мерной посуды, а также добавлены данные, полученные при апробации и внедрении методики в другой лаборатории.

Разработанная методика была внедрена в экспериментальном отделе ФГБУН УНПЦ РМ ФМБА России, что подтверждено актом о внедрении от 06.06.2022 (приложение 1).

#### 4.2 Распределение актинидов в абиотических компонентах водоемов

Абиотические компоненты водоема (донные осадки и вода) являются основными составляющими водоема. Вода может быть поверхностной, придонной, поровой и непосредственно толща воды. Формы нахождения радионуклидов в водоеме зависят от состава воды и донных осадков, а также от исходной формы поступления в водоем. По литературным данным известен состав воды водоемов 4 и 17 [81], также для сравнения стоит привести состав воды водоема 9 (оз. Карачай) [153]. Водоем 9, также как и В-17, является закрытой системой – не является частью ТКВ и на данный момент уже выведен из эксплуатации. В-17 находится на стадии вывода из эксплуатации и является следующим после В-9 по уровню радионуклидного загрязнения на территории ПО.

Из сравнительного анализа химического состава воды (Таблица 11) можно сделать вывод, что водоем 17 по размеру и основным загрязняющим химическим компонентам (нитрат- и сульфат-ионы) близок к показателям водоема 9, что может являться аргументом в пользу сравнения поведения актинидов и их физико-химических форм в водоеме 17, так как в В-9 изучены подземные и поверхностные воды и процент миграции актинидов в подземные воды [154]. Единственным отличием по литературным данным является показатель рН, однако при полевых исследованиях в данной работе показатель рН для поверхностной воды В-17 равен 8,5 (Рисунок 9), что полностью коррелирует со значениями для В-9. В исследуемых пресноводных водоемах значение рН может меняться в течение года в пределах нескольких единиц, что связано с периодическими сливами ЖРО.

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. Химический состав воды водоема 4 не

превышает значения ПДК ни по одному параметру. Исходя из химического состава воды можно сказать, что вода водоемов В-9 и В-17 является нитратно-натриевыми высокоминерализованными щелочными растворами.

Таблица 11. Химический состав воды водоемов 4, 17 и 9 [81], [153].

Параметры	В-4	В-17	В-9
Максимальная глубина, м	3,5	6,5	5
Средняя глубина, м	3,1	2,8	2,2
pH	9,0	6,7	8,4
Eh	+150	+125	–
Кислород (мг/л)	7,4	–	–
<b>Общая жесткость (ммоль/л) (ПДК 3,5)</b>	<b>4</b>	<b>31</b>	–
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (мг/л)	45,6	–	–
F <sup>-</sup> (мг/л)	0,6	–	–
Cl <sup>-</sup> (мг/л)	42,4	63,7	50,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (мг/л) (ПДК 500)	46	122	100
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (мг/л) (ПДК 45)</b>	<b>0,06</b>	<b>2529</b>	<b>4060</b>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (мг/л) (ПДК 3,3)	0,02	<b>298</b>	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (мг/л)	1,51	–	<0,025
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (мг/л)	0,53	–	–
<b>Na<sup>+</sup> (мг/л) (ПДК 200 мг/л )</b>	<b>53,6</b>	<b>270</b>	<b>670</b>

\*ПДК (СанПиН 2.1.4.1116-02)

Исследования окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий показали, что в среднем в водоеме 17 менее щелочная среда, чем в водоеме В-4. Поверхностная вода в целом по водоемам имеет более близкие значения pH и окислительно-восстановительного потенциала, чем придонная. Обнаружены существенные различия между поверхностной и придонной водой водоема В-17. Различия в значениях pH придонной воды связаны прежде всего с различиями химического состава донных осадков. В отличие от водоема 4, в котором происходит постоянное перемешивание воды, и значения pH-Eh постоянны во всех точках отбора, придонные воды непроточного водоема В-17 характеризуются большим разбросом значений pH-Eh (Рисунок 9).



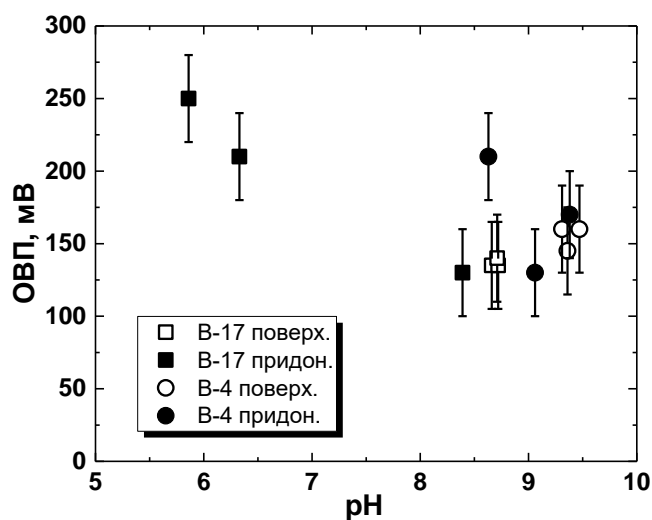


Рисунок 9. Кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия отобранных образцов воды водоемов В-4 и В-17. Погрешность измерений +/- 30 мВ

При таком разбросе значений, растворенные формы актинидов могут находиться в разных степенях окисления (U - +4, +6; Pu - +3, +4, +5, +6; Am - +3). Плутоний в природных водах находится в основном в коллоидной форме, а не в растворенном состоянии [155]. Количество органического вещества в водоеме оказывает сильное влияние на физико-химическую форму актинидов в водоемах [156]. Количество органического вещества в водоеме 4 больше, в связи с чем можно ожидать наличие Pu +3 и +4. Было обнаружено, что придонная вода В-17 более кислая, чем В-4, что также способствует образованию Pu<sup>+3</sup>. Pu +3 и +4 считаются менее растворимыми формами плутония, чем Pu +5 и +6. При этом просто знание степени окисления Pu в растворе недостаточно, чтобы предсказать его поведение, потому что оно сильно зависит от взаимодействия с окружающими твердыми телами: неподвижными и подвижными коллоидными материалами [157]. Pu (IV) легко сорбируется на неорганические и органические поверхности. Для прогнозирования изико-химического состояния плутония и его распределения по компонентам водоема необходимо знать состав поверхности, структуру, концентрацию отдельных неорганических и органических лигандов, константы устойчивости комплексов плутония, а также состав растворенного вещества. Окончательное распределение плутония будет контролироваться взаимодействием Pu с неподвижными и подвижными частицами [158], [159].

В природной среде америций обычно более биодоступен, чем плутоний и другие трансурановые элементы [160], [161]. Фитотоксичность <sup>241</sup>Am также выше даже при его следовых концентрациях [162]–[164].

Сравнивая полученные в полевых условиях значения рН-Eh с диаграммами Пурбе [13] для урана и плутония (Рисунок 10), можно отметить, что для U(VI) характерной

формой нахождения будет трикарбонат-уранил ион  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  в растворе, а для Pu (IV) преобладающей формой –  $\text{Pu}(\text{OH})_4 \text{ aq}$ . Четырехвалентные актиниды образуют устойчивые комплексы в воде и твердые фазы с низкой растворимостью, а пятивалентные – образуют наименее устойчивые комплексы и более растворимые твердые фазы [15]. При исследовании форм актинидов в подземных водах водоема В-9 и оценке миграции было установлено, что уран мигрирует в подземных водах преимущественно в виде анионных трикарбонат-уранила  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ , дикарбонат-уранила  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ , гидроксокарбонатного комплекса  $[(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3]^-$ , а также нейтрального гидроксокомплекса  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  [154]. Для плутония и америция растворенные формы в подземных водах могут быть представлены карбонатами  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ ,  $\text{Pu}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$  и  $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$  [154]. Также в работе [165] установлено, что в грунтовых водах Карачаевского ореола загрязнения преобладающая степень окисления плутония – Pu (IV). Однако пока в литературе нет данных о том, могут ли актиниды изменять свое физико-химическое состояние в подземных водах (поровой, карстовой и т.д.) по сравнению с поверхностной водой водоема проходя сквозь донный осадок.

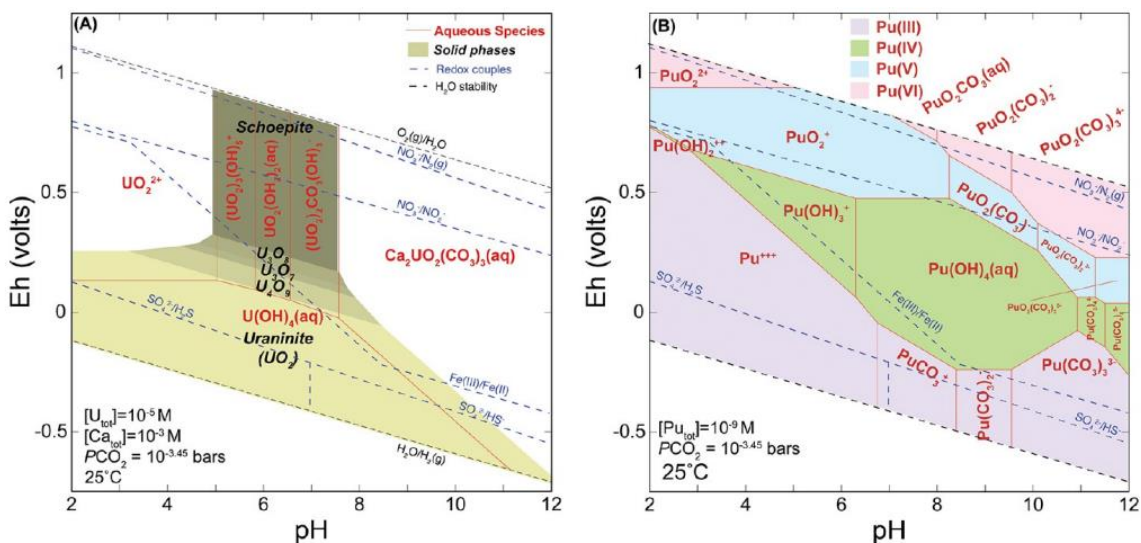


Рисунок 10. Диаграммы Пурбе для урана и плутония в окружающей среде. (А) Области преобладания основных водных видов и минералов, показанные в зависимости от Eh (V) и pH для содержания урана  $[\text{U}_{\text{Tot}}] = 10^{-5} \text{ M}$  в воде, содержащей ионы кальция ( $[\text{Ca}_{\text{Tot}}] = 10^{-3} \text{ M}$ ) и в равновесии с атмосферным  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.45} \text{ бар}$ ). Пунктирные линии определяют экологически значимые окислительно-восстановительные пары, которые показаны для справки. (Б) Состав плутония, где цвета представляют различные степени окисления и соответствующие водные соединения [13]

Проведен анализ удельных активностей  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$   $^{238, 239, 240, 241}\text{Pu}$  и  $^{234, 238}\text{U}$  в абиотических компонентах водоемов В-4 и В-17 ПО «Маяк» (Таблицы 12-13). В донных осадках водоёма В-17 обнаружен  $^{237}\text{Np}$  с удельной активностью 0,6–20,5 Бк/г.

Донные осадки являются основным геохимическим барьером в любом водоеме. Основная часть радионуклидов (более 90%) всегда сконцентрирована в донных осадках, следовательно, от их состава зависит поведение (миграция, распределения) радионуклидов в водоеме. Из литературы [84] 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 сильно не отличается от состава осадков В-17 за исключением существенно большего содержания органических веществ, характерного для пресноводных водоемов исследуемой местности.

В исследованиях 2000-ого года указано, что основная часть активности альфа-излучающих радионуклидов в донных осадках В-17 обусловлена изотопами плутония и америция [84]. Активность донных осадков на 5-6 порядков больше активности воды. Высокие удельные активности исследуемых проб донных отложений позволили определить их значения с высокой точностью. Содержание (активность) различных изотопов плутония в воде водоема В-17 одинаково, но, в отличие от В-4,  $^{238}\text{Pu}$  в донных осадках на порядок меньше, чем  $^{239, 240, 241}\text{Pu}$ . Такое же распределение характерно и для изотопов урана в В-17..

Для В-4 наблюдается одинаковое количество (активность) всех изотопов плутония и урана в донных осадках. Однако в воде  $^{238}\text{U}$  на один порядок меньше, чем  $^{234}\text{U}$ . Необычным является одинаковое содержание изотопов  $^{244}\text{Cm}$  и  $^{238}\text{Pu}$  в донных осадках В-17 и В-4. При этом содержание  $^{238}\text{Pu}$  одинаково в водоемах и в донных осадках, и в воде, а содержание  $^{244}\text{Cm}$  в воде двух водоемов отличается на порядок. Для всех остальных актинидов их содержание в водоемах В-17 и В-4 отличается примерно в 10 раз.

Таблица 12. Содержание изотопов плутония (Бк/г) в донных осадках и в 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 13. 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	$3,7 \pm 0,2 \cdot 10^0$	$1,0 \pm 0,1 \cdot 10^0$	$5,3 \pm 0,2 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^0$

Для америция получены значения активности для поровой воды двух пресноводных водоемов: В-17 –  $(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^1$  Бк/г, для В-4 –  $(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^1$ . Поровая вода заполняет пространство между частицами рыхлых пористых обломочных пород (донных осадков). Значения для двух водоемов одного порядка, хотя для поверхностной воды и донных осадков активности различаются на порядок.

Из сравнения соотношения количества конкретного радионуклида в биотических компонентах водоемов, а именно – поровой воды, поверхностной воды и донных осадков, можно сделать первоначальную оценку подвижности актинидов в водоеме. Несмотря на то, что бóльшая часть радионуклидов всегда будет сконцентрирована в донных осадках, отношение между компонентами покажет степень связывания радионуклидов донными осадками. Например, для водоема 17 более 99% активности америция биотической составляющей водоема сосредоточено в донных осадках и менее 1% – в поровой воде (Рисунок 11). В водоеме 4 в поровой воде находится 3,23% америция.

Содержание радионуклида в поверхностной воде и возможных коллоидных частицах, которые по размеру меньше 450 мкм, значительно меньше 1%. Это высокие значения с точки зрения НРБ 99/2009. Определение форм актинидов в этой абиотической составляющей позволит предположить дальнейшее поведение и возможную миграцию актинидов по водоему и за его пределы.

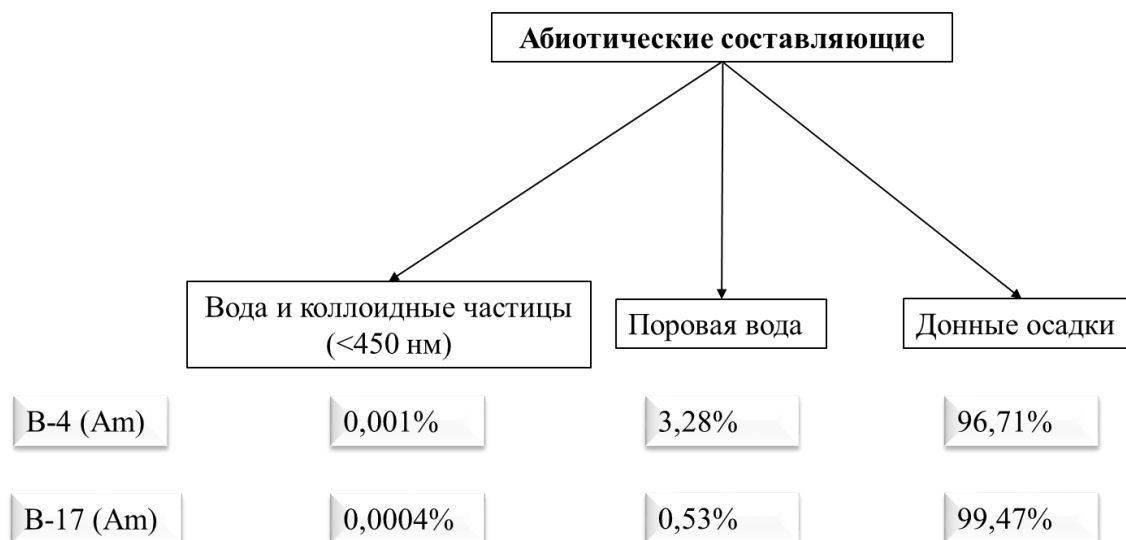


Рисунок 11. Распределение америция в абиотических составляющих водоемов В-4 и В-17

Актиниды в природных водах могут находиться в растворе или сорбироваться на крупных частицах взвеси и на коллоидных частицах. Для определения форм в воде используют последовательную фильтрацию через серию фильтров различных размеров. Для воды водоема В-17 была проведена последовательная фильтрация через три фильтра, размер фильтров составлял 25 мкм, 0,45 мкм и 10 кДа. Первый фильтр задерживает крупные частицы, пропуская взвешенное вещество, коллоидные частицы и растворенные формы. Через второй фильтр проходят коллоидные частицы и растворенные формы, через фильтр размером 10 кДа проходят только растворенные формы. После анализа растворов, прошедших через каждый фильтр, были определены формы актинидов в воде В-17 (Рисунок 12).

Растворимость актинидов ограничивается главным образом двумя свойствами: стабильностью твердого вещества (его растворимостью), содержащего непосредственно актинид, и стабильностью комплексообразующих частиц в растворе. Актинид будет осаждаться, когда его концентрация в растворе станет выше термодинамической (равновесной) концентрации (растворимости) твердого вещества, контролирующей растворимость, или если кинетика благоприятствует образованию твердого вещества с более высокой растворимостью [149]. Образование твердого вещества устанавливает

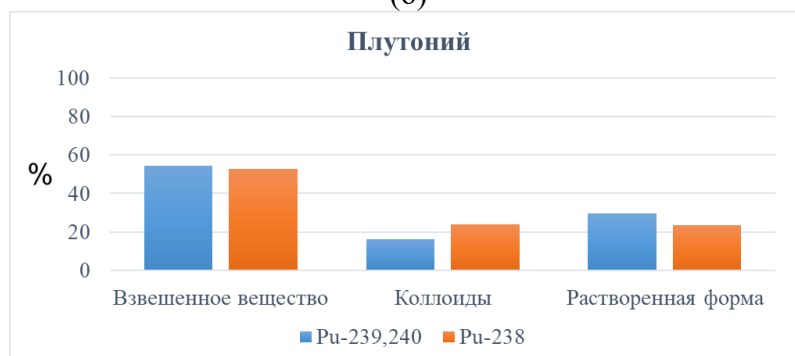
верхний предел концентрации актинидов в растворе. Далее предпочтительная форма нахождения в воде зависит от степени окисления и химических свойств конкретного актинида.



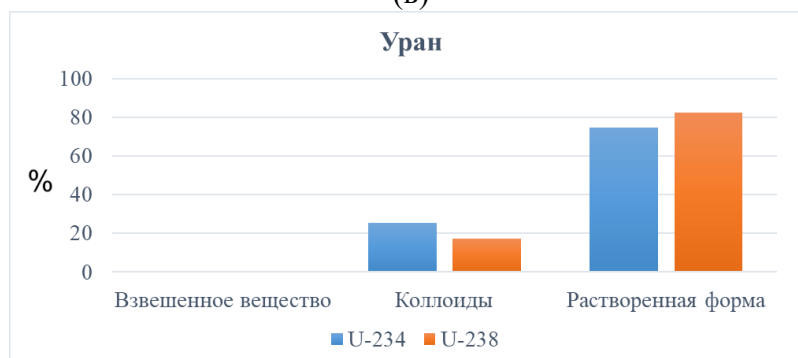
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 12. Формы актинидов в воде В-17: а – Am, б – Cm, в – Pu, г – U

Америций и кюрий одинаково распределены между взвешенным веществом и растворенной формой, а также наблюдается полное отсутствие коллоидной формы

(сорбированной на коллоидных частицах). Взвешенное вещество (частицы менее 25 мкм и более 0,45 мкм) может быть представлено как неорганическими частицами, с сорбированными актинидами на поверхности, так и органическим происхождением. Как уже было сказано, известно сильное влияние органического вещества на формы присутствия урана, и как схожего по свойствам элемента, кюрия.

При миграции плутония в растворе могут протекать различные процессы – окислительно-восстановительные реакции в растворе или на поверхности минералов, сорбция, коллоидный перенос, простая диффузия на поверхности раздела горных пород, соосаждение и минерализация. Также известно, что микробы могут влиять на миграцию актинидов либо путем прямой ассоциации, либо помогая поддерживать восстановительную среду [149]. Для плутония в природных водах характерная форма присутствия – сорбция на коллоидных частицах. Однако в поверхностной воде водоема В-17 плутоний представлен в наибольшей степени во взвешенном веществе (53%) и почти равно распределён между коллоидной и растворенной формой с небольшим преобладанием растворенной формы. Определено, что природные и синтетические гуминовые кислоты образуют комплекс с U(VI), а также могут играть роль в комплексообразовании Pu(VI) [166].

В подземных водах водоема В-9 основная часть плутония находится в коллоидных частицах [133]. В пробах подземных вод на удалении от озера Карачай 1,1 км отношение Pu (коллоид.) : Pu (растворен.) равно 2, для урана – 3 [133]. Для поверхностной воды В-17 такое отношение для плутония равно 1, для урана – 0,2. Исходя из полученных данных можно сказать, что при прохождении воды сквозь донный осадок возможна сорбция растворенной формы на коллоидных частицах, так как вероятно происходит изменение кислотности среды (рН), окислительно-восстановительного потенциала, уменьшение количества растворенного кислорода или полная смена на анаэробные условия.

В природной среде U(VI) находится в форме растворимых соединений, поэтому основная его часть (~80%) содержится в растворимой фракции, меньшая – в коллоидной форме. Уран, в сложившихся в водоеме условиях, практически не сорбируется на взвешенных частицах, что делает его наиболее подвижным, и склонным к миграции в подземные воды. Для В-9 определено, что наибольший вклад в общую активность подземных вод (97%) среди других актинидов (Pu, Am, Cm, Np) вносят именно изотопы урана, хотя его вклад в общую активность поверхностной воды всего 3,8% [154].

### Пространственное распределение актинидов по водоемам

Определено пространственное распределение актинидов по водоему на основании удельных активностей донных осадков в разных точках отбора (Таблица 14). Станции отбора проб (Рисунок 5) для обоих водоемов располагались в прибрежных участках. Для визуализации пространственного распределения полученные значения с глубинами точек отбора представлены на Рисунке 13. 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. В водоеме В-17 находится затопленная плотина, расположена немного восточнее места сброса ЖРО [144].

Таблица 14. Пространственное распределение актинидов [Бк/г] в водоемах В-4 и В-17

А, Бк/г	В-17/1	В-17/3	В-17/4	В-4/1	В-4/2	В-4/5
Pu-241	$7,90_{\pm 0,8} \cdot 10^2$	$1,49_{\pm 0,1} \cdot 10^3$	$1,51_{\pm 0,2} \cdot 10^3$	$6,55_{\pm 0,7} \cdot 10^2$	$6,36_{\pm 0,6} \cdot 10^2$	$5,22_{\pm 0,5} \cdot 10^2$
Pu-239,240	$7,3_{\pm 0,5} \cdot 10^2$	$1,02_{\pm 0,07} \cdot 10^4$	$1,25_{\pm 0,09} \cdot 10^3$	$3,99_{\pm 0,3} \cdot 10^2$	$2,96_{\pm 0,2} \cdot 10^2$	$4,0_{\pm 0,3} \cdot 10^2$
Pu-238	$2,2_{\pm 0,2} \cdot 10^2$	$1,00_{\pm 0,09} \cdot 10^3$	$4,68_{\pm 0,5} \cdot 10^2$	$4,41_{\pm 0,4} \cdot 10^2$	$3,22_{\pm 0,2} \cdot 10^2$	$4,8_{\pm 0,5} \cdot 10^2$
Np-237	$6,2_{\pm 2} \cdot 10^{-1}$	$2,1_{\pm 0,3} \cdot 10^1$	$1,39_{\pm 0,3} \cdot 10^0$	н/о	н/о	н/о
U-234	$1,2_{\pm 0,1} \cdot 10^1$	$1,3_{\pm 0,1} \cdot 10^1$	$2,85_{\pm 0,2} \cdot 10^1$	$7,50_{\pm 0,01} \cdot 10^{-1}$	$1,65_{\pm 0,1} \cdot 10^0$	$1,5_{\pm 0,1} \cdot 10^0$
U-235	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
U-238	$6,7_{\pm 0,6} \cdot 10^0$	$4,8_{\pm 0,6} \cdot 10^0$	$1,15_{\pm 0,08} \cdot 10^1$	$7,08_{\pm 0,01} \cdot 10^{-1}$	$1,21_{\pm 0,1} \cdot 10^0$	$1,1_{\pm 0,1} \cdot 10^0$
Am-241,243	$1,5_{\pm 0,1} \cdot 10^3$	$1,60_{\pm 0,07} \cdot 10^4$	$2,41_{\pm 0,09} \cdot 10^3$	$3,7_{\pm 0,3} \cdot 10^2$	$3,2_{\pm 0,2} \cdot 10^2$	$4,5_{\pm 0,3} \cdot 10^2$
Cm-244	$1,9_{\pm 0,1} \cdot 10^2$	$2,3_{\pm 0,3} \cdot 10^1$	$3,6_{\pm 0,4} \cdot 10^2$	$1,6_{\pm 0,1} \cdot 10^0$	$1,4_{\pm 0,1} \cdot 10^0$	$2,0_{\pm 0,2} \cdot 10^0$

\*н/о – не обнаружен

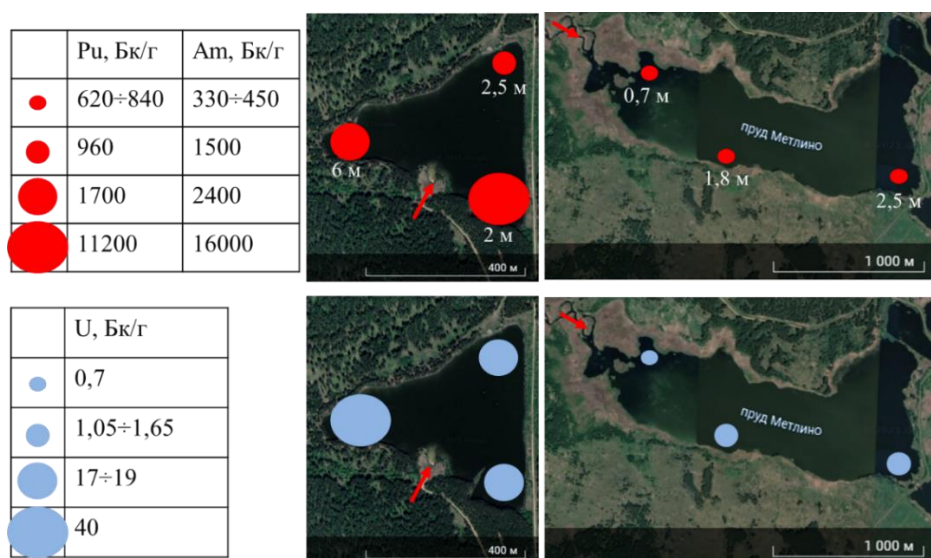


Рисунок 13. Пространственное распределение актинидов по водоемам



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 В-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).

Из литературы известно, что в активность воды водоема В-17 наибольший вклад вносят сорбированные на взвешенных частицах альфа-излучатели и активность альфа-излучающих радионуклидов в этих пробах определяется главным образом с америцием-241. Также установлено, что альфа-излучающие радионуклиды достаточно равномерно распределены по всей толще воды [84]. Однако данные о пространственном распределении актинидов в донных отложениях водоемов В-4 и В-17 отсутствуют. В литературе приведены только усредненные данные, по всем точкам отбора или по глубине профиля.

Одинаковое распределение америция и плутония по двум исследуемым водоемам указывает на то, что поступление  $^{241}\text{Am}$  в водоемы определяется, в основном, распадом материнского  $^{241}\text{Pu}$ . Период полураспада  $^{241}\text{Pu}$  14,35 лет, а  $^{241}\text{Am}$  – 432 года. Америций и плутоний обладают различными химическими свойствами и по-разному ведут себя в окружающей среде. Высокое содержание органических веществ может провоцировать схожее поведение и нахождение этих двух радионуклидов в одинаковой форме, однако в В-17 дефицит органического вещества. Таким образом, одинаковое распределение америция и плутония свидетельствует о накоплении америция из плутония.

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

При попадании радиоактивных отходов в воду радионуклиды сорбируются на донных осадках, которые играют роль дальнейшего геохимического барьера. Время сорбции и физико-химические формы (и, как следствие, возможность десорбции) помогают определить дальнейшую биологическую доступность в водоеме.

При исследовании форм нахождения актинидов был проведен эксперимент по десорбции (приложение 2) радионуклидов из донных осадков водоемов 4 и 17. Определение процента десорбции актинидов проводили четырьмя растворами: водой, схожей по составу

с водой водоемов; 0,1 М раствором соды; ацетатным буферным раствором  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  – 6,68 М; 0,001 М раствором азотной кислоты. Растворы отличаются по ионной силе и рН. Отбор аликвоты производили каждые 1, 3, 5, 24 часа и далее каждые сутки до установления равновесия. На Рисунок 14 представлена кинетика десорбции альфа-излучающих радионуклидов из донных осадков исследуемых водоемов.

Для водоема В-17 было определено с помощью гамма-спектрометрии выщелачивание менее 1% от общей исходной активности  $^{241}\text{Am}$  только раствором ацетатного буфера. Погрешность полученных результатов достаточно велика, поэтому полученные результаты можно объяснить смывом америция с поверхности частиц осадка. Других альфа-излучающих радионуклидов при десорбции обнаружено не было, что подтверждено ЖС спектрометрией.

Для водоема В-4 выщелачивание альфа-излучающих радионуклидов сильно отличается от В-17. В ацетатный буферный раствор (рН = 5,6) удалось извлечь до 50% исходной активности осадка. Но даже в раствор соды (рН = 11,1) переходит около 15% исходной альфа-активности образца. Активность альфа-излучающих радионуклидов была определена с помощью ЖС спектрометрии. Показатели рН растворов соды и ацетатного буфера сильно отличаются, в других растворах не обнаружено выщелачивание  $\alpha$ -излучающих радионуклидов, возможно, такой результат связан с показателем ионной силы (0,3 для раствора соды и 6,66 для ацетатного буферного раствора). Авторы [167] утверждают, что органическое вещество играет важную роль в переносе радионуклидов, на примере плутония доказано, что именно органическое вещество естественного происхождения контролирует биогеохимию радионуклида. Необходимо понимать взаимодействие радионуклидов с органическим веществом, так как в различных экологических системах в зависимости от рН, окислительно-восстановительных условий, минерального состава осадков, растительности и т.д. формируется органическая составляющая, которая затем может выступать либо как источник, либо как поглотитель радионуклидов [167].

В модельных экспериментах сорбция плутония и кюрия на естественных илах составляет 98-99% за один летний сезон [168]. В работе [168] было показано, что сорбция  $\text{Pu}(\text{IV})$  на предварительно простерилизованном иле происходит менее полно, чем при сорбции на естественных илах, что возможно связано с окислительно-восстановительной реакцией с помощью микроорганизмов (восстановление до трехвалентного). Биологическая сорбция актинидов на естественных илах (65% сорбированных актинидов) эффективнее физико-химической (35%) [168].

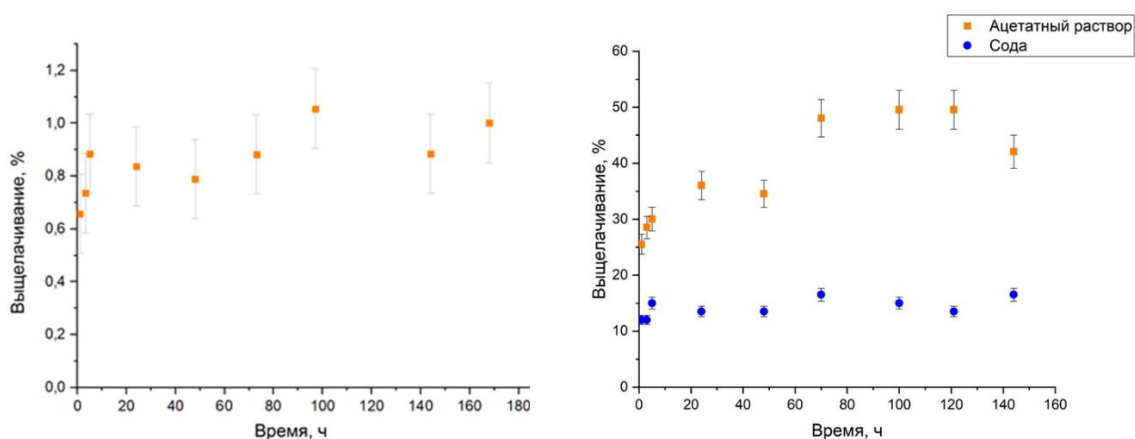


Рисунок 14. Выщелачивание альфа-излучающих радионуклидов из донных осадков водоемов В-17 (слева) и В-4 (справа)

Для более детального понимания форм нахождения актинидов (Pu, U, Am) в донных осадках водоемов В-4 и В-17 было проведено последовательное выщелачивание по методу Tessier (Рисунок 15) [103]. Нами была дополнительно введена фракция «водорастворимая». Для поверхностного смыва актинидов с частиц донных осадков и оценки подвижных и легкодоступных форм, которые могут вызывать в динамической системе нарушение равновесия – так как это допущение позволяет нам рассчитать коэффициент распределения и рассматривать систему как стабильную, однако в этой фракции актинидов не обнаружено, что подтвердило данные эксперимента по десорбции. Обменная и карбонатная фракции являются физико-химически наиболее подвижными и биологически доступными, поэтому содержание радионуклидов в этих фракциях представляет наибольший интерес для оценки опасности загрязнения донных отложений.

Одним из основных замечаний к методу последовательного выщелачивания является возможность перераспределения выделяемых металлов (радионуклидов) в течение реакции. Так называемое, повторное поглощение, когда во время реакции одна геохимическая фаза растворяется (например, карбонаты), высвободившиеся ионы металлов, связанные с этой фракцией, могут повторно абсорбироваться на оставшиеся частицы твердой фазы посредством гидролиза или осесть на неорганический осадок перед разделением фаз, таким образом давая неоднозначные результаты [169]–[173]. Были проведены эксперименты [115], которые показали, что включение промежуточной промывки 5% ЭДТА снижает адсорбцию Am (Cm) и Pu на оставшихся поверхностях твердой фазы, однако на выщелачивание урана эта процедура не повлияла. Был сделан

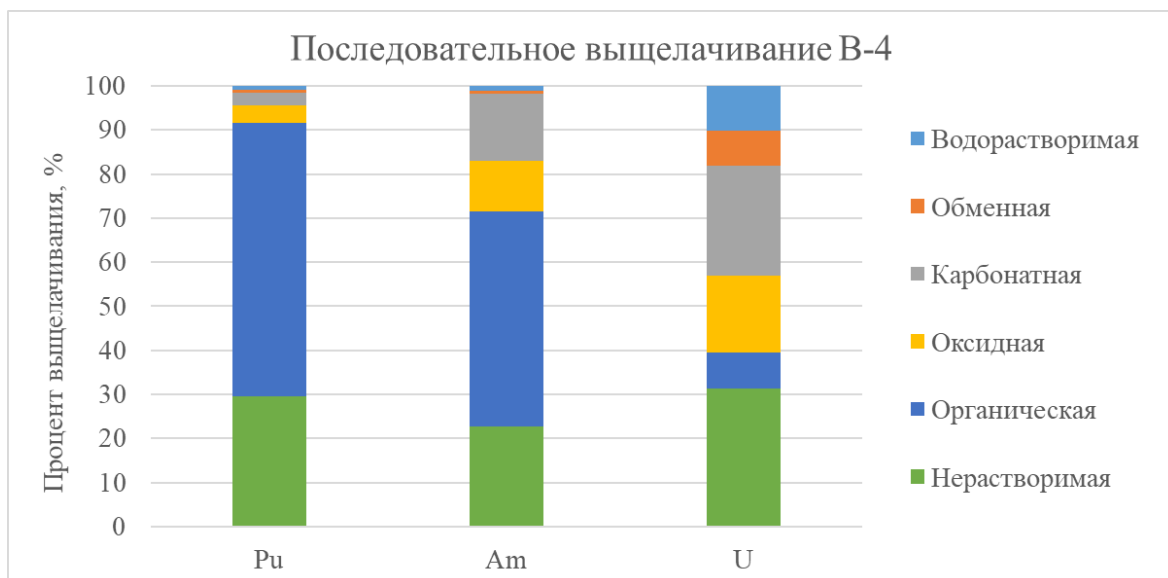
ключевой вывод, что использование раствора для полоскания межфазной поверхности в методе последовательного выщелачивания должен определяться целями исследования. Если радионуклид десорбируется при применении реагента, часть десорбированных частиц будет перераспределена между другими частицами твердой фазы. Однако это явление, вероятно, произойдет и в естественной среде. Таким образом, применение схемы без промывки поверхности раздела может быть лучшим индикатором ожидаемого поведения актинидных элементов для оценки биодоступности при определенных значениях рН и других условиях выщелачивания [115]. Также в работе [139] для тщательного изучения этих эффектов был проведен синтез модельных фаз, в которые поочередно добавлялись металлы. Но эта процедура приемлема только для почв, модели донных отложений не подходят для тестирования повторной абсорбции, такой подход авторы считают нереалистичным [139].

Нами был проведен классический вариант последовательного выщелачивания. Выбор конкретного метода определяется научной задачей, так как способов, модификаций использования различных реагентов существует очень много. Для наших целей первоочередным является сравнительный анализ с литературными данными, в этом случае исходный вариант метода Tessier подходит больше всего – массив литературных данных превосходит количество результатов, проведенных другими способами.

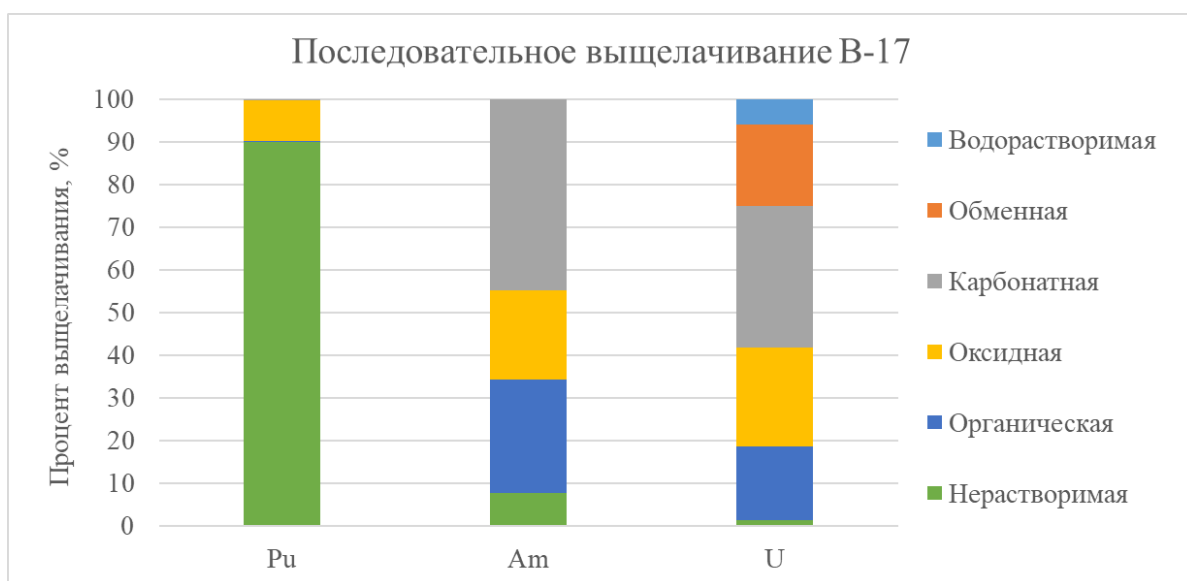
Полученные результаты показывают различное распределение актинидов во фракциях донных осадков водоемов В-4 и В-17. Процентное распределение последовательного выщелачивания америция из донных осадков двух пресноводных водоемов показало отличие во фракциях, связанных с карбонатами и органическим веществом, что может быть объяснено разным составом донных отложений. Как описывалось ранее, донные отложения водоема В-17 на 90% состоят из неорганических веществ и лишь на 10% из органических. Видовое разнообразие водоема В-4 заметно богаче водоема В-17 [93], что является причиной большого количества америция во фракции, связанной с органическим веществом.

Поведение плутония в окружающей среде и изменение его форм может быть результатом одновременно нескольких происходящих процессов, например, сорбция в сочетании с реакциями восстановления на границе вода-минеральная часть или в растворе за счет реакции осаждения [174]. Плутоний в образцах окружающей среды плохо растворим [175]. В растворимом виде Pu может находиться сразу в нескольких степенях окисления (+3, +4, +5 и +6). Растворимость/комплексобразование и подвижность плутония в естественных водах сильно различаются: в состоянии +3 и +4 плутоний легче сорбируется

и является менее растворимым из-за высокого заряда ионов, в сравнении с валентностью V и VI, которые представлены ионами  $\text{PuO}_2^+$  и  $\text{PuO}_2^{2+}$ , соответственно [174].



(а)



(б)

Рисунок 15. Результаты последовательного выщелачивания из донных осадков водоемов (а) В-4 (б) В-17

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. Растворимый U (VI) может диффундировать из насыщенной кислородом придонной воды в отложения, а затем может осаждаться путем восстановления

до нерастворимого U (IV), если окислительно-восстановительный потенциал достаточно низкий [124]. Считается, что физико-химическая форма урана в осадке определяется типом осадка и предполагают, что процесс накопления  $^{238}\text{U}$  различается в зависимости от акватории [176].

Рассмотрим формы нахождения и содержание исследуемых радионуклидов в каждой фракции.

**Обменная фракция.** Обменные катионы удерживаются в образце за счет слабых электростатических взаимодействий, их поведение определяют процессы ионного обмена. Изменение ионного состава среды и понижение pH раствора приводят к мобилизации обменных ионов [108]. Обменная фракция является подвижной по физико-химическим показателям и биологически легкодоступной. Америций и плутоний не были обнаружены в этой фракции, что говорит о низкой вероятности обратной десорбции в воду. Для урана эта фаза содержит водорастворимые частицы, например, свободный ион уранила или слабо адсорбированные формы урана на водорастворимых солях, минералах и других возможных частицах. Таким образом, он представляет собой наиболее подвижный и потенциально наиболее доступный актинид в окружающей среде. Для большинства почв очень небольшая часть общего извлеченного U связана с этой фазой (2%), за исключением щелочной почвы, в которой около 20% U связано с водорастворимой и способной к обмену фракцией [177].

**Карбонатная фракция.** Также является кислоторастворимой [178], [179]. На данной стадии извлекаются металлы, соосажденные с карбонатами, а также адсорбированные на поверхности соединений, извлекаемые на следующих стадиях. Металлы извлекаются из образца при значении pH близком к 5. Для водоема В-17 обнаружена наибольшая часть америция (32,7%). Комплексообразование америция с карбонатами характерно для химии этого элемента и используется для его отделения в других областях радиохимии [180]. Максимальное количество америция, связанного с карбонатными комплексами подтверждено многими исследователями [181], [182]. Вероятно, из-за низкого содержания карбонатов в составе донных осадков водоема В-4 в этой фракции обнаружено минимальное количество америция и плутония. Результаты последовательного выщелачивания зависят от многих факторов, одним из главных является состав исследуемых донных осадков. При содержании карбонатов (кальцит, доломит) в образце около 10% значительная часть плутония (30%) и америция (50%) находится в этой фракции [115]. И, напротив, минимальное присутствие плутония во фракции, связанной с карбонатами, ожидается в донных осадках, не содержащих карбонатных соединений [43]. Образование комплексов U, образованных с карбонатами зависит от pH и увеличивает

растворимость и доступность U [124], [183]. В исследованиях [177] шести разных типов почв в этой фракции наблюдались большие различия содержания урана между выбранными почвами. Наибольшее количество урана в первых двух фракциях было обнаружено в щелочной почве, что может быть связано с высоким значением pH и содержанием CaCO<sub>3</sub>, что способствует образованию растворимых и стабильных уранилкарбонатных комплексов и снижает сорбцию U почвой. Однако также авторы [177] указывают, что для процентного содержания U, извлеченного на втором этапе, не было обнаружено корреляции с содержанием CaCO<sub>3</sub> в почвах.

**Фракция, связанная с железомарганцевыми оксидами.** Фракция является легко и умеренно восстанавливаемой, здесь выщелачиваются оксиды марганца и аморфные оксиды железа и алюминия. Такие соединения по физико-химической подвижности умеренно и трудно мобилизуемые; средне биодоступны. Восстанавливаемый материал почвы в основном состоит из оксидов железа и марганца, в частности, известные для фиксации металлов в следовых количествах [184]. Fe-Mn оксиды не стабильны в восстановительных условиях. Выщелачивание металлов, связанных с железомарганцевыми оксидами проводится при низких показателях pH – 2, что указывает на низкую биодоступность радионуклидов, с ними связанных. Обнаружена значительная часть америция (15,4% для донных осадков водоема В-17 и 13,1% – для В-4). Наибольшее содержание америция обычно наблюдается во фракциях, связанных с карбонатами, железомарганцевыми оксидами и связанной с органическим веществом. В среднем, количество америция во фракциях, связанных с Fe-Mn оксидами и органическим веществом распределено одинаково. Различное содержание может отличаться из-за химического состава почвы, преобладания различных компонентов.

В работе [114] показано, что в минеральных почвах (серые лесные почвы, отобранные на юге Германии), в которых содержание марганца 1190 мг/кг и органического вещества 7,4%, около 10% плутония находится во фракции, связанной с железомарганцевыми оксидами. И, напротив, для почвы с высоким содержанием органического вещества (95%) и низким – марганца (68 мг/кг) (подзолистая Al-Fe почва из тайги северной Финляндии) присутствие плутония во фракции Fe-Mn оксидов составляет около 5%. Такое распределение полностью сходится с полученными результатами содержания плутония в данной фракции для донных осадков водоемов В-17 (≈10%) и В-4 (≈5%).

Считается, что уран поглощается гидроксидом железа (III) или оксидом марганца (IV) и оседает на дне [185]. В работе [176] описывается, что большая часть <sup>238</sup>U (от 60% до 70%) в илистых отложениях озера Обучи (Япония) была обнаружена во фракциях,

связанной с карбонатами (от 28% до 47%) и Fe-Mn оксидами (от 18% до 35%). Эти оксиды могут поглощать металлы с помощью таких механизмов, как соосаждение и адсорбция [139].

**Фракция, связанная с органическим веществом.** На этой стадии экстрагируются устойчивые органические соединения и сульфиды, соли гуминовых кислот и фульвокислот. Биологически фракция труднодоступна и физико-химически трудно мобилизуема. Америций в процентном соотношении находится приблизительно в таком же количестве, что и во фракции, связанной с железо-марганцевыми оксидами для донных осадков водоема В-17 и в преобладающем количестве для осадков В-4.

Для донных осадков водоема В-4 обнаружено 50% плутония, связанного с органическим веществом. Известно, что содержание плутония в этой фракции напрямую зависит от содержания органического вещества в донных осадках [186]–[188]. При содержании органического вещества около 1,5% в работе [116] содержание плутония составляло 15% и при уменьшении органического вещества по мере углубления по профилю полностью сохраняется корреляция с содержанием плутония.

Осадки, богатые органическим веществом, содержат уран, полученный из морской воды, и его концентрации коррелируют с количеством органического вещества в отложениях [189], [190]. Уран в воде может биоаккумулироваться фитопланктоном (*Chlorella regularis* и др.) – принимая во внимание процесс адсорбции, считается, что  $^{238}\text{U}$  в воде озера либо поглощается взвешенными органическими веществами, такими как фитопланктон, либо непосредственно адсорбируется органическими веществами в воде озера, а затем оседает и накапливается на дне [191]. Таким образом, органическое вещество действует как поглотитель урана на дне озера. Уран в озерной воде образует стабильные коллоидные комплексы с гуминовыми кислотами [192]. Уран, также, как и плутоний в донных отложениях имеет разные физико-химические формы в зависимости от количества органического вещества и типа осадка. Хотя предполагается, что загрязнители, связанные с окисляемой фазой почвы, остаются иммобилизованными в течение более длительных периодов времени, они могут стать доступными в результате процессов разложения [139]. Также в донных осадках озера установлено, что содержание урана во фракции, связанной с органическим веществом (от 11% до 20%) вблизи центра водоема выше, чем на станции отбора у берега (7%) [176].



**Нерастворимый остаток.** В остаточной фракции наблюдается наибольшее количество плутония. Фракция физико-химически является неподвижной и биологически недоступной.

Для америция лишь остаточная часть (10-20%) прочно связана с труднорастворимыми минералами донного осадка. Интересен тот факт, что в В-17 америций меньше представлен в нерастворимом остатке, чем в осадках В-4. Возможно, со временем форма америция изменится, так как В-17 введен в эксплуатацию раньше В-4 или также возможен разный исходный источник поступления актинида в водоемы.

Для плутония в отсутствии большого количества органического вещества характерно прочное удержание и связывание минеральной составляющей донных осадков, что подтверждено присутствием в В-17 в нерастворимом остатке более 90%.

По литературным данным уран в песчаных донных отложениях находится более 50% в нерастворимом остатке [176]. При исследовании форм нахождения  $^{238}\text{U}$  в стандарте донных осадков Ирландского моря МАГАТЭ-135 – отобраны примерно в 25 км от перерабатывающего предприятия в Селлафилде было получено около 75% урана в нерастворимой фракции. Равное распределение между фракциями, связанными с карбонатами и Fe-Mn оксидами (около 15%) и минимальное количество во фракции, связанной с органическим веществом и обменной (около 6%) [115]. В работе исследования различных типов почв авторы не обнаружили корреляции между извлеченными фракциями и индивидуальными свойствами почвы. Предполагается, что различие в физико-химических формах урана сложно взаимосвязано с историей загрязнения почвы и различными свойствами почвы. В крупномасштабном эксперименте (18 почв) с однородной историей загрязнения сложность поведения U в почве вызвала двухфазную связь между концентрацией почвенного раствора (потенциально связанной с водорастворимой фракцией) и pH [193], и никакой существенной связи между поглощением U растениями из-за свойства почвы не наблюдалось [194].

#### 4.3 Радиоэкологическая оценка воздействия актинидов на объекты окружающей среды

##### 4.3.1 Коэффициент распределения

Коэффициент распределения ( $K_d$ ) позволяет оценить поведение радионуклидов ввиду их перераспределения между фазами донный осадок-вода.  $K_d$  варьируется в

зависимости от химических свойств радионуклидов и почвы (донных осадков). Высокое значение коэффициента распределения говорит, что основная часть активности находится в донных осадках и, следовательно, о небольшой возможности миграции, в то время как низкий показатель указывает на активную миграцию не только с частицами донного осадка, но и путем проникновения вниз по профилю с возможностью попадания в грунтовые воды.  $K_d$  могут различаться на три порядка для одного радионуклида. Плутоний ( $K_d = 5,5 \cdot 10^2$  для песка и  $1,8 \cdot 10^3$  для органической почвы) и америций ( $K_d = 2,0 \cdot 10^3$  для песка и  $1,1 \cdot 10^5$  для органической почвы) обычно не мигрируют в почвах [15].

Полученные значения коэффициентов распределения актинидов для донных осадков пресноводных водоемов В-17 и В-4 (Рисунок 16) показали одинаковые значения для изотопов, что подтвердило правильность полученных значений. В водоеме 17  $K_d$  для  $^{239}, ^{240}\text{Pu}$  выше, чем для  $^{238}\text{Pu}$ , однако в рамках погрешности – эти значения сходятся, увеличенная погрешность в этом случае связана с неравномерным распределением изотопов  $^{239}, ^{240}\text{Pu}$  по водоему. При расчете параметра  $K_d$  для исследуемых водоемов брались средние по водоему значения для изотопов. В водоеме 4 распределение всех изотопов более равномерно, чем в водоеме 17 (см. П. 4.2). В рамках погрешностей, можно сказать, что параметры  $K_d$  для двух водоемов одинаковые. Наблюдается тенденция, что все же в В-4  $K_d$  немного ниже, чем в 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.

В работе [195] утверждается, что  $K_d$  зависит не только от типа почвы, но и от формы радионуклида – для формы Pu (III+IV)  $K_d$  составляет  $10^5$ - $10^6$ , а вот для Pu (V+VI) –  $10^3$ - $10^4$ .

Высокие значения для плутония, америция и кюрия указывают на низкую потенциальную возможность миграции этих актинидов в дальнейшем в подземный водоносный горизонт. А вот невысокие по сравнению с этими актинидами значения  $K_d$  для урана показывают его возможность в дальнейшем распространения за пределы водоема. Такие факты подтверждены для водоема В-9 [154] – основной вклад в подземные воды среди актинидов вносят изотопы урана. Он образует в подземных водах ореол, превосходящий по площади ореолы не только всех трансурановых элементов (в целом, все актиниды можно расположить в следующий ряд по убыванию площади их ореолов:  $\text{U} > ^{237}\text{Np} > ^{241}\text{Am} > ^{239+240}\text{Pu} > ^{244}\text{Cm}$ ), но и вообще всех техногенных радионуклидов, поступающих из оз. Карачай [154]. Распространение актинидов в подземных водах В-9 не превышает 3 км от центра водоема в каждую сторону.

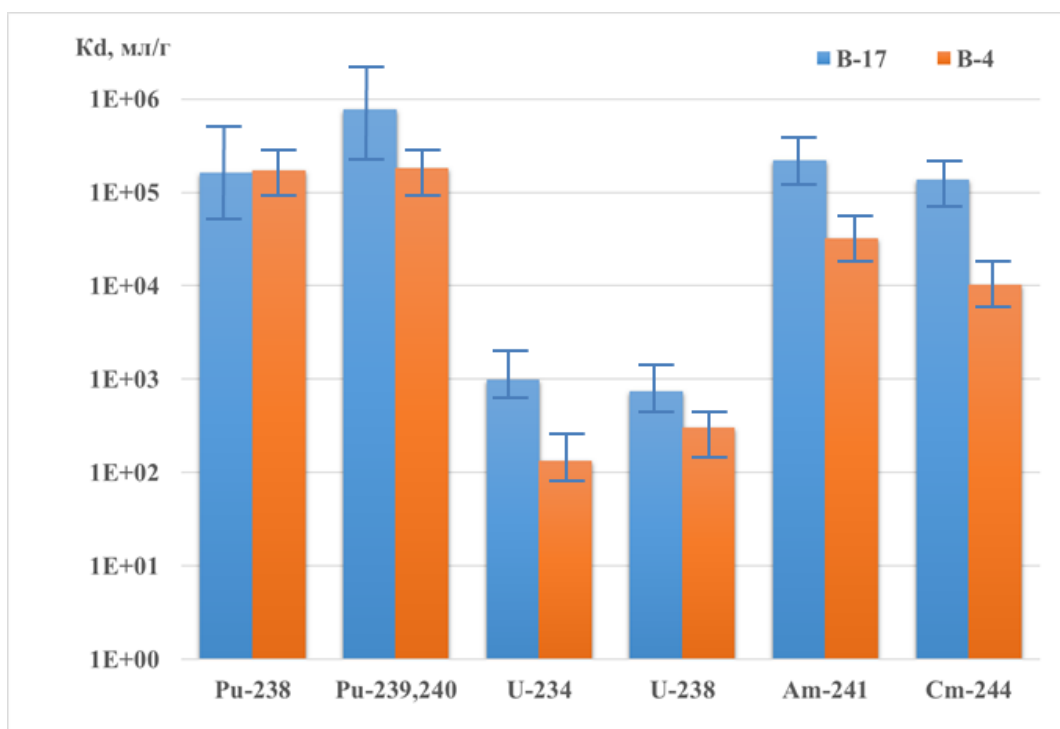


Рисунок 16. Коэффициенты распределения актинидов в водоемах В-4 и В-17 ПО «Маяк»

В рамках радиоэкологической оценки, а также для прогнозирования возможных проектных и запроектных аварий при строительстве АЭС МАГАТЭ периодически издает «справочник по значениям параметров для прогнозирования переноса радионуклидов в наземной и пресноводной среде» [134]. Последнее обновление было в 2014 году. В этом справочнике собраны разные значения показателей Kd и ОК для морской, пресноводной и наземной экосистем. Приведенные данные основаны на модельных и реальных исследованиях. Значения ОК приведены для различных гидробионтов и радионуклидов в диапазоне значений, если существуют литературные данные. Значения для Kd усреднены и приведены для радионуклидов. При сравнении литературного значения Kd из справочника МАГАТЭ [134] и полученных результатов (Рисунок 17) можно сделать вывод, что значение для расчетов МАГАТЭ соответствует консервативному подходу. Хотя для плутония значения для В-17 и справочное сходятся.

Понятие «консервативный» подразумевает пессимистический учёт неопределённостей и погрешностей разного рода. Согласно общепринятой философии безопасности МАГАТЭ, при невозможности квантификации, т.е. сопоставление в соответствие с вероятностью, неопределённости параметров, следует использовать их консервативные значения даже в реалистических анализах [196].

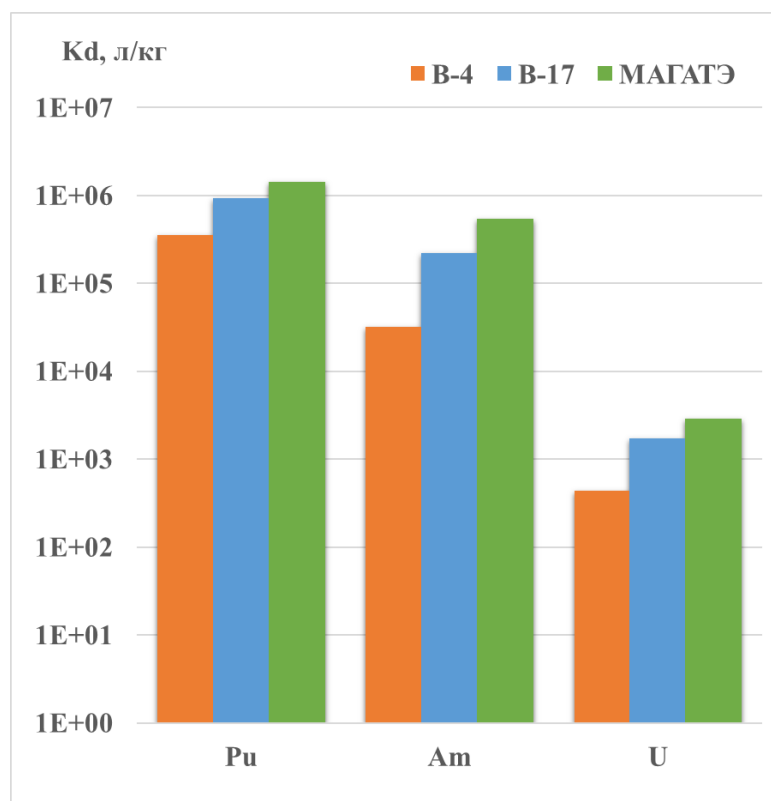


Рисунок 17. Значения коэффициентов распределения для актинидов в сравнении со справочником МАГАТЭ

Высокие значения коэффициента распределения для плутония и сравнительно с ним низкие показатели для урана подтверждают результаты последовательного выщелачивания – плутоний прочно связан с частицами донного осадка и вероятность его миграции низка, а соединения урана являются подвижными в окружающей среде, что свидетельствует о потенциальной возможности попадания в подземные воды.

#### 4.3.2 Содержание актинидов в биотической составляющей экосистемы водоемов 4 и 17

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» (Рисунок 18-21). Поглощение радионуклидов водной биотой зависит от многих показателей, в основном от: видовой принадлежности гидробионта, типа донных отложений, щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных характеристик, освещенности, температуры, сезона года и уровня трофности водоема [197].

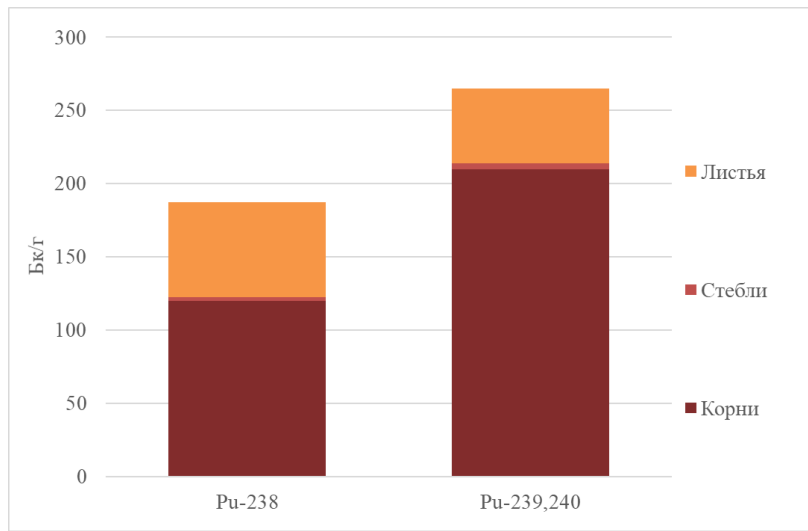
Определены удельные активности изотопов  $^{241, 243}\text{Am}$ , однако их распределение в органах рыб и тростника водоема В-4 неодинаково, что говорит о непредставительности данных и необходимости дальнейших анализов для подтверждения такого распределения

на большем количестве образцов. Также было проведено количественное определение  $^{244}\text{Cm}$ , который достоверно был определен в воде, фито-, зоопланктоне и хирономидах В-17. В объектах В-4  $^{244}\text{Cm}$  не удалось достоверно определить.

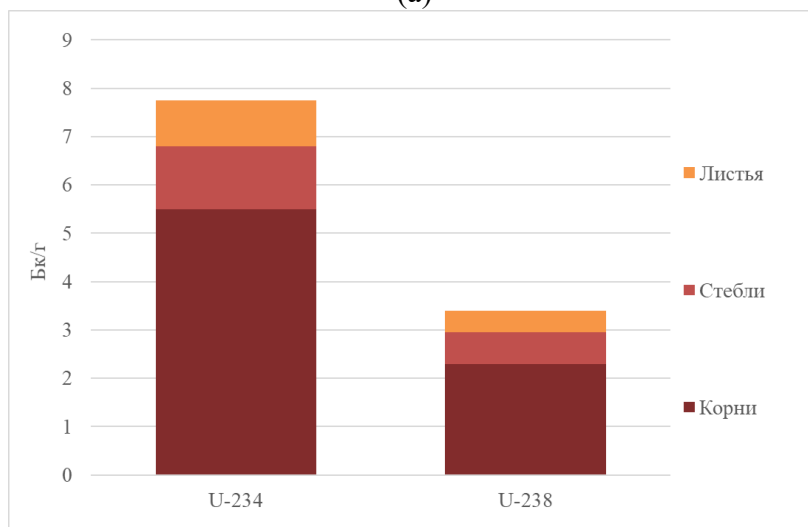
Максимальное содержание актинидов обнаружено в корнях тростника (Рисунок 18, Рисунок 19) для двух водоемов (В-4 и В-17). Для урана характерно равномерное распределение между листьями и корнями, для америция и плутония в листьях происходит большее, чем в стеблях накопление. Америций общеизвестно является сильно фитотоксичным элементом и может полностью подавлять рост растения (деградация в развитии корней, слабые листья и возможно гниение вместо роста). Однако коэффициент перехода из донных осадков в растения суммарно меньше 10%.

Поглощение полезных веществ растениями происходит преимущественно через каналы, поры и с помощью переноса в плазматической мембране корней [198]. Растениям свойственно поглощать необходимые им вещества и исключать то, что им не нужно. Но большинство сосудистых растений поглощают токсичные и тяжелые металлы через свои корни, в той или иной степени. Иногда абсорбция происходит из-за химического сходства между полезными и токсичными металлами. Некоторые растения используют механизмы исключения, при которых происходит пониженное поглощение корнями или ограниченный транспорт токсичного элемента от корня к побегу. Существуют также растения-гипераккумуляторы – они поглощают и концентрируют металлы как в корнях, так и в побегах [198].

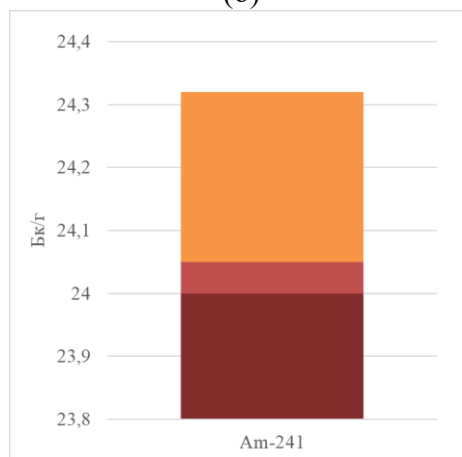
Сорбция растениями, в первую очередь, зависит от формы актинидов. Чем более растворимая форма (например,  $\text{Am}^{3+}$  в сравнении с  $\text{Pu}^{4+}$ ), тем вероятнее степень поглощения растениями [199]. Для исследования форм радионуклидов непосредственно в растениях проводят фракционирование. Такой способ для плутония в стручках фасоли показал, что около 50% радионуклида связано с ионными формами, экстрагируемыми 0,2М  $\text{HCl}$  и 0,5М  $\text{HClO}_4$  [200]. Однако такие исследования проводятся лишь в условиях модельных экспериментов по выращиванию различных культур, так как в реальных пресноводных водоемах нет актинидного загрязнения, чтобы с учетом низкого коэффициента перехода была возможность детектировать значимые количества радионуклида.



(а)

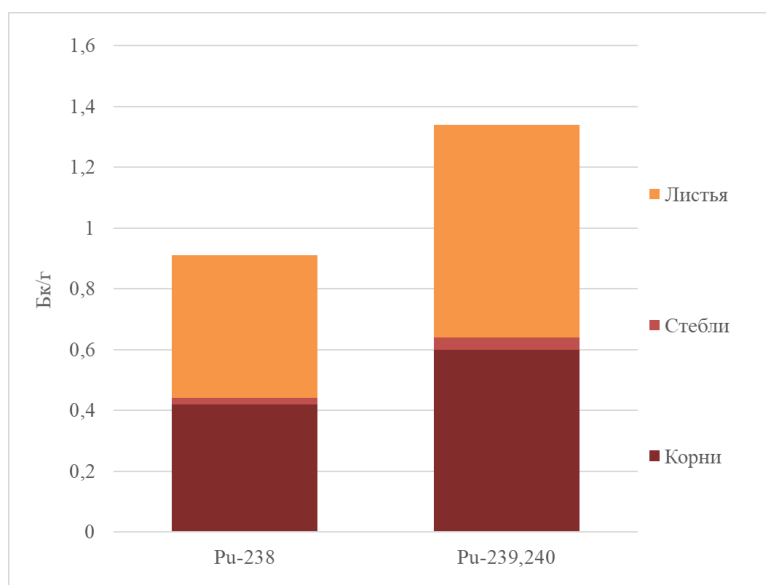


(б)

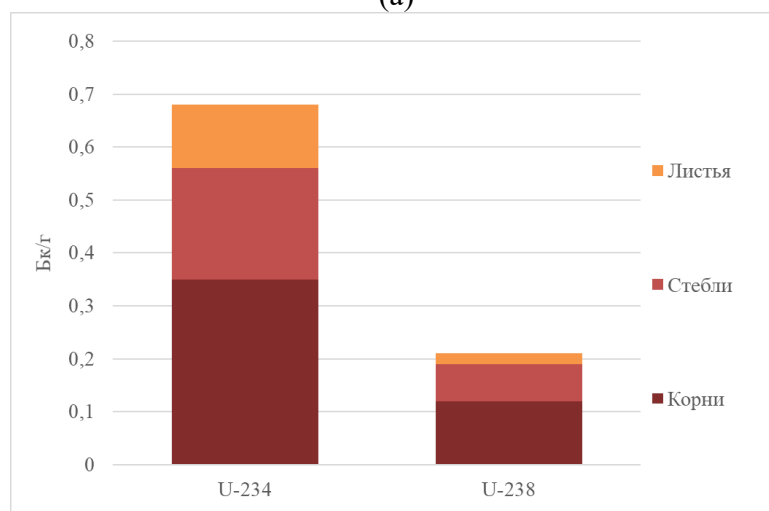


(в)

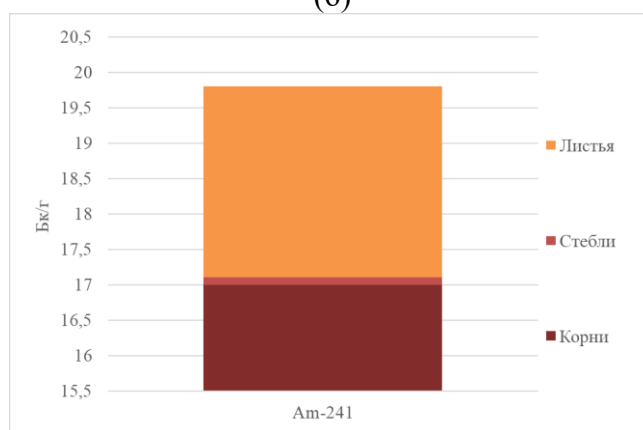
Рисунок 18. Распределение изотопов (а) плутония, (б) урана и (в) америция [Бк/г] в органах тростника водоема В-17



(а)



(б)



(в)

Рисунок 19. Распределение изотопов (а) плутония и (б) урана [Бк/г] и (в) америция в органах тростника водоема В-4

Актиниды обладают различной фитотоксичностью и способностью накапливаться в органах растений. Существует ряд на основе теоретических фактов доступности актинидов для растений:  $Np(V) > U(VI) > Am(III) \approx Cm(III) > Pu(IV) \approx Th(IV) \approx Np(IV)$  [195].

Имеющиеся данные о распределении актинидов в различных частях растений позволяют предположить, что закономерности концентрации следующие: корни > листья-стебли > семена-плоды [195].

При исследовании фитопланктона, зоопланктона и основного представителя зообентоса водоемов – личинки комаров – Хируномиды, установлено, что актиниды по-разному распределены между этими группами животных в водоемах 17 и 4.

Кудряшов и др. [201] установили, что водная взвесь, которая представлена фито – и зоопланктоном, а также механическими частицами интенсивнее накапливает трансурановые элементы, по сравнению с водой и водными макрофитами. Максимальное содержание (Рисунок 20-Рисунок 21) плутония в водоеме 4 обнаружено в хируномидах, в то время как в В-17 удельная активность в хируномидах такая же, как и в фитопланктоне. Для плутония установленный факт, что он довольно сильно накапливается бентосными водорослями, планктонными организмами и различными бентосными беспозвоночными [202].

Уран распределен обратно – в В-4 содержание урана в фитопланктоне в 10 раз больше, чем в хируномидах и зоопланктоне, а в В-17 в пробах фитопланктона столько же, сколько в личинках комаров. Одинаковым является относительное содержание америция в водоемах и относительное распределение в зоопланктоне.

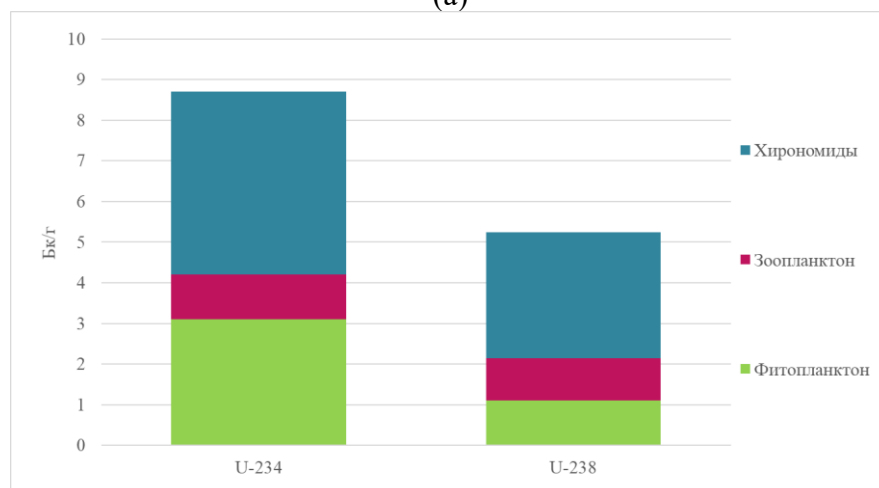
Для водоемов В-4 и В-17 установлено, что фитопланктон накапливает больше актинидов, чем зоопланктон. При пробоотборе фито- и зоопланктон разделяли фильтрацией (размер пор для зоопланктона составлял 100 мкм, для фитопланктона – 0,45 мкм), поэтому такое распределение может быть связано с большей площадью удельной поверхности фитопланктона.

Помимо уже описанных факторов, которые влияют на накопление радионуклидов водными организмами, также влияет и конкретный элемент. Так как данных о накоплении актинидов фито- и зоопланктонными сообществами очень мало, немного более изучена морская среда, но отличие в составе воды и видовом разнообразии не позволяет провести объективное сравнение, то даже на примере накопления стронция и цезия фито- и зоопланктоном происходит по-разному – стронций больше накапливается зоопланктоном, а содержание цезия в два раза больше обнаружено в фитопланктоне [203].

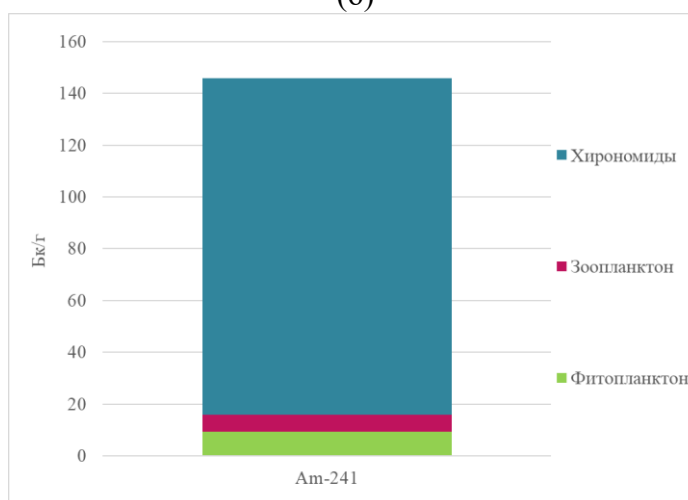




(а)

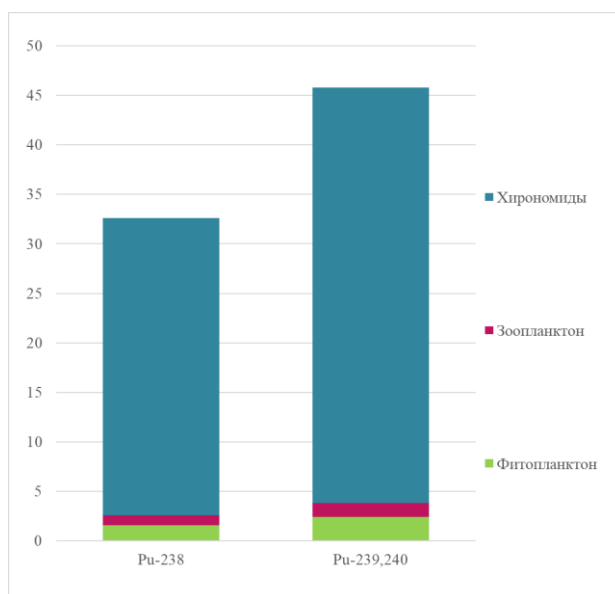


(б)

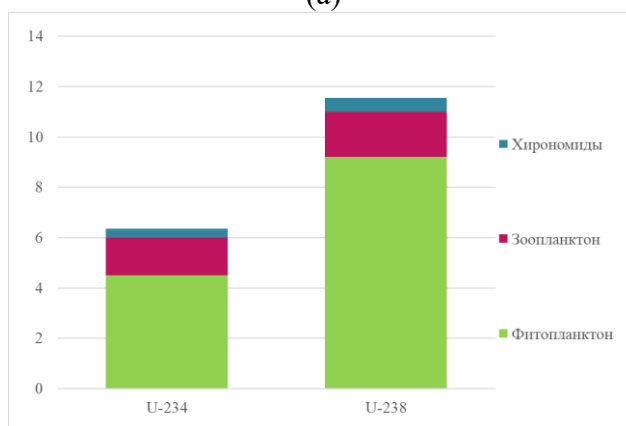


(в)

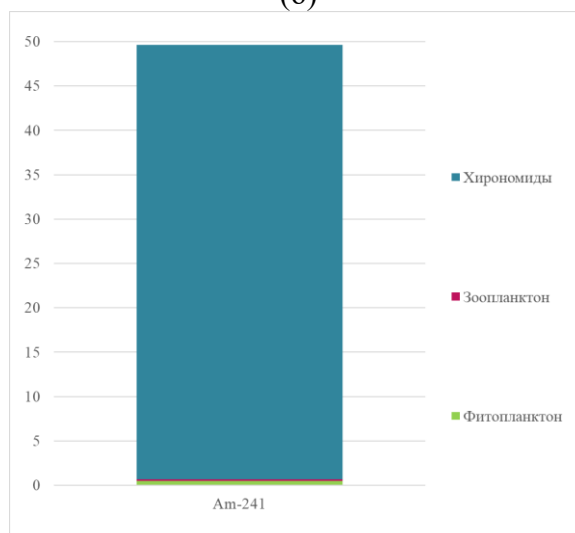
Рисунок 20. Распределение изотопов (а) плутония, (б) урана и (в) америция [Бк/г] между фито-, зоопланктоном и личинками комаров (*Chironomidae*) водоема В-17



(а)



(б)



(в)

Рисунок 21. Распределение изотопов (а) плутония, (б) урана и (в) америция [Бк/г] между фито-, зоопланктоном и личинками комаров (*Chironomidae*) водоема В-4

Крупные представители фауны (моллюски, рыбы) представлены только в водоеме 4. До сих пор нет точного понимания в В-17 нет биоразнообразия и высших звеньев трофической цепи из-за радиоактивного загрязнения или химического.

Транспорт актинидов к животным регулируется теми же процессами, что и транспорт этих элементов к растениям – актиниды могут быть включены в ткани животных и/или они могут осаждаться на тканях, подвергающихся непосредственному воздействию окружающей среды (т. е. легкие, кожный покров и желудочно-кишечный тракт) [195].

У беззубки были проанализированы следующие органы на содержание актинидов: нога, гемолимфа и мантийная жидкость. Образцы раковины были утеряны в ходе эксперимента, поэтому полной картины для представителей моллюсков по содержанию и распределению актинидов нет. Однако стоит ожидать, что максимальное содержание будет именно в органах раковины, так как непосредственный контакт с частицами донных осадков способствует не только переходу в ткани, но и поверхностной сорбции. Это подтверждено рядом исследований, в том числе автордиографическими [204], [205]. Суммарное содержание плутония в исследованных органах беззубки составляет 5 Бк/г, урана – 0,03 Бк/г и америция – 1 Бк/г. Такие низкие активности относительно содержания актинидов в донных осадках свидетельствуют о малом коэффициенте перехода (0,003) в мышечные ткани. Установлен следующий ряд накопления исследуемых радионуклидов органами беззубки: нога → мантийная жидкость → гемолимфа.

На рисунках 22-23 представлено содержание актинидов в органах рыб водоема 4. Относительное распределение урана, плутония и америция в органах по изотопам одинаково, поэтому на графиках представлены изотопы, содержание которых больше в сравнении с другими. Важно отметить, что накопление актинидов двумя видами рыб неодинаково.

Максимальные значения удельной радиоактивности для крупных представителей фауны водоема В-4 обнаружены в органах плотвы. Чувствительность организма щуки к загрязнению окружающей среды выше, чем у плотвы. Щука, как крупнейший представитель трофической цепи исследуемого пресноводного водоема, накапливает радиоактивности меньше, чем плотва, что может быть объяснено различным образом жизни. Известно, что эффективность накопления радионуклидов по трофической цепи зависит от типа их питания [206]. Плотва из-за отличного от щуки образа жизни и способа питания (плотва является эврифагом, щука – хищником) возможно играет роль биоконцентратора и накопленные радионуклиды могут содержаться в тканях, которые не

усваиваются расположенным выше по трофической цепи хищником, а их попадание в организм происходит не только из воды, но и вследствие явления биомагнификации (увеличение концентрации химических веществ на каждой ступени экологической пирамиды, т.к. при поглощении химические вещества выводятся из организма не полностью) и, возможно, также при налипании/попадании с пищей частиц донного осадка.

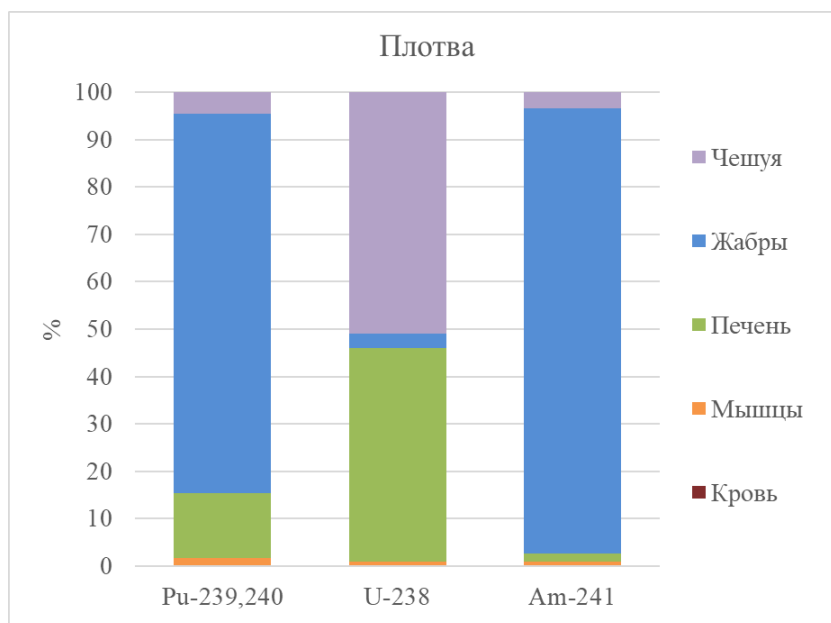


Рисунок 22. Процентное содержание плутония, урана и америция в органах плотвы водоема В-4

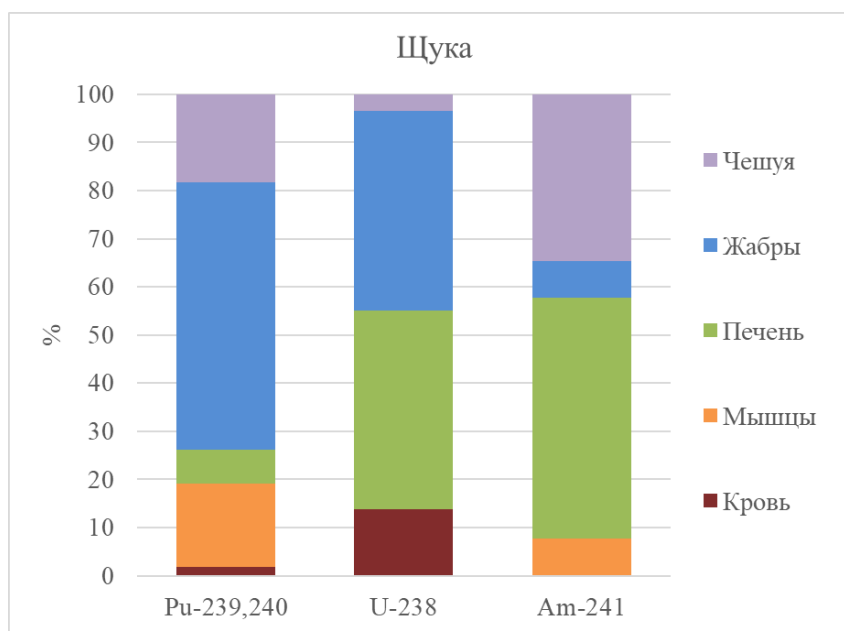


Рисунок 23. Процентное содержание плутония, урана и америция в органах щуки водоема В-4

Плотва проводит часть времени жизненного цикла около дна, что создает контакт поверхности тела рыбы с частицами донных осадков, щука обитает только в толще воды. Однако полученные активности актинидов говорят о том, что явление биомагнификации не свойственно для щуки. Хотя для  $^{137}\text{Cs}$  несколькими авторами подтверждена биомагнификация для щуки и даже показано ее усиление у хищных рыб с возрастом [207], [208]. Для подтверждения такого накопления актинидов следует брать особи целиком (а не делить на органы), больше выборку для статистически значимых результатов и оценивать суммарное количество актинидов в особи. Если предположение подтвердится, то переход актинидов по трофической цепи и их накопление будет зависеть не сколько от способа питания, а от химических свойств радионуклида.

Удельная радиоактивность  $\alpha$ -излучающих радионуклидов во внешних органах на 2-3 порядка выше, чем во внутренних.

Зотиной и др. [209] был проведен модельный эксперимент по накоплению америция карасем. Были получены различные значения по содержанию радионуклида при содержании карася в загрязнённой америцием водой и кормлении рыбы загрязненной радиоактивностью пищей. При содержании рыбы в воде, загрязненной  $^{241}\text{Am}$  основная активность была во внешних органах – жабрах (29,0% от общей активности) и чешуе с кожей (37,2% от общей активности), далее в печени (11,1% от общей активности) и мышцах (10,1% от общей активности). Однако основную активность содержит пищеварительный тракт, откуда можно сделать вывод, что основной путь накопления – пищевой, даже, если америций растворен в воде. Наибольшая активность в жабрах из всех внешних органов объясняется интенсивным ионным обменом с окружающей средой, а также большой площадью поверхности. Нахождение актинида в других внутренних органах (печень, мышцы, кости, гонады) говорит об абсорбции стенками пищеварительного тракта, откуда радионуклид поступает в кровь и разносится по организму [209].

### 4.3.3 Равновесное отношение концентраций

Для радиоэкологической оценки биотической составляющей водоемов используется равновесный коэффициент отношения концентраций (ОК, англоязычный термин CR – concentration ratio), он является аналогом коэффициента распределения, так как для его расчета необходимо знание удельной активности в организме и удельной активности в воде. Определение отношения концентраций предполагает, что радионуклид в организме находится в равновесии с окружающей его средой. Время, необходимое для достижения такого равновесия, зависит от биологического периода полураспада радионуклида в организме и от физического периода полураспада радионуклида [6]. Мы считаем, что для наших организмов установилось такое равновесие. ОК, в отличие от удельных активностей, обычно рассчитывается на мокрую массу, поэтому для растений в нашем случае невозможно посчитать данный коэффициент, так как наши значения даны на сухой вес и пересчитать на мокрый не представляется возможным.

Рассчитаны значения ОК для биотических компонентов водоемов 4 и 17 (Рисунки 24-25). Для референсных значений были взяты показатели из программного обеспечения для расчета доз Eгica Tool (Рисунок 26). С помощью программного комплекса ERICA Tool можно рассчитать мощности доз, оценить радиационные риски, а также посмотреть базу данных коэффициентов K<sub>d</sub>, ОК и других, которые используются при расчете значений дозовых нагрузок для наземной, пресноводной и морской биоты. Эта база данных сформирована на основе уже описанного выше отчета МАГАТЭ [134], для некоторых показателей приведены ссылки на конкретные научные публикации.

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 является ясным что именно в водоеме 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 работе [195] детально представлена разница при расчете накопления плутония биотическими компонентами озера Мичиган с использованием в качестве донора воду и донные осадки. Значения разнятся на 5-6 порядков. Однако, в независимости от расчетов, очевидно, что накопление плутония ослабляется по мере прохождения на более высокие трофические уровни. Основываясь на наблюдениях как в пресноводной, так и в морской

среде, оказалось, что отношения концентраций уменьшаются примерно на один порядок на каждом последующем трофическом уровне [195]. При попытке сравнения накопления плутония по трофической цепи с другими актинидами, авторы пришли к выводу, что для америция нет такой зависимости – в некоторых исследованиях опубликованы результаты, что америций более доступен, чем плутоний в водной среде, в то время как другие исследования не показывают таких закономерностей, а полевые данные по другим актинидам, по-видимому, полностью отсутствуют [195]. Несмотря на то, что статья датирована 1983 годом, результатов по накоплению актинидов по трофическим цепям не стало много больше. Так как актиниды сложные для изучения с радиэкологической точки зрения, а в реальных экосистемах при низких коэффициентах переходов сложно задетектировать такие радионуклиды в биотических компонентах.

Существуют работы, доказывающие, что такие физические процессы, как прилипание частиц донного осадка к поверхности организма или заглатывание взвешенных частиц играют важную роль в загрязнении биоты плутонием [195]. Этот факт также доказывается тем, что организмы ведущие придонный образ жизни обычно имеют самые высокие ОК.

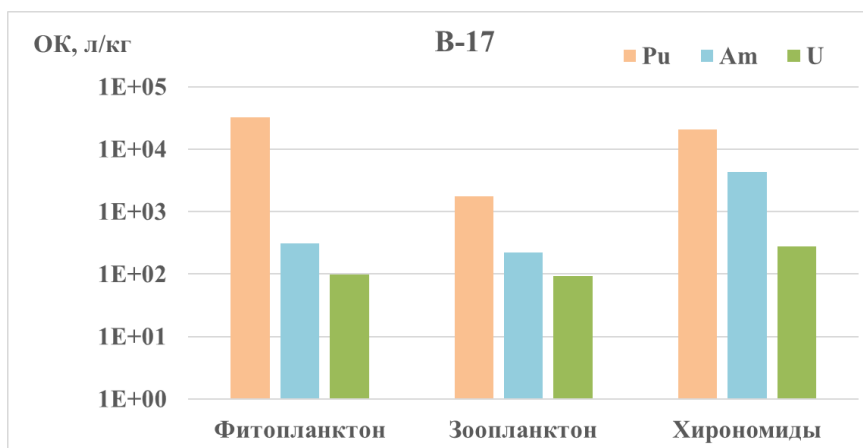


Рисунок 24. Значения коэффициента ОК для биотической составляющей В-17

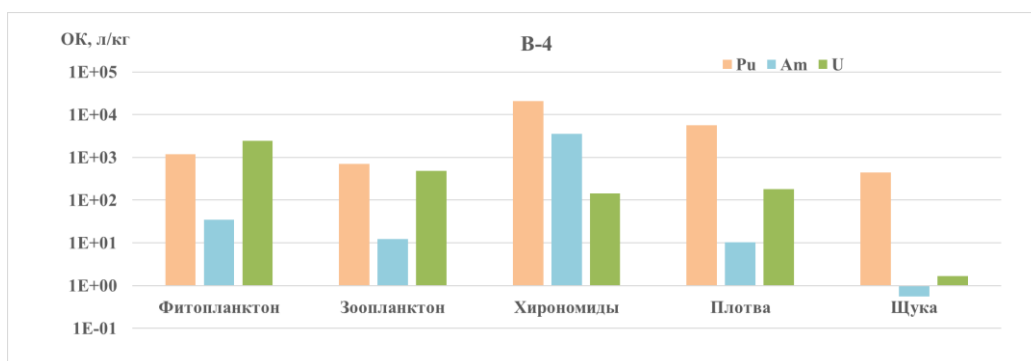


Рисунок 25. Значения коэффициента ОК для биотической составляющей В-4

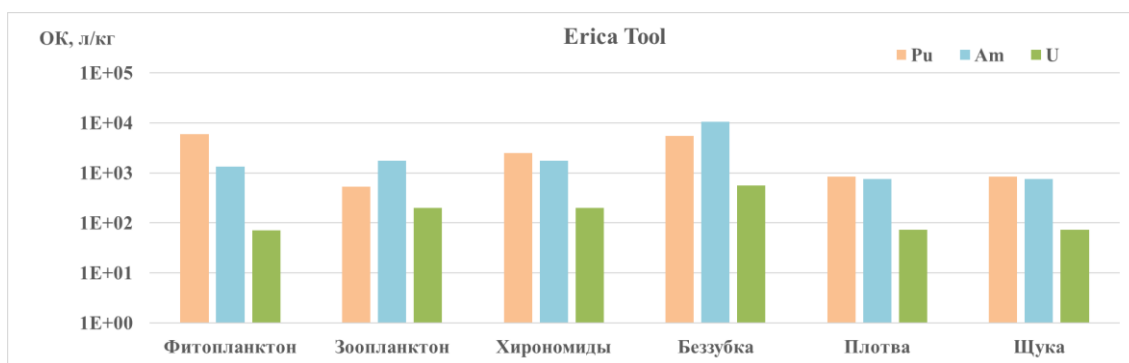


Рисунок 26. Значения коэффициента ОК для биотической составляющей пресноводного водоема из программного обеспечения Erica Tool

В исследуемых нами водоемах для плутония самые высокие значения ОК. По базе данных Erica Tool значения для плутония и америция в среднем одинаковые, что в экспериментах на реальных экосистемах не подтверждено. Явным недостатком значений в базе данных является одинаковые коэффициенты ОК для двух типов рыб – пелагических и бентосных. Для морской среды представлены разные коэффициенты, но для пресноводных экосистем являются одинаковыми. Пресноводная ихтиофауна поглощает воду для компенсации ее потери при экскреции переваренной пищи, а морские рыбы непрерывно пропускают воду через пищеварительный тракт для осморегуляции [209]. Слишком большое отличие в образе жизни, типе питания и нахождении вблизи дна водоема не дают возможным считать накопление актинидов одинаковым для щуки и плотвы.

Полностью совпадает относительное накопление изученных радионуклидов для двух водоемов со значениями из базы данных для хирономид. А вот для фито- и зоопланктона отличие даже на уровне водоемов. Распределение в фитопланктоне В-17 коррелирует с теоретическими значениями. Стоит отметить, что в двух исследованных водоемах для фито- и зоопланктона одинаковое накопление среди изотопов плутония, урана, америция. В целом, значения ОК для плутония и урана в водоемах коррелируют с теоретическими показателями из базы данных (кроме содержания плутония в фитопланктоне В-4). Непонятным и разнообразным остается поведение америция в различных экосистемах. Значения для америция в базе данных, на основе которой осуществляются расчеты доз и прогнозирование рисков, явно завышены относительно полученных нами, что также можно отнести к консервативному подходу. Необходимо детальнее рассмотреть поведение америция в реальных экосистемах и распределение по трофической цепи, так как америций является одним из самых токсичных элементов с длительным периодом полувыведения из организма (из печени – 38 лет, из костей – 100 лет).



#### 4.3.4 Дополнительные неразрушающие методы анализа

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 [6].

Авторадиография является качественным анализом и отделить альфа-излучение от более проникающего гамма-излучения не представляется возможным, но для понимания общей картины распределения радиоактивности – это очень хороший и наглядный способ (Рисунки 27-28).

Из изображений, полученных с помощью авторадиографии (Рисунок 27) видно явную неравномерность, особенно ярко выраженную на листьях тростника. Резкую неравномерность распределения альфа-излучающих радионуклидов по поверхности гидробионтов показала также альфа-трековая радиография личинок хирономид (Рисунок 29).

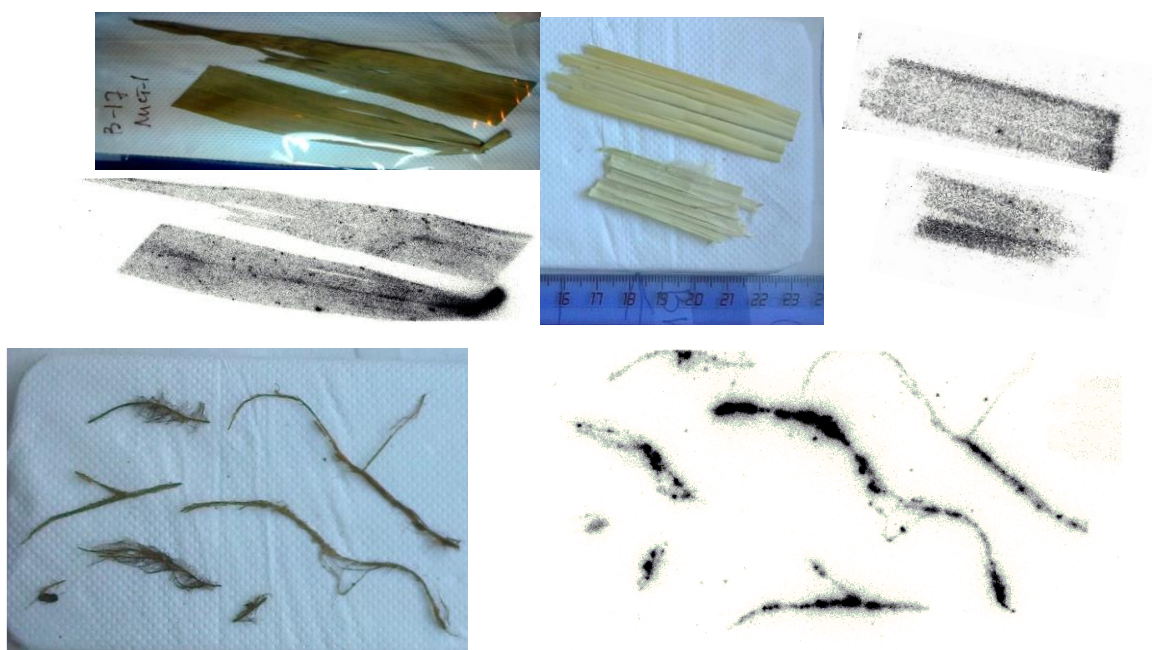


Рисунок 27. Фотография и авторадиографический анализ листьев, стеблей и корней тростника водоема В-17

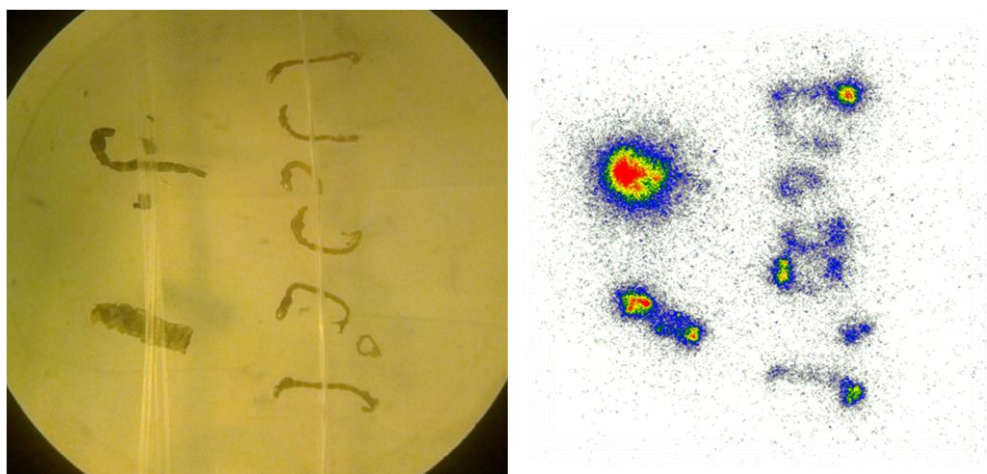


Рисунок 28. Фотография хирономид в оптическом микроскопе и автордиографический анализ

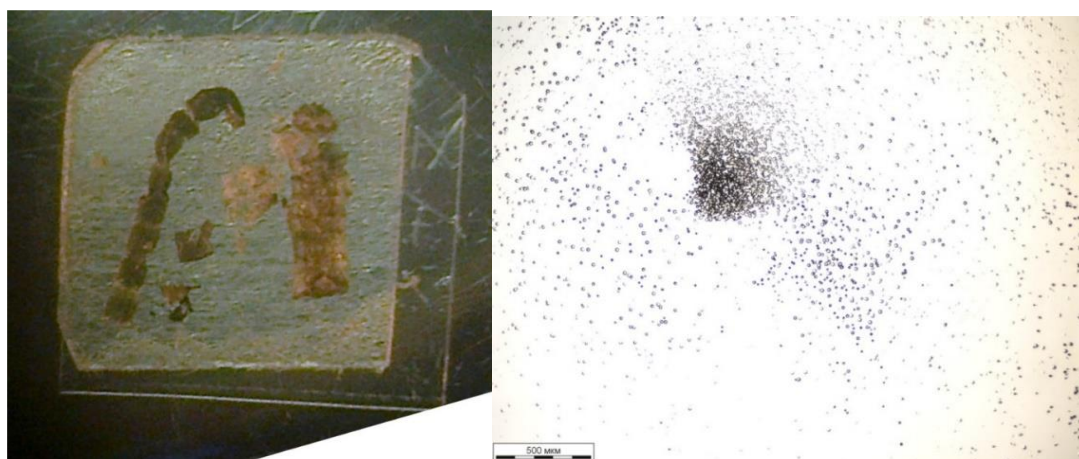


Рисунок 29. Фотография хирономид в оптическом микроскопе и альфа-трековая радиография

Радиографический анализ растений и личинок хирономид показал наличие на них неравномерностей в распределении радионуклидов (наличие «черных точек»). С помощью электронной микроскопии было обнаружено, что радиоактивность соответствует скоплениям илистого материала, отложившегося на поверхности хирономиды (Рисунок 30). Его элементный состав: Ca-Al-Si-Fe (глинистые минералы, карбонат кальция).

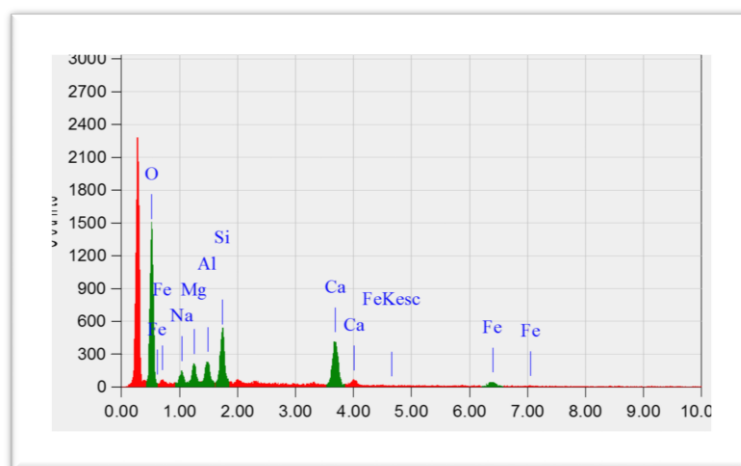
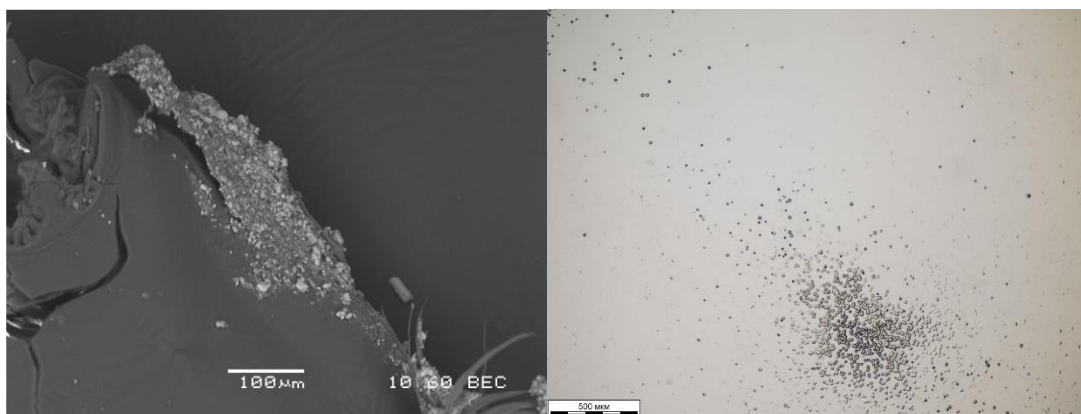


Рисунок 30. Электронная микроскопия, альфа-трековая радиография и элементный анализ частички, прилипшей к телу хирономиды

Из полученных неразрушающих методов анализа можно сделать вывод, что несмотря на тщательное механическое отмывание образцов, частички донных осадков все равно остаются на гидробионтах и именно они определяют основную дозу. Также с помощью альфа-трековой радиографии визуально видно (Рисунок 30), что эти налипшие частички содержат альфа-излучающие радионуклиды, которые в дальнейшем создают дозовую нагрузку на организм гидробионта.

#### 4.3.5 Оценка мощности дозы

Расчет доз – крайне сложная задача. Основным видом дозы – является поглощенная. Поглощенная доза представляет собой отношение энергии переданной в единицу массы, единицы измерения – Гр или Дж/кг. Так как в отличие от активности, дозу нельзя определить и померить напрямую, то способов для расчета доз также большое количество и научное сообщество до сих пор не пришло к единому мнению в расчетах.

Программный комплекс Erics Tool позволяет рассчитать дозу для гидробионтов морской и пресной экосистем, а также для наземных животных. Внутри программы заложены сложные механизмы расчетов. При расчете доз учитываются параметры: удельная активность организма, среды (воды), донных осадков, а также ОК и Кd, которые считаются на основании удельных активностей. При недостатке каких-либо реальных значений программа подставит значения из своей базы данных, которая основана на [134].

Для перехода к дозе программой учитывается масса организма и его размеры – эти данные можно ввести самому для конкретных образцов либо программа возьмет свои референсы, далее автоматически программой рассчитывается коэффициент для конкретного радионуклида DCC – dose conversion coefficients. Этот коэффициент складывается из большого количества значений и зависит от того, внешнюю или внутреннюю дозу необходимо посчитать. Например, для определения внешней дозы учитываются: коэффициент занятости, т. е. доля времени, которое организм проводит в заданной позиции в своей среде обитания, средняя концентрация радионуклида в эталонных средах данного места (Бк/кг свежего веса (почва или отложения) или Бк/л (вода)), коэффициент преобразования дозы для внешнего облучения, определяемый как отношение между средней концентрацией активности радионуклида в эталонных средах, соответствующих месту, и мощностью дозы на организм (мГр/ч на Бк/кг сырого веса или Бк/л) [210]. Итоговая доза внешнего или внутреннего облучения складывается путем суммирования значения доз от всех радионуклидов. Суммарная мощность дозы оценивается программой с помощью взвешивающих коэффициентов, которые для альфа-излучателей по умолчанию равны 10.

Оценены мощности дозы для биоты, обитающей в специальных промышленных водоёмах ПО «Маяк»: В-4 и В-17 с уровнем детализации 2 (Рисунки 31-32). 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. Рассчитывали мощности дозы для основных групп организмов пресноводных экосистем: планктона (фитопланктона и зоопланктона); зообентоса (хируномид) и рыб (плотва и щука).

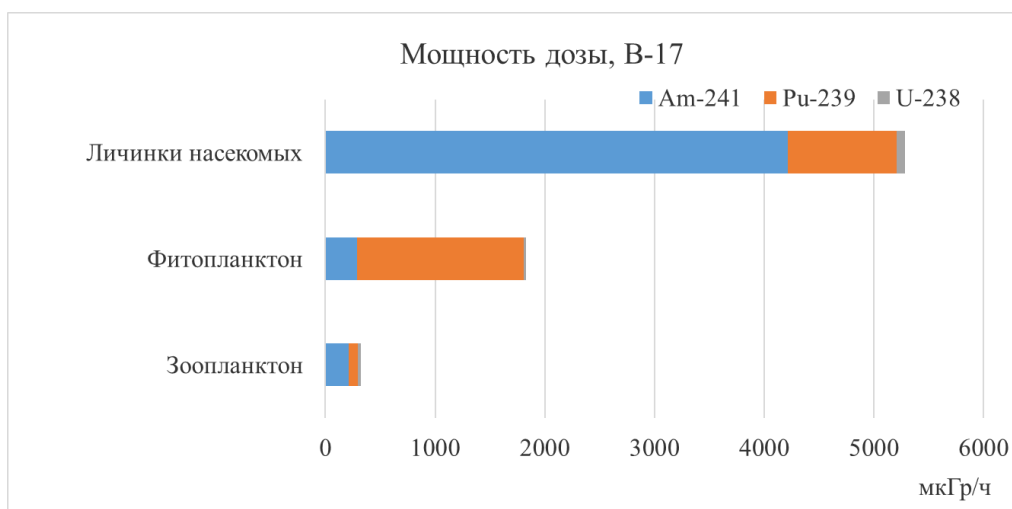


Рисунок 31. Мощность дозы для гидробионтов водоема В-17

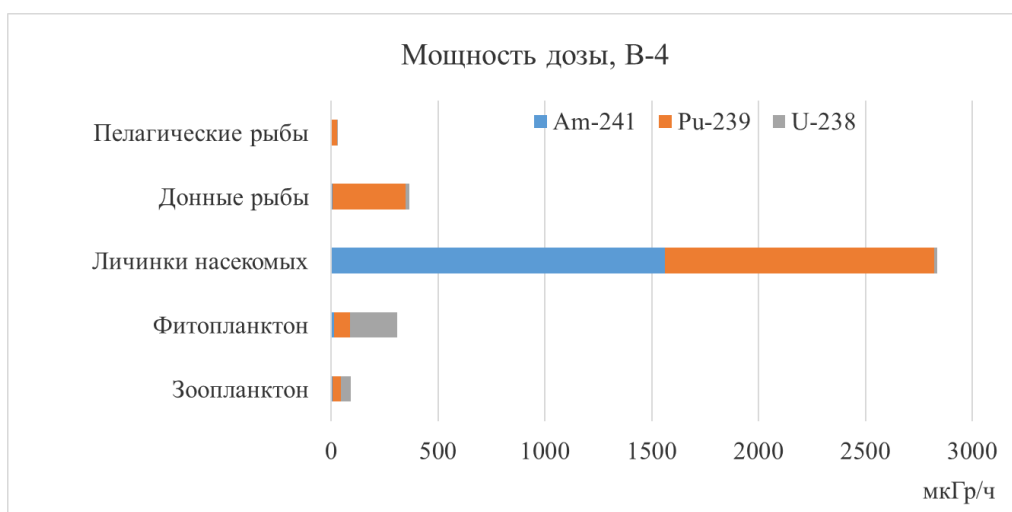


Рисунок 32. Мощность дозы для гидробионтов водоема В-4

Для водоема 17 значения доз в 2-5 раз выше, чем для В-4. Основная дозовая нагрузка от актинидов является внутренней, так как альфа-излучение является наиболее проникающим видом короткого пробега альфа-частиц в ткани. 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 складывается от изотопов америция и плутония. Мощность дозы для фитопланктона в два раза больше, чем для зоопланктона, что возможно также связано с площадью поверхности и размером организмов биологической группы.

Полученные значения для биотических компонентов пресноводных водоемов являются высокими в сравнении с аналогичными водоемами (водоемы зоны отчуждения Чернобыльской АЭС, район размещения АО «СХК»). Суммарные значения мощностей доз

от  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{238}\text{U}$  достигают значения 5,3 мГр/ч (для хирономид водоема 17) и 2,8 мГр/ч (для хирономид водоема 4). Литературных данных с описанием мощностей поглощенной дозы от альфа-излучающих радионуклидов мало, большинство авторов рассчитывают дозу, полученную от основных дозообразующих радионуклидов ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) [211] или берут теоретические значения коэффициентов накопления (из базы данных Erics tool) [96]. Для водоемов зоны отчуждения Чернобыльской АЭС мощность дозы внутреннего облучения от трансураниевых элементов у моллюсков не превышает единиц мГр/ч (Рисунок 33), а суммарная мощность дозы внутреннего облучения не превышает 50 мГр/ч [212]. Для водоема В-11, располагающегося далее за В-10 в системе ТКВ суммарная мощность дозы для двустворчатых моллюсков составляет 440 мГр/ч [213]. Мощности доз облучения референтных представителей водной среды в районе расположения АО «СХК» не превышают 1,5 мГр/ч (Рисунок 34), при этом основной вклад в дозу вносят  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  [211].

#### РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЕСНОВОДНЫХ МОЛЛЮСКОВ

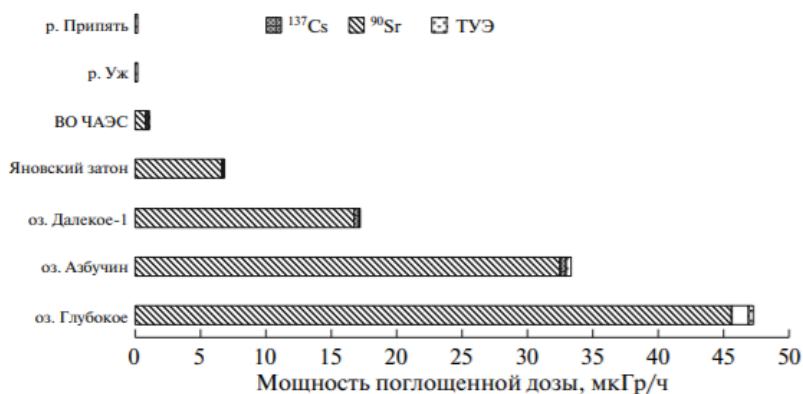


Рисунок 33. Мощность дозы внутреннего облучения у моллюсков зоны отчуждения Чернобыльской АЭС [212]

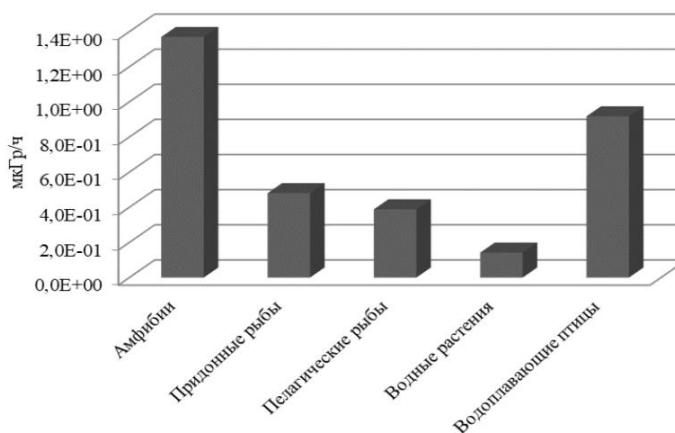


Рисунок 34. Мощности доз облучения референтных представителей водной среды в районе размещения АО «СХК» [211]

При сравнении рассчитанных нами доз (суммарные значения на группу гидробионтов от  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) со значениями, полученными путем расчета с использованием коэффициентов накопления из базы данных Erica Tool [96] (Таблица 15) значения сходятся только для зоопланктона В-4 и хирономид двух водоемов (4 и 17). Теоретически полученное значение для видов донных рыб совпадает с полученным значением для пелагического вида (щуки). В базе данных для бентосных и пелагических пресноводных рыб этот коэффициент является одинаковым. Значения доз для других гидробионтов отличаются на порядок, что указывает на необходимость использования конкретных значений для загрязненных водоемов. Случаи, где полученные нами дозовые нагрузки меньше теоретически рассчитанных могут указывать на неполный учет всех альфа-излучающих радионуклидов для организмов.

Таблица 15. Сравнение рассчитанных значений мощности поглощенной дозы для гидробионтов водоемов В-17 и В-4, мГр/сут

	Зоопланктон	Фитопланктон	Личинки насекомых	Донные рыбы	Пелагические рыбы
В-4	2,2	7,4	68	8,8	0,7
[96]	2,5	110	16	0,76	—
В-17	7,7	44	127	—	
[96]	27	1700	95		

Мощность годовой дозы облучения является границей для понимания допустимого сброса радиоактивных веществ. Существует шкала дозовых нагрузок на экосистемы, введенная Г. Г. Поликарповым [214], которая подразделена на 4 дозовых предела (Таблица 17). Для оценки экологических эффектов дозовые нагрузки были пересчитаны в единицы Гр/год (Таблица 16). Таким образом, дозовые нагрузки в исследуемых водоемах относятся к зоне явных экологических эффектов. Фитопланктон и хирономиды В-17 попадают в диапазон катастрофических экологических эффектов.

Таблица 16. Мощность дозы в водоемах В-4 и В-17 для оценки экологических эффектов

Гр/год	Зоопланктон	Фитопланктон	Личинки насекомых	Донные рыбы	Пелагические рыбы
В-4	0,8	2,7	25	3,2	0,2
В-17	18	280	220	–	

Таблица 17. Шкала дозовых нагрузок и зон в экосистемах

Номер дозового предела	Зона	Мощность дозы, Гр/год
1	Радиационного благополучия	< 0,001–0,005
2	Физиологической маскировки	> 0,005–0,05
3	Зона экологической маскировки	
3.1	Наземные животные	> 0,05–0,4
3.2	Гидробионты и наземные животные	> 0,05–4
4	Зона явных экологических эффектов	
4.1	Драматических для наземных животных	≥0,4
4.2	Драматических для гидробионтов и наземных животных	≥4
4.3	Катастрофических для животных и растений	≥ 100

Из-за угнетающего эффекта высоких показателей дозовой нагрузки происходит цепная реакция в виде отмирания биомассы, которое провоцирует подкисление воды, при этом произойдет усиление десорбции радионуклидов из донных отложений, а это приведет к повышению радионуклидного загрязнения воды, а также увеличению дозы на биоту [141].

#### 4.3.6 Теория радиоемкости

Исходное понятие радиоемкости, которое ввели Агре и Корогодина [9], не нашли широкого применения, однако фактор радиоемкости из этой теории использовался в некоторых работах для сравнения и попытки однообразного описания сильно отличающихся между собой водоемов (как морских, так и пресных) и понятие было использовано в качестве интегральной характеристики для оценки роли донных отложений в перераспределении радионуклидов в водоеме (способность донных осадков аккумулировать и удерживать радиоактивные вещества) [140].

Для оценки состояния экосистем существует множество различных показателей, которые учитывают биомассу, ее численность, плотность, видовую принадлежность и



коэффициенты накопления, все эти показатели чувствительны к значительным изменениями биоты, авторы [142] стараются использовать фактор радиоемкости для опережающей оценки состояния биотической части водоема и особенности распределения радионуклидов, несмотря на то, что это вносит небольшой вклад. Для учета вклада биотической составляющей необходимо, чтобы коэффициент для абиотической был чувствительным к небольшим изменениям в исходных параметрах. Это важное дополнение и еще один способ использования фактора радиоемкости, однако исходная формула для его расчета не является чувствительной в радиоактивно-загрязненных водоемах – 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.

Напомним, что исходная формула для расчета фактора радиоемкости имеет следующий вид:

$$F = \frac{kh}{kh+H} \quad (26)$$

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

Концентрационный коэффициент «вода-грунт» является аналогом коэффициента распределения с условием плотности воды равной 1 кг/л, таким образом коэффициент будет безразмерной величиной.

Для оценки радиоемкости водоема не только как дезактиватора, но и способности радионуклидов к миграции за пределы водоемов помимо глубины водоема и коэффициента распределения необходимо учесть такие параметры, как: доля радионуклида в нерастворимой и физико-химически труднодоступной форме, а также его доля нахождения в подземных водах. Проблема схожести значений и нечувствительности исходной формулы заключается в том, что при небольших глубинах озер (1-100 м) и высоких значениях  $K_d$  ( $10^2$ - $10^5$ ) получается частное больших порядков на сумму того же самого значения с невысоким значением глубины.

В связи со всеми вышеизложенными фактами предлагаем следующую формулу для расчета радиоемкости и усовершенствование самого понятия:

$$F = \frac{k \cdot H}{\ln(Kd \cdot \omega) \cdot (h + H)} \quad (27)$$

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:

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

Согласно рекомендациям МАГАТЭ, толщину сорбирующего слоя можно взять постоянной и принять равной 10 см (0,1 м). Область применения данной формулы – для пресноводных водоемов глубиной до 2000 м, такой лимитирующий фактор связан с тем, что на глубине более 2000 м не происходит активного перемешивания водных масс, а значит необходимо уже будет учитывать фактор, связанный со скоростью осаждения взвешенного вещества на дно и перемешивание до этой глубины.

Таким образом, радиоемкость – количество радиоактивных веществ, которое может поглотить водоем, учитывая его размеры и физико-химическую форму радионуклидов без поправки на перенос биомассой.

Результаты расчета по данной формуле для исследуемых водоемов В-17 и В-4 приведены на рисунке 35. Для плутония также приведены два показателя, рассчитанных на основе литературных данных [215] – это реальная экосистема озера, для которой приведены значения  $K_d$  и глубина водоема, что позволило применить формулу. Также на рисунке 35 приведены значения радиоемкости с учетом и без радионуклида в нерастворимой фракции. Данные содержания в недоступной форме взяты на основании результатов последовательного выщелачивания по методу Tessier в остаточной фракции. Для кюрия в водоеме 17 такого значения нет, поэтому представлен только расчет без учета нерастворимой формы актинидов. Вклад этого коэффициента вносит наибольшее изменение при расчете радиоемкости для урана, так как именно он максимально среди других актинидов представлен в подвижной форме.

Полученный нами коэффициент не нормирован на единицу, необходимо было найти референсное значение относительно которого делать выводы для полученных данных. Такое значение получено, оценив  $K_d$  на основе УВ для воды (для каждого актинида) и предельно допустимого содержания актинида для строительных материалов, так как такие показатели нормируются и описаны в НРБ-99/2009. 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 35 пунктирной линией по оси ординат. Для америция и плутония значения составили

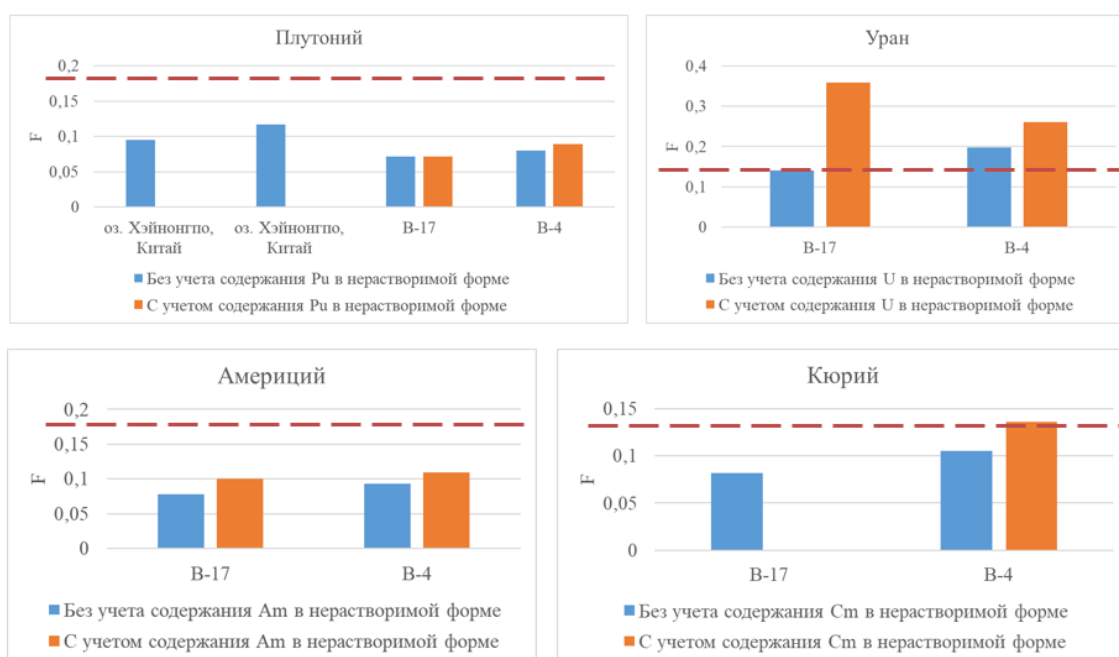


Рисунок 35. Значения радиоемкости для усовершенствованной модели

Согласно результатам оценки миграции актинидов в подземные воды В-9 [154] – уран представлен больше других актинидов, что подтверждает и показатель радиоемкости (Рисунок 35) для двух водоемов и свидетельствует о том, что В-4 и В-17 не могут служить хранилищами для существующего количества урана.

Все полученные данные в разделе 4.2 позволили применить и модифицировать формулу для расчета радиоемкости. Таким образом, можно сказать, что по отношению к америцию и плутонию при данных уровнях загрязнения водоемы 4 и 17 будут работать как «хранилища» и дезактиваторы, а вероятность распространения за пределы водоемов низка. Для урана и кюрия, наоборот, возможна миграция в подземный водоносный горизонт.

## 5. 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.

## 6. Благодарности

Автор выражает благодарность:

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

## 7. Список литературы

- [1] B. Salbu Actinides associated with particles // *J. Environ. Radioact.*, V. 1. A. Kudo Elsevier. 2001. P. 121–138.
- [2] S. Török et al. Comparison of nuclear and X-ray techniques for actinide analysis of environmental hot particles // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V. 18. N 10. P. 1202–1209.
- [3] C. Walther, M. A. Denecke Actinide Colloids and Particles of Environmental Concern // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. N 2. P. 995–1015.
- [4] S. Fesenko, J. Fesenko, N. Sanzharova, E. Karpenko, I. Titov Radionuclide transfer to freshwater biota species: review of Russian language studies // *J. Environ. Radioact.* 2011. V. 102. N 1. P. 8–25.
- [5] A. Hosseini, H. Thørring, J. E. Brown, R. Saxén, E. Ilus Transfer of radionuclides in aquatic ecosystems – Default concentration ratios for aquatic biota in the Erica Tool // *J. Environ. Radioact.* 2008. V. 99. N. 9. P. 1408–1429.
- [6] Тимофеева-Ресовская Е.А. Распределение радиоизотопов по основным компонентам пресноводных водоемов // Под ред. Лучник Н.В. Уральский филиал Академии наук СССР. Свердловск. 1963. С.78.
- [7] А. И. Смагин Экология водоемов зоны техногенной радиационной аномалии на южном урале // Диссертация на соискание степени доктора биологических наук. 2008. С. 367.
- [8] Y. Tateda, D. Tsumune, T. Tsubono Simulation of radioactive cesium transfer in the southern Fukushima coastal biota using a dynamic food chain transfer model // *J. Environ. Radioact.* 2013. V. 124. P. 1–12.
- [9] А. Л. Агре, В. И. Корогодин О распределении радиоактивных загрязнений в непроточном водоеме // *Мед. Радиология.* 1960. V. 5. N. 1. P. 67–73.
- [10] К. Келлер Химия трансурановых элементов // М.: Атомиздат. 1976. С. 118.
- [11] K. L. Nash, G. R. Choppin Separations Chemistry for Actinide Elements: Recent Developments and Historical Perspective // *Sep. Sci. Technol.* 1997. V. 32. N. 1–4. P. 255–274.
- [12] G. T. Seaborg, J. J. Katz, L. R. Morss The Chemistry of the Actinide Elements // Springer Science & Business Media. 2012. V. 2. P.1342.
- [13] K. Maher, J. R. Bargar, G. E. Brown Environmental Speciation of Actinides // *Inorg. Chem.* 2012 V. 52. N. 7. P. 3510–3532.
- [14] K. H. Lieser, R. Hill, U. Mt, R. N. Singh Actinides in the environment // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1991. V. 147. N. 1. P. 117–131.
- [15] G. R. Choppin, M. P. Jensen Actinides in Solution: Complexation and Kinetics // *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements.* 2006. Dordrecht: Springer Netherlands. P. 2524–2621.
- [16] R. C. Ewing, W. Runde, T. E. Albrecht-Schmitt Environmental impact of the nuclear fuel cycle: Fate of actinides // *MRS Bull.* 2010. V. 35. N. 11. P. 859–866.
- [17] B. Harvey, M. Lovett, S. Boggis Some experiences in controlling contamination of environmental materials during sampling and processing for low-level actinide analysis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1987. V. 115. N. 2. P. 357–368.
- [18] A. J. Francis et al. Role of Bacteria as Biocolloids in the Transport of Actinides from a Deep Underground Radioactive Waste Repository // *Radiochim. Acta.* 1998. V. 82. N. s1. P. 347–354.
- [19] J. I. Kim, D. S. Rhee, G. Buckau, A. Morgenstern Americium(III)-Humate Interaction in Natural Groundwater: Influence of Purification on Complexation Properties // *Radiochim. Acta.* 1997. V. 79. N. 3. P. 173–182.

- [20] E. M. Flores Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination // *Elsevier: Newnes*. 2014. P. 399.
- [21] J. Janda, J. Tichá Determination of the gross activity of uranium, plutonium, americium and strontium in environmental samples using solid-state scintillation // *J. Environ. Radioact.* 2018. V. 192. P. 181–186.
- [22] M. Vasile, K. Jacobs, M. Bruggeman, K. Van Hoecke, A. Dobney, F. Verrezen On the sequential separation and quantification of <sup>237</sup>Np, <sup>241</sup>Am, thorium, plutonium, and uranium isotopes in environmental and urine samples // *Appl. Radiat. Isot.* 2018. V. 134. P. 455–460.
- [23] P. Thakur, S. Ballard, J. Conca Sequential isotopic determination of plutonium, thorium, americium and uranium in the air filter and drinking water samples around the WIPP site // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2010. V. 287. N. 1. P. 311–321.
- [24] G. Jia, C. Testa, D. Desideri, M. A. Meli Extraction-chromatographic method for the determination of plutonium-239,240 and plutonium-238 in soils with high natural radioactivity // *Anal. Chim. Acta.* 1989. V. 220. P. 103–110.
- [25] J. Jia, C. Testa, D. Desideri, M. Meli Simultaneous determination of plutonium and americium in soils by extraction chromatography // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1989 V. 133. N. 2. P. 227–236.
- [26] J. Guogang, C. Testa, D. Desideri, F. Guerra, C. Roselli Sequential separation and determination of plutonium, americium-241 and strontium-90 in soils and sediments // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1998. V. 230. N. 1. P. 21–28.
- [27] A. Puzas, P. Genys, V. Remeikis, R. Druteikienė Challenges in preparing soil samples and performing a reliable plutonium isotopic analysis by ICP-MS // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. V. 303. N. 1. P. 751–759.
- [28] E. Vassileva, E. Han, I. Levy Determination of low-level plutonium in seawater by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry: method validation // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017. V. 24. N. 9. P. 7898–7910.
- [29] J. Qiao, Y. Xu, X. Hou, M. Miró Comparison of sample preparation methods for reliable plutonium and neptunium urinalysis using automatic extraction chromatography // *Talanta.* 2014. V. 128. P. 75–82.
- [30] S. L. Maxwell, B. K. Culligan, V. D. Jones, S. T. Nichols, M. A. Bernard, G. W. Noyes Determination of <sup>237</sup>Np and Pu isotopes in large soil samples by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2010. V. 682. N. 1. P. 130–136.
- [31] P. Lindahl, P. Roos, M. Eriksson, E. Holm Distribution of Np and Pu in Swedish lichen samples (*Cladonia stellaris*) contaminated by atmospheric fallout // *J. Environ. Radioact.* 2004. V. 73. N. 1. P. 73–85.
- [32] S. L. Maxwell III, B. K. Culligan Rapid column extraction method for actinides in soil // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2006. V. 270. N. 3. P. 699–704.
- [33] Z. Varga Application of inductively coupled plasma sector field mass spectrometry for low-level environmental americium-241 analysis // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 587. N. 2. P. 165–169.
- [34] N. Vajda, A. Törvényi, G. Kis-Benedek, C. K. Kim, B. Bene, Zs. Mácsik Rapid method for the determination of actinides in soil and sediment samples by alpha spectrometry // *Radiochim. Acta.* 2009. V. 97. N. 8. P. 395–401.
- [35] S. L. Maxwell, B. K. Culligan, G. W. Noyes Rapid separation method for <sup>237</sup>Np and Pu isotopes in large soil samples // *Appl. Radiat. Isot.* 2011. V. 69. N. 7. P. 917–923.
- [36] Q. Chen, H. Dahlgard, S. Nielsen, A. Aarkrog <sup>242</sup>Pu as tracer for simultaneous determination of <sup>237</sup>Np and <sup>239,240</sup>Pu in environmental samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2002. V. 253. N. 3. P. 451–458.
- [37] M. J. Keith-Roach, J. Philip Day, L. Keith Fifield, F. R. Livens Measurement of <sup>237</sup>Np in environmental water samples by accelerator mass spectrometry // *Analyst.* 2001. V. 126. N. 1. P. 58–61.

- [38] I. Giardina, L. Andreocci, S. Bazzarri, L. Mancini, P. Battisti A comparison of different radiochemical methods applicable for the determination of plutonium isotopes in urine via alpha spectrometry // *Czechoslov. J. Phys.* 2006. V. 56. N. 4. P. D265–D270.
- [39] B. Lemons, H. Khaing, A. Ward, P. Thakur A rapid method for the sequential separation of polonium, plutonium, americium and uranium in drinking water // *Appl. Radiat. Isot.* 2018. V. 136. P. 10–17.
- [40] J. Qiao, X. Hou, P. Roos, M. Miró Rapid and simultaneous determination of neptunium and plutonium isotopes in environmental samples by extraction chromatography using sequential injection analysis and ICP-MS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. V. 25. N. 11. P. 1769–1779.
- [41] A. H. Thakkar A rapid sequential separation of actinides using Eichrom's extraction chromatographic material // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2002. V. 252. N. 2. P. 215–218.
- [42] S. Salminen, J. Paatero Concentrations of <sup>238</sup>Pu, <sup>239</sup>+<sup>240</sup>Pu and <sup>241</sup>Pu in the surface air in Finnish Lapland in 1963 // *Boreal Environ. Res.* 2009. V. 14. P. 827–836.
- [43] T. C. Kenna Using sequential extraction techniques to assess the partitioning of plutonium and neptunium-237 from multiple sources in sediments from the Ob River (Siberia) // *J. Environ. Radioact.* 2009. V. 100. N. 7. P. 547–557.
- [44] G. R. Choppin Separation Processes for Actinide Elements // *Sep. Sci. Technol.* 1984. V. 19. N. 11–12. P. 911–925.
- [45] H. L. Smith, D. C. Hoffman Ion-exchange separations of the lanthanides and actinides by elution with ammonium alpha-hydroxy-isobutyrate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1956. V. 3. N. 3. P. 243–247.
- [46] R. M. Diamond, K. S. Jr, G. T. Seaborg An Ion-exchange Study of Possible Hybridized 5f Bonding in the Actinides // *ACS Publ.* 1954. V. 76. N. 6. P. 1461–1469.
- [47] J. P. Surls, G. R. Choppin Ion-exchange study of thiocyanate complexes of the actinides and lanthanides // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1957. V. 4. N. 1. P. 62–73.
- [48] J. Qiao, X. Hou, M. Miró, P. Roos Determination of plutonium isotopes in waters and environmental solids: A review // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 652. N. 1. P. 66–84.
- [49] L. Popov Determination of plutonium isotopes in environmental samples by extraction chromatography with triisooctylamine – polyethylene resin // *Appl. Radiat. Isot.* 2019. V. 146. P. 48–56.
- [50] A. Saito, G. R. Choppin Separation of actinides in different oxidation states from neutral solutions by solvent extraction // *ACS Publ.* 1983. V. 55. N. 14. P. 2454–2457.
- [51] Y. Sasaki, R. Choppin Solvent Extraction of Eu, Th, U, Np and Am with *N, N'*-Dimethyl-*N, N'*-dihexyl-3-oxapentanediamide and Its Analogous Compounds // *Anal. Sci.* 1996. V. 12. N. 2. P. 225–230.
- [52] J. Qiao et al. Inter-laboratory exercise with an aim to compare methods for <sup>90</sup>Sr and <sup>239,240</sup>Pu determination in environmental soil samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. V. 314. N. 2. P. 813–826.
- [53] E. P. Horwitz, R. Chiarizia, M. L. Dietz, H. Diamond, D. M. Nelson Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography // *Anal. Chim. Acta.* 1993. V. 281. N. 2. P. 361–372.
- [54] J. L. Cortina, N. Miralles Kinetic Studies on Heavy Metal Ions Removal by Impregnated Resins Containing Di-(2,4,4-Trimethylpentyl) Phosphinic Acid // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1997. V. 15. N. 6. P. 1067–1083.
- [55] M. L. Dietz, E. P. Horwitz, L. R. Sajdak, R. Chiarizia An improved extraction chromatographic resin for the separation of uranium from acidic nitrate media // *Talanta.* 2001. V. 54. N. 6. P. 1173–1184.
- [56] M. Luo et al. Sequential analyses of actinides in large-size soil and sediment samples with total sample dissolution // *J. Environ. Radioact.* 2018. V. 187. P. 73–80.



- [57] Z. H. Kazi, J. R. Cornett, X. Zhao, L. Kieser Americium and plutonium separation by extraction chromatography for determination by accelerator mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 2014. V. 829. P. 75–80.
- [58] J. Wang, M. Baskaran, X. Hou, J. Du, J. Zhang Historical changes in  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  sources in sedimentary records in the East China Sea: Implications for provenance and transportation // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2017. V. 466. P. 32–42.
- [59] G. Lujaniene, J. Sapolaite, Z. Kamarauskas, S. Motiejunas Cs and Pu migration through engineered and natural barriers // *Lith. J. Phys.* 2000. V. 45. N. 4. P. 273–280, 2005.
- [60] H. Nilsson, H. Ramebäck, M. Skålberg An improved method for  $\alpha$ -source preparation using neodymium fluoride coprecipitation // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 2001. V. 462. N. 3. P. 397–404.
- [61] M. J. Koskelo, W. C. Burnett, P. H. Cable An advanced analysis program for alpha-particle spectrometry // *Radioact. Radiochem.* 1996. V. 7. N. 1. P. 18–27.
- [62] Ю. А. Сапожников, Р. А. Алиев, С. Н. Калмыков Радиоактивность окружающей среды // Бином. Лаборатория знаний: Москва. 2006.
- [63] A. F. Nielsen Gamma-ray-attenuation used for measuring the moisture content and homogeneity of porous concrete // *Build. Sci.* 1972. V. 7. N. 4. P. 257–263.
- [64] P. Dryak, P. Kovar Experimental and MC determination of HPGe detector efficiency in the 40–2754 keV energy range for measuring point source geometry with the source-to-detector distance of 25 cm // *Appl. Radiat. Isot.* 2006. V. 1. P. 4.
- [65] W. Michaelis A Study of the Radiation from Am-241 // *Z. Für Phys.* 1965. N. 186. P. 42–62.
- [66] A. Habibi, B. Boulet, M. Gleizes, D. Larivière, G. Cote Rapid determination of actinides and  $^{90}\text{Sr}$  in river water // *Anal. Chim. Acta*. 2015. V. 883. P. 109–116.
- [67] M. Ayranov, U. Krähenbühl, H. Sahli, S. Röllin, M. Burger Radiochemical separation of actinides from environmental samples for determination with DF-ICP-MS and alpha spectrometry // *Radiochim. Acta*. 2005. V. 93. N. 5. P. 249–257.
- [68] S. F. Boulyga, J. Sabine Becker Isotopic analysis of uranium and plutonium using ICP-MS and estimation of burn-up of spent uranium in contaminated environmental samples // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. N. 9. P. 1143–1147.
- [69] C. S. Kim, C. K. Kim, K. J. Lee Simultaneous analysis of  $^{237}\text{Np}$  and Pu isotopes in environmental samples by ICP-SF-MS coupled with automated sequential injection system // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. V. 19. N. 6. P. 743–750.
- [70] F. Pointurier, N. Baglan, P. Hémet Ultra low-level measurements of actinides by sector field ICP-MS // *Appl. Radiat. Isot.* 2004. V. 60. N. 2. P. 561–566.
- [71] D. H. Oughton, L. Skipperud, B. Salbu, L. K. Fifield, R. C. Cresswell, J. P. Day Determination of  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotope ratios in Kara Sea and Novaya Zemlya sediments using accelerator mass spectrometry // *International Atomic Energy Agency (IAEA)*. 1999. P. 1011–4289.
- [72] G. W. Beali, G. D. O’Kelley, B. Allard An Autoradiographic Study of Actinide Sorption on Climax Stock Granite // *Oak Ridge National Lab., TN (USA)*. 1980. ORNL-5617.
- [73] P. Carbol, D. Solatie, N. Erdmann, T. Nylen, M. Betti Deposition and distribution of Chernobyl fallout fission products and actinides in a Russian soil profile // *J. Environ. Radioact.* 2003. V. 68. N. 1. P. 27–46.
- [74] C. A. Laue, K. L. Nash Radioanalytical Methods in Interdisciplinary Research: Fundamentals in Cutting-Edge Applications // *Washington, DC: American Chemical Society*. 2003. P. 868.
- [75] G. Sgrigna, C. Baldacchini, R. Esposito, R. Calandrelli, A. Tiwary, C. Calfapietra Characterization of leaf-level particulate matter for an industrial city using electron microscopy and X-ray microanalysis // *Sci. Total Environ.* 2016. V. 548–549. P. 91–99.

- [76] E. Simon, E. Baranyai, M. Braun, C. Cserhádi, I. Fábíán, B. Tóthmérész Elemental concentrations in deposited dust on leaves along an urbanization gradient // *Sci. Total Environ.* 2014. V. 490. P. 514–520.
- [77] S. Usuda *et al.* Challenge to ultra-trace analytical techniques of nuclear materials in environmental samples for safeguards at JAERI: methodologies for physical and chemical form estimation // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2006. V. 86. N. 9. P. 663–675.
- [78] L. Aldave de la Heras, G. Tamborini, E. Hrncsek, M. Betti Characterisation of environmental radioactive particles // *Radioprotection.* 2002. V. 37. N. C1. P. C1-993-C1-998.
- [79] П. М. Стукалов Промышленный водоем ПО „Маяк“ старое болото. Динамика радиоактивного загрязнения водоема в 1949-2002 гг. // *Вопросы Радиационной Безопасности.* 2004. N 4. С. 19–34.
- [80] Отчёт по экологической безопасности ФГУП «ПО „Маяк“ за 2014 год // *Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом», ФГУП «ПО «Маяк», Озерск; Челябинск.* 2015.
- [81] Е. А. Пряхин *и др.* Современное состояние экосистем водоемов В-11, В-10, В-4, В-17 и В-9 ПО „Маяк“ // *Вопросы Радиационной Безопасности.* 2011. N. S. С. 5-23.
- [82] П. М. Стукалов Промышленный водоем ПО „Маяк“ Старое Болото. Общая характеристика и история эксплуатации // *Вопросы Радиационной Безопасности.* 2000. Т. 1. Р. 50–60.
- [83] П. М. Стукалов, Н. А. Симкина Результаты комплексного обследования водоема 17 в марте 2000 года // *Вопросы радиационной безопасности.* 2008. N. 2. С. 44-60.
- [84] П. М. Стукалов, Н. А. Симкина Промышленный водоем ПО „Маяк“ Старое болото. Результаты комплексного обследования 2000 г. // *Вопросы Радиационной Безопасности.* 2003. N. 1. Р. 59–68.
- [85] В. Н. Трапезникова, А. В. Трапезников Радиоэкология Пресноводных Экосистем Как Научная Дисциплина // *Вопросы Радиационной Безопасности.* 2006. Т. 1. С. 35-58.
- [86] С. С. Андреев, И. Я. Попова, Е. А. Пряхин Радиоактивное загрязнение некоторых водоёмов — хранилищ жидких радиоактивных отходов по „Маяк“ // *Вестник Челябинского Государственного Университета.* 2013. Т. 7. N. 7. С. 85-87.
- [87] Н. И. Духовная Показатели развития фитопланктонных сообществ в водоемах с разным уровнем радиоактивного загрязнения // дис. – Московский государственный университет им. МВ Ломоносова (МГУ). 2011. С. 136
- [88] «Отчет по экологической безопасности ФГУП «ПО „Маяк“ за 2019 год» // *Госкорпорация «Росатом»; ФГУП «ПО «Маяк». Озерск.* 2020.
- [89] О. М. Слюнчев *и др.* Обоснование Перспективных Технических Решений По Очистке Воды Теченского Каскада Водоемов // *Вопросы Радиационной Безопасности.* 2007. N. 2. С. 14-26.
- [90] Е. В. Стяжкина, Н. А. Обвинцева, И. А. Шапошникова, Г. А. Тряпицына, П. М. Стукалов, Е. А. Пряхин Оценка уровня повреждения и репарации ядерной ДНК у плотвы (*Rutilus Rutilus L.*) из водоемов с разным уровнем радиоактивного загрязнения // *Радиационная Биология Радиоэкология.* 2012. V. 52. N. 2. С. 198–206.
- [91] I. I. Kryshev Radioactive Contamination of Aquatic Ecosystems in the Areas of Nuclear Power Plants and Other Nuclear Facilities in Russia // *Radiochim. Acta.* 1996. V. 74. N. s1. С. 199–202.
- [92] А. Н. Марей *и др.* Влияние Промышленных Стоков Завода Им. Д.и. Менделеева, Сбрасываемых В Р. Теча, На Санитарные Условия Жизни И Здоровье Населения Прибрежных Пунктов. Отчет // *Вопросы Радиационной Безопасности.* 2009. N. 2. С. 55-71.
- [93] Е. А. Pryakhin *и др.* Characterization of biocenoses in the storage reservoirs of liquid radioactive wastes of Mayak PA. Initial descriptive report // *J. Environ. Radioact.* 2016. V. 151. С. 449–460.

- [94] И. С. Трифонова Экология и сукцессия озерного фитопланктона // *Наука: Ленингр. отд-ние*. 1990. С. 184.
- [95] N. Y. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) NY (United States) Sources and effects of ionizing radiation UNSCEAR 1996 report to the General Assembly, with scientific annex. Austria: UN. 1996.
- [96] Г. А. Тряпицына и др. Оценка радиационного воздействия на гидробионтов некоторых специальных промышленных водоемов ПО " Маяк" // *Радиационная Биология Радиоэкология*. 2012. V. 52. N. 2. С. 207–214.
- [97] B. Salbu Speciation of radionuclides – analytical challenges within environmental impact and risk assessments // *J. Environ. Radioact.* 2007. V. 96. N. 1–3. С. 47–53.
- [98] B. Salbu Speciation of radionuclides // *Encycl. Anal. Chem.* 2000. С. 12993–13016.
- [99] B. Salbu Speciation of Radionuclides in the Environment // *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons. Ltd. 2006.
- [100] E. Ansoborlo и др. Actinide speciation in relation to biological processes // *Biochimie*. 2006. V. 88. N. 11. P. 1605–1618.
- [101] K. Leonard, B. Harvey, R. Woodhead, T. Brooks, D. McCubbin Assessment of an ultrafiltration technique for the fractionation of radionuclides associated with humic material // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1994. V. 181. N. 2. С. 309–320.
- [102] H. Nitsche *et al.* Dependence of Actinide Solubility and Speciation on Carbonate Concentration and Ionic Strength in Groundwater // *Radiochim. Acta.* 1992. V. 58–59. N. 1. С. 27–32.
- [103] A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Analytical chemistry*. 1979. V. 51. N. 7. С. 844–851.
- [104] S. Nagao, T. Matsunaga, S. Muraoka Geochemical association of <sup>137</sup>Cs and <sup>239,240</sup>Pu in the oligotrophic and mesotrophic lake sediments // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1999. V. 239. N. 3. С. 555–559.
- [105] R. G. McLAREN, D. V. Crawford Studies on Soil Copper I. the Fractionation of Copper in Soils // *J. Soil Sci.* 1973. V. 24. N. 2. С. 172–181.
- [106] M. Kersten, U. Förstner Chemical Fractionation of Heavy Metals in Anoxic Estuarine and Coastal Sediments // *Water Sci. Technol.* 1986. V. 18. N. 4–5. С. 121–130.
- [107] I. Outola, K. Inn, R. Ford, S. Markham, P. Outola Optimizing standard sequential extraction protocol with lake and ocean sediments // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. V. 282. N. 2. С. 321–327.
- [108] П. С. Федотов, Б. Я. Спиваков Статические и динамические методы фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях // *Успехи Химии*. 2008. V. 77. N. 7. С. 690–703.
- [109] G. Choppin, A. Bond, P. Hromadka Redox speciation of plutonium // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1997. V. 219. N. 2. С. 203–210.
- [110] A. L. Sanchez, J. W. Murray, T. H. Sibley The adsorption of plutonium IV and V on goethite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1985. V. 49. N. 11. С. 2297–2307.
- [111] M. C. Duff *et al.* Mineral Associations and Average Oxidation States of Sorbed Pu on Tuff // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. N. 13. С. 2163–2169.
- [112] A. Morgenstern, G. R. Choppin Kinetics of the oxidation of Pu(IV) by manganese dioxide // *Radiochim. Acta.* 2002. V. 90. N. 2. С. 69–74.
- [113] P. Panak, H. Nitsche Interaction of aerobic soil bacteria with plutonium(VI) // *Radiochim. Acta.* 2001. V. 89. N. 8. С. 499–504.
- [114] K. Bunzl, W. Schimmack, P. Schramel, M. Suomela Effect of sample drying and storage time on the extraction of fallout <sup>239+240</sup>Pu, <sup>137</sup>Cs and natural <sup>210</sup>Pb as well as of stable Cs, Pb and Mn from soils // *The Analyst*. 1999. V. 124. N. 9. С. 1383–1387.
- [115] M. K. Schultz, W. C. Burnett, K. G. W. Inn Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments // *J. Environ. Radioact.* 1998. V. 40. N. 2. С. 155–174.

- [116] J. A. Lucey et al. Geochemical fractionation of plutonium in anoxic Irish Sea sediments using an optimised sequential extraction protocol // *Appl. Radiat. Isot.* 2004. V. 60. N. 2–4. C. 379–385.
- [117] L. Skipperud, D. Oughton, B. Salbu The impact of Pu speciation on distribution coefficients in Mayak soil // *Sci. Total Environ.* 2000. V. 257. N. 2–3. C. 81–93.
- [118] L. Skipperud, J. Brown, L. K. Fifield, D. H. Oughton, B. Salbu Association of plutonium with sediments from the Ob and Yenisey Rivers and Estuaries // *J. Environ. Radioact.* 2009. V. 100. N. 4. C. 290–300.
- [119] Ф. И. Павлоцкая и др. Формы нахождения радионуклидов в воде и донных отложениях некоторых промышленных водоемов ПО „Маяк“ // *Радиохимия.* 1998. Т. 40. N. 5. C. 462–467.
- [120] R. J. Silva, G. Bidoglio, P. B. Robouch, I. Puigdomenech, H. Wanner, M. H. Rand Chemical Thermodynamics of Americium // *Elsevier: Newnes.* 1995. P. 373.
- [121] Ю. Н. Водяницкий Химические Аспекты Поведения Урана В Почвах (обзор Литературы) // *Почвоведение.* 2011. N. 8
- [122] J. M. Senko, Y. Mohamed, T. A. Dewers, L. R. Krumholz Role for Fe(III) Minerals in Nitrate-Dependent Microbial U(IV) Oxidation // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. N. 8. P. 2529–2536.
- [123] B. Wielinga, B. Bostick, C. M. Hansel, R. F. Rosenzweig, S. Fendorf Inhibition of Bacterially Promoted Uranium Reduction: Ferric (Hydr)oxides as Competitive Electron Acceptors // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. N. 11. P. 2190–2195.
- [124] D. Langmuir Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1978. V. 42. N. 6. P. 547–569.
- [125] Ching-kuo Daniel His, D. Langmuir Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1985. V. 49. N. 9. P. 1931–1941.
- [126] C. E. Barnes, J. K. Cochran Uranium geochemistry in estuarine sediments: Controls on removal and release processes // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. N. 3. P. 555–569.
- [127] K. H. Lieser, S. Quandt-Klenk, B. Thybusch Sorption of Uranyl Ions on Hydrous Silicon Dioxide // *Radiochim. Acta.* 1992. V. 57. N. 1. P. 45–50.
- [128] G. Bernhard, G. Geipel, V. Brendler, H. Nitsche Uranium speciation in waters of different uranium mining areas // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 271–273. P. 201–205.
- [129] J. Majzlan, S. C. B. Myneni Speciation of Iron and Sulfate in Acid Waters: Aqueous Clusters to Mineral Precipitates // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. N. 1. P. 188–194.
- [130] M. Walter, T. Arnold, T. Reich, G. Bernhard Sorption of Uranium(VI) onto Ferric Oxides in Sulfate-Rich Acid Waters // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. N. 13. P. 2898–2904.
- [131] M. Wazne, G. P. Korfiatis, X. Meng Carbonate Effects on Hexavalent Uranium Adsorption by Iron Oxyhydroxide // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. N. 16. P. 3619–3624.
- [132] L. Skipperud, B. Salbu, D. H. Oughton, E. Drozcho, Y. Mokrov, P. Strand Plutonium contamination in soils and sediments at mayak PA, Russia // *Health Phys.* 2005. V. 89. N. 3. P. 12.
- [133] С. Н. Калмыков Роль коллоидных частиц в миграции актинидов с подземными водами // Автореферат диссертации: Москва. 2008.
- [134] Internationale Atomenergie-Organisation, Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments. *Vienna: Internat. Atomic Energy Agency.* 2010.
- [135] Л. Дж. Апплби, Л. Девелл, Ю. К. Мишра Пути миграции искусственных радионуклидов в окружающей среде. *Радиоэкология после Чернобыля* // М.: Мир. 1999.

- [136] B. J. Howard *et al.* The IAEA handbook on radionuclide transfer to wildlife // *J. Environ. Radioact.* 2013. V. 121. P. 55–74.
- [137] D. Quinn Quantities, Units and Terms in Radioecology, International Commission on Radiation Units and Measurements, Report 65 // *Health Phys.* 2002. V. 83. N. 1. P. 136.
- [138] Д. И. Гудков *и др.* Распределение радионуклидов по основным компонентам озерных экосистем зоны отчуждения Чернобыльской АЭС // *Радиационная Биология Радиоэкология.* 2005. Т. 45. N. 3.
- [139] A. V. Filgueiras, I. Lavilla, C. Bendicho Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples // *J. Environ. Monit.* 2002. V. 4. N. 6. P. 823–857.
- [140] Н. Н. Терещенко Ведущая роль донных отложений в перераспределении плутония в черноморских экосистемах // *Наукові Праці.* 2011. Т. 169. N. 157. С. 63–70.
- [141] И. В. Матвеева Радиоемкость различных типов экосистем и принципы их экологического нормирования // *ScienceRise.* 2014. Т. 4. N. 2(4). С. 11.
- [142] А. Н. Огородник, Ю. А. Кутлахмедов Использование метода радиоемкости для определения состояния экосистемы в условиях действия радиационного и токсического факторов // *Актуальные Проблемы Гуманитарных И Естественных Наук.* 2013. N. 12–3.
- [143] Н. Н. Терещенко, Г. Г. Поликарпов, Т. А. Крылова Барьерная роль Черного моря в отношении  $^{239, 240}\text{Pu}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  - основных техногенных дозообразующих радионуклидов в постчернобыльский период // *Экосистемы Их Оптимизация И Охрана.* 2012. N. 7. С. 243–250.
- [144] П. М. Стукалов Радиоактивное загрязнение промышленного водоёма ПО «Маяк» Старое Болото. Обзор результатов исследовательских работ (1949–2006 годы) // *Озерск: РИЦ ВРБ.* 2007. Ч. 1.
- [145] Н. В. Кузьменкова *и др.* Распределение радионуклидов между биотическими и абиотическими компонентами радиоактивно-загрязнённых водоёмов В-17 и В-4 // *Вопросы Радиационной Безопасности.* 2017. N.1 (85).
- [146] Республиканское государственное предприятие Национальный ядерный центр республики Казахстан, Порядок выполнения процедуры совместного радиохимического выделения  $^{239,240}\text{Pu}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из объектов окружающей среды и биологических проб для проведения спектрометрических измерений» И 03-03-05, 2016 г.
- [147] L. L. Smith, J. S. Crain, J. S. Yaeger, E. P. Horwitz, H. Diamond, R. Chiarizia Improved separation method for determining actinides in soil samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1995. V. 194. N. 1. P. 151–156.
- [148] W. Burnett *et al.* Pre-concentration of actinide elements from soils and large volume water samples using extraction chromatography // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1997. V. 226. N. 1–2. P. 121–127.
- [149] W. Runde The Chemical Interactions of Actinides in the Environment // *Los Alamos Sci.* 2000. N. 26, P. 392–411.
- [150] М. О. Коленченко, А. А. Александрова, Р. Т. Никифорова Способ Подготовки Силикатных И Карбонатных Проб Горных Пород И Минералов-Индикаторов Кимберлита Для Спектрометрического Анализа // Патент: Акционерная компания "АЛРОСА". 2019. RU 2686913 С1
- [151] J. Groska, N. Vajda, Zs. Molnár, E. Bokori, P. Szeredy, M. Zagyvai Determination of actinides in radioactive waste after separation on a single DGA resin column // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 309. N. 3. P. 1145–1158.
- [152] A. Retzmann, D. Walls, K. Miller, M. Wieser, J. Irrgeher, T. Prohaska Assessing the potential of online ICP–MS analysis to optimize Ca/matrix separation using DGA Resin for subsequent isotopic analysis // *Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon.* 2021. V. 152. N. 4. P. 401–410.

- [153] Е. А. Пряхин *и др.* Фито-и зоопланктон специального промышленного водоема В-9 (озеро Карачай // *Радиационная Биология Радиоэкология*. 2012. Т. 52. N. 4. С. 419–427.
- [154] И. А. Иванов, Г. А. Постовалова, Е. Г. Дрожко Миграция урана и трансурановых элементов в подземных водах района размещения открытого хранилища жидких радиоактивных отходов оз. карачай // *Вопросы Радиационной Безопасности*. 2005. Т. 1. С. 23–34.
- [155] G. R. Choppin Actinide speciation in aquatic systems // *Mar. Chem.* 2006. V. 99. N. 1. P. 83–92.
- [156] G. R. Choppin The Role of Natural Organics in Radionuclide Migration in Natural Aquifer Systems // *Radiochim. Acta*. 1992. V. 58–59. N. 1. P. 113–120.
- [157] A. P. Novikov *et al.* Colloid Transport of Plutonium in the Far-Field of the Mayak Production Association, Russia // *Science*, 2006. V. 314. N. 5799. P. 638–641.
- [158] P. H. Santschi, K. A. Roberts, L. Guo Organic Nature of Colloidal Actinides Transported in Surface Water Environments // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. N. 17. P. 3711–3719.
- [159] A. B. Kersting Plutonium Transport in the Environment // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. N. 7. P. 3533–3546.
- [160] T. E. Kozhakhonov, S. N. Lukashenko, N. V. Larionova Accumulation of artificial radionuclides in agricultural plants in the area used for surface nuclear tests // *J. Environ. Radioact.* 2014. V. 137. P. 217–226.
- [161] N. V. Larionova, S. N. Lukashenko, A. M. Kabdyrakova, A. Ye. Kunduzbayeva, A. V. Panitskiy, A. R. Ivanova Transfer of radionuclides to plants of natural ecosystems at the Semipalatinsk Test Site // *J. Environ. Radioact.* 2018. V. 186. PP. 63–70.
- [162] J. Lehto, K. Vaaramaa, A. Leskinen <sup>137</sup>Cs, <sup>239,240</sup>Pu and <sup>241</sup>Am in boreal forest soil and their transfer into wild mushrooms and berries // *J. Environ. Radioact.* 2013. V. 116, P. 124–132.
- [163] A. Kabata-Pendias Trace Elements in Soils and Plants // Boca Raton: CRC Press. 2000.
- [164] A. F. Nisbet, B. Salbu, S. Shaw Association of radionuclides with different molecular size fractions in soil solution: Implications for plant uptake // *J. Environ. Radioact.* 1993. V. 18. N. 1. P. 71–84.
- [165] В. В. Ткачев Поведение и формы нахождения плутония в грунтовых водах // *Автореферат диссертации*. ГЕОХИ РАН. 2008.
- [166] S. Pompe *et al.* Investigation of humic acid complexation behavior with uranyl ions using modified synthetic and natural humic acids // *Radiochim. Acta*. 2000. V. 88. N. 9–11. P. 553–558.
- [167] P. H. Santschi *et al.* Iodine and plutonium association with natural organic matter: A review of recent advances // *Appl. Geochem.* 2017. V. 85. P. 121–127.
- [168] В. Ф. Перетрухин, Т. В. Хижняк, К. Э. Герман Биосорбция технеция-99 и некоторых актинидов донными осадками, взятыми из оз. Белое Косино Московского региона // *Радиохимия*. 1996. Т. 38. N. 5. С. 471–475.
- [169] Edward. Tipping, N. B. Hetherington, John. Hilton, D. W. Thompson, Emma. Bowles, John. Hamilton-Taylor Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distributions of metals between oxides of manganese and iron // *Anal. Chem.* 1985. V. 57. N. 9. P. 1944–1946.
- [170] Francois. Rapin, Andre. Tessier, P. G. C. Campbell, Richard. Carignan Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure // *Environ. Sci. Technol.* 1986. V. 20. N. 8. P. 836–840.
- [171] Carolyn. Kheboian, C. F. Bauer Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments // *Anal. Chem.* 1987. V. 59. N. 10. P. 1417–1423.
- [172] E. R. Sholkovitz Artifacts associated with the chemical leaching of sediments for rare-earth elements // *Chem. Geol.* 1989. V. 77. N. 1. P. 47–51.

- [173] D. Z. Piper, G. A. Wandless Hydroxylamine hydrochloride-acetic acid-soluble and -insoluble fractions of pelagic sediment: re-adsorption revisited // *Environ. Sci. Technol.* 1992. V. 26. N. 12. P. 2489–2493.
- [174] M. C. Duff Speciation and transformations of sorbed Pu on geologic materials: Wet chemical and spectroscopic observations // *Radioactivity in the Environment*. 2001. V. 1. P. 139–157.
- [175] D. Rai, R. J. Serne, J. L. Swanson Solution Species of Plutonium in the Environment // *J. Environ. Qual.* 1980. V. 9. N. 3. P. 417–420.
- [176] S. Ueda, H. Hasegawa, T. Iyogi, H. Kawabata, K. Kondo Investigation of physicochemical form of uranium in sediment of brackish Lake Obuchi using sequential extraction procedure // *Limnology*. 2000. V. 1. N. 3. P. 231–236.
- [177] H. Vandenhove, N. Vanhoudt, L. Duquène, K. Antunes, J. Wannijn Comparison of two sequential extraction procedures for uranium fractionation in contaminated soils // *J. Environ. Radioact.* 2014. V. 137. P. 1–9.
- [178] A. M. Ure, Ph. Quevauviller, H. Muntau, B. Griepink Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1993. V. 51. N. 1–4. P. 135–151.
- [179] G. Rauret et al Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials // *J. Environ. Monit.* 1999. V. 1. N. 1. P. 57–61.
- [180] Б. Ф. Мясоедов Аналитическая химия трансплутониевых элементов // *М.: Наука*. 1972. С. 185.
- [181] P. McDonald, J. Vives i Batlle, A. Bousher, A. Whittall, N. Chambers The availability of plutonium and americium in Irish Sea sediments for re-dissolution // *Sci. Total Environ.* 2001. V. 267. N. 1. P. 109–123.
- [182] K. Bunzl, H. Flessa, W. Kracke, W. Schimmack Association of fallout  $^{239+240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$  with various soil components in successive layers of a grassland soil *E* // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. N. 10. P. 2513–2518.
- [183] P. Hinsinger Trace elements in the rhizosphere // *Bioavailab. Trace Elem. Relat. Root-Induc. Chem. Chang. Rhizosphere*. 2001. P. 25–41.
- [184] E. A. JENNE Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn Concentrations in Soils and Water: the Significant Role of Hydrous Mn and Fe Oxides // *Trace Inorganics In Water*. 1968. V. 73. P. 337–387.
- [185] T. E. Payne, T. D. Waite Surface Complexation Modelling of Uranium Sorption Data Obtained by Isotope Exchange Techniques // *Radiochim. Acta.* 1991. V. 52–53, N. 2, P. 487–494.
- [186] R. A. Torres, G. R. Choppin Europium (III) and Americium(III) Stability Constants with Humic Acid // *Radiochim. Acta.* 1984 V. 35. N. 3. P. 143–148.
- [187] J. I. Kim, G. Buckau, E. Bryant, R. Klenze Complexation of Americium(III) with Humic Acid // *Radiochim. Acta.* 1989. V. 48, N. 3–4, P. 135–144.
- [188] F. R. Livens, M. S. Baxter, S. E. Allen Association of plutonium with soil organic matter // *Soil Sci.* 1987. V. 144. N. 1. P. 24–28.
- [189] H. H. Veeh Deposition of uranium from the ocean // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1967. V. 3. P. 145–150.
- [190] H. H. Veeh, S. E. Calvert, N. B. Price Accumulation of uranium in sediments and phosphorites on the South West African shelf // *Mar. Chem.* 1974. V. 2. N. 3, P. 189–202.
- [191] K. Sakaguchi Bioaccumulation of uranium // *Kyushu Univ. Press.* 1996. P. 7–15.
- [192] S. Nakashima, Complexation and reduction of uranium by lignite // *Sci. Total Environ.* 1992. V. 118. P. 425–437.

- [193] H. Vandenhove, M. Van Hees, K. Wouters, J. Wannijn Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part 1: Effect of soil parameters on soil solution uranium concentration // *Environ. Pollut.* 2007. V. 145, N. 2. P. 587–595.
- [194] H. Vandenhove, M. Van Hees, J. Wannijn, K. Wouters, L. Wang Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part 2: Soil solution uranium concentration is not a good bioavailability index // *Environ. Pollut.* 2007. V. 145, N. 2. P. 577–586.
- [195] R. L. Watters, T. E. Hakonson, L. J. Lane The Behavior of Actinides in the Environments // *Radiochim. Acta.* 1983. V. 32. N. 1–3. P. 89–104.
- [196] Г. Л. Пономаренко Новый концептуальный подход к определению минимально достаточной эффективности аварийной защиты ВВЭР // *Научно-Технический Сборник ВАИТ Серия «Обеспечение Безопасности АЭС.* 2006. N. 13. С. 27–41.
- [197] А. В. Трапезников  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{239,240}\text{Pu}$  в пресноводных экосистемах // *Екатеринбург: АкадемНаука.* 2010.
- [198] Hossner, L. R., Loeppert, R. H., Newton, R. J., Szanislo, P. J Literature review: phytoaccumulation of chromium, uranium, and plutonium in plant systems // *Texas A&M University.* 1998.
- [199] F. W. Whicker, T. G. Hinton, K. A. Orlandini, S. B. Clark Uptake of natural and anthropogenic actinides in vegetable crops grown on a contaminated lake bed // *J. Environ. Radioact.* 1999. V. 45. N. 1. P. 1–12.
- [200] B. N. Vyas, K. B. Mistry Studies on the Uptake of Plutonium from Major Indian Soils and Its Distribution in Plants // *J. Environ. Qual.* 1978. V. 7. N. 4. P. 533–536.
- [201] Кудряшов В. П., Зубарева А. В., Дворник А. М Накопление трансурановых элементов в компонентах водных систем Гомельской области // *Известия Гомельского Государственного Университета Имени Ф Скорины.* 2007. Т. 46. N. 5. С. 102–105.
- [202] P. Scoppa Environmental behaviour of transuranium actinides: Availability to marine biota // *Inorganica Chim. Acta.* 1984. V. 95. N. 1. P. 23–27.
- [203] В. П. Гусева, М. Я. Чеботина, А. В. Трапезников Исследование Фито- И Зоопланктонных Организмов Как Биоиндикаторов Радиоактивного Загрязнения Воды В Районе Размещения Предприятий Ятц // *Вопросы Радиационной Безопасности.* 2006. Т. 44. N. 4. С. 70–75.
- [204] M. Zuykov, E. Pelletier, C. Rouleau, L. Popov, S. W. Fowler, M. Orlova Autoradiographic study on the distribution of  $^{241}\text{Am}$  in the shell of the freshwater zebra mussel *Dreissena polymorpha* // *Microchim. Acta.* 2009. V. 167. N. 3. P. 173.
- [205] E. I. Hamilton, R. J. Clifton Concentration and Distribution of the Transuranium Radionuclides  $^{239} + ^{240}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$  in *Mytilus edulis*, *Fucus vesiculosus* and Surface Sediment of Esk Estuary // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 1980. V. 3. N. 3. P. 267–277.
- [206] И. Н. Рябов Радиозкология рыб водоемов в зоне влияния аварии на Чернобыльской АЭС // *Москва: Товарищество науч. изд. КМК.* 2004.
- [207] Т. А. Зотина, Е. А. Трофимова, А. Д. Карпов, А. Я. Болсуновский Накопление Радионуклидов В Трофических Цепях Р. Енисей После Остановки Реакторного Производства На Горно-Химическом Комбинате // *Радиационная Биология Радиозкология* 2014. Т. 54. N. 4.
- [208] Л. С. Нитиевская  $^{137}\text{Cs}$  как показатель жизненного цикла сига Куршского залива при его искусственном воспроизводстве // *Проблемы изучения и охраны природного и культурного наследия национального парка «куриская коса», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта.* 2017. С. 124–132.
- [209] Т. А. Зотина, Е. А. Трофимова, Д. В. Дементьев, А. Я. Болсуновский Накопление  $^{241}\text{Am}$  карасем серебряным из пищи и воды // *Доклады Академии Наук.* 2011. Т. 439. N. 5. С. 708–712.
- [210] J. E. Brown *et al.* The ERICA Tool, // *J. Environ. Radioact.* 2008. V. 99. N. 9. P. 1371–1383.



- [211] Е. И. Карпенко, В. Э. Нуштаева, В. М. Соломатин Оценка доз облучения биоты в районе расположения АО „СХК“ // *Техногенные системы и экологический риск, национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»*. 2020. С. 84–86.
- [212] Д. И. Гудков, А. Б. Назаров, Е. В. Дзюбенко, А. Е. Каглян, В. Г. Кленус Радиоэкологические исследования пресноводных моллюсков в чернобыльской зоне отчуждения// *Радиационная Биология Радиоэкология*. 2009. Т. 49. N 6. С. 703–13.
- [213] Е. А. Пряхин *и др.* Применение Пакета Erica Assessment Tool Для Расчета Мощности Дозы Для Биоты Специальных Промышленных Водоёмов По „Маяк“ // *Радиоэкологические последствия радиационных аварий: к 35-ой годовщине аварии на чзэс*. 2021. С. 303–305.
- [214] Г. Г. Поликарпов, В. Г. Цыцугина Эффекты Кыштымской и Чернобыльской аварий на гидробионты // *Радиационная Биология Радиоэкология*. 1995. Т. 35. N 4. С. 536–548.
- [215] H. Guo, Y. Xu, S. Pan, Z. Liu Distinctive distribution and migration of global fallout plutonium isotopes in an alpine lake and its implications for sediment dating // *Chemosphere*. 2021. V. 279. P. 130535.

## 8. Приложения

### Приложение 1. Акт о внедрении разработанной методики

УТВЕРЖДАЮ  
директор ФГБУН УНПЦ РМ  
ФМБА России

  
\_\_\_\_\_ А.В. Аклеев


« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 г.

#### АКТ

о внедрении методики выделения актинидов из проб различного состава

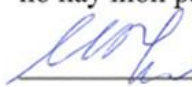
Мы, нижеподписавшиеся, заведующий экспериментальным отделом ФГБУН УНПЦ РМ ФМБА России Пряхин Евгений Александрович и заместитель директора по научной работе Буртовая Елена Юрьевна составили настоящий акт о том, что методика выделения актинидов из проб различного состава, разработанная аспирантом Рожковой А.К. на кафедре радиохимии химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова, внедрена в экспериментальном отделе ФГБУН УНПЦ РМ ФМБА России с 06 июня 2022 г. Методика используется для определения содержания радионуклидов в биотических и абиотических компонентах радиоактивно-загрязненных водных экосистем.

Зав. экспериментальным  
отделом ФГБУН УНПЦ РМ  
ФМБА России

  
\_\_\_\_\_ Е.А. Пряхин

« 06 » 06 2022 г.

Зам. директора ФГБУН  
УНПЦ РМ ФМБА России  
по научной работе

  
\_\_\_\_\_ Е.Ю. Буртовая

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 г.

Приложение 2. Эксперимент по десорбции

Состав раствора	pH	Ионная сила	Концентрация, моль/л
Сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	11,1	0,3	0,1
Природная вода	8,05	0,018	$[\text{NaHCO}_3]=4,6 \cdot 10^{-3}$ $[\text{CaSO}_4]=1,4 \cdot 10^{-3}$ $[\text{MgSO}_4]=2 \cdot 10^{-3}$ $[\text{KCl}]=2 \cdot 10^{-4}$
Буферный раствор ( $\text{CH}_3\text{COONa}+\text{CH}_3\text{COOH}$ )	5,56	6,66	$[\text{Na}^+]=6,63$ $[\text{CH}_3\text{COO}^-]=6,68$
Кислота ( $\text{HNO}_3$ )	3,02	0,2	0,2

