

Ю. А. Сапожников, Р. А. Алиев, С. Н. Калмыков
РАДИОАКТИВНОСТЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ



Ю. А. Сапожников, Р. А. Алиев, С. Н. Калмыков

РАДИОАКТИВНОСТЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

2-е издание (электронное)

Рекомендовано
Межведомственным научным советом
по радиохимии при Президиуме РАН
и Федеральном агентстве РФ по атомной энергии
в качестве учебного и учебно-методического пособия для
студентов вузов, обучающихся по специальности 02.00.14 —
«Радиохимия», а также аспирантов и слушателей курсов
повышения квалификации



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2015

УДК 543.53
ББК 22.383я73
С19

Серия основана в 2003 г.

Сапожников Ю. А.

С19 Радиоактивность окружающей среды [Электронный ресурс] : теория и практика / Ю. А. Сапожников, Р. А. Алиев, С. Н. Калмыков. — 2-е изд. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 289 с.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — (Методы в химии). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-9963-2791-1

Учебное пособие, написанное преподавателями кафедры радиохимии химического факультета МГУ, посвящено одной из актуальных проблем охраны окружающей среды. Рассматривается поступление естественных и техногенных радионуклидов в окружающую среду, особое внимание уделяется поведению радионуклидов в атмосфере и гидросфере. Обсуждаются проблемы определения радионуклидов в окружающей среде, в том числе пробоотбор, подготовка пробы, методы разделения и концентрирования и выбор метода измерения радиоактивности и идентификации радионуклидов. В качестве примеров описывается анализ различных объектов.

Для студентов радиохимических специальностей, слушателей курсов повышения квалификации, а также экологов, геохимиков и других специалистов, связанных с природоохранной деятельностью.

УДК 543.53
ББК 22.383я73

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: Радиоактивность окружающей среды : теория и практика / Ю. А. Сапожников, Р. А. Алиев, С. Н. Калмыков. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — 286 с. : ил. — (Методы в химии). — ISBN 5-94774-376-0.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-9963-2791-1

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006

ПРЕДИСЛОВИЕ

Определение естественных и техногенных радионуклидов в объектах окружающей среды (в воздухе, в природных водах и почвах, в продуктах питания и т. п.) позволяет оценить возможную опасность радиационного воздействия на здоровье человека. В то же время исследование распределения радионуклидов в окружающей среде может дать ценную информацию о происходящих в ней процессах. Радионуклидные методы применяются для изучения перемещения водных и воздушных масс, определения времени жизни аэрозолей, датирования геологических и археологических объектов. В связи с этим существенно увеличивается число людей, которым в своей профессиональной деятельности необходимо выполнить определения радиоактивности, и многие из них по образованию и по опыту предыдущей работы отнюдь не специалисты в области радиоактивности окружающей среды, а почерпнуть систематически и доступно изложенную информацию оказывается затруднительно.

Предлагаемая читателю книга дает необходимую информацию для постановки исследований, связанных с определением радионуклидов в природных объектах, где часто приходится встречаться с измерением весьма низких уровней радиоактивности и проводить определения концентраций α - и β -излучателей, когда возможности непосредственных неdestructивных измерений оказываются недостаточными. Например, содержание стронция-90 и цезия-137 в водах открытого океана составляет около 1 мБк/л, и без предварительного концентрирования измерить такие уровни не представляется возможным.

Постановка работ по изучению радиоактивности окружающей среды требует комплексного подхода, включающего пробоотбор, предварительное концентрирование радионуклидов из природных сред с помощью радиохимических методик, отделение определяемых радионуклидов от мешающих примесей, приготовление препаратов для измерения радиоактивности, собственно процесс измерения, а также обработку и интерпретацию полученных данных.

Эта книга не сборник методик и не справочник по аппаратуре для измерения низких активностей. Обсуждение стратегических и методических аспектов проблем, связанных с выбором оптимального пути решения комплексной задачи определения радиоактивности в объектах окружающей среды, дано в сопровождении примеров из практики. Авторы старались уделить особое внимание тем методам, которые слабо отражены

в русскоязычной литературе, но находят все большее применение в мировой практике. В частности, включены разделы, посвященные жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии, ускорительной масс-спектрометрии, применению в радиохимическом анализе новых экстракционно-хроматографических материалов. Подробно рассмотрена проблема обеспечения качества и контроля качества анализа на всех этапах — от пробоотбора до обработки результатов. Значительное внимание уделяется поведению радионуклидов в окружающей среде.

Учебное пособие адресовано студентам радиохимических и радиоэкологических специальностей и широкому кругу практиков, занимающихся изучением радиоактивного загрязнения окружающей среды, а также тем, кто связан с исследованиями естественной радиоактивности — геохимикам, космохимикам, радиоэкологам. Приведенный здесь материал позволит получить достаточно полное представление о современном уровне знаний о радиоактивности окружающей среды и о методах измерения низких активностей, когда наилучшие результаты получают при сочетании эффективных методик концентрирования и выделения радионуклидов из объектов окружающей среды с оптимальными методами измерения радиоактивности. При этом отражены соответствующие разделы программ подготовки студентов-радиохимиков и студентов общего потока на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова и программ для слушателей Центральных курсов по научным основам использования радиоактивных изотопов и излучений в народном хозяйстве при МГУ. Книга будет полезна также практическим работникам, которые определяют уровни радиоактивности в жилых и производственных помещениях, в школах и общественных зданиях, где заметный вклад в дозовую нагрузку живущих или работающих там людей вносит поступающий из грунта и строительных материалов радон и продукты его распада.

Авторы надеются, что выход этой книги в свет будет способствовать дальнейшему развитию радиохимических методик и аппаратуры для измерений в лабораторных и полевых условиях.

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

A	активность (скорость распада)
C	концентрация
E	энергия
I	скорость счета импульсов
k	константа скорости
K_D	коэффициент переноса, распределения
K'	коэффициент удерживания
l	толщина слоя, расстояние
m	масса
n	показатель преломления
N	число (ядер, импульсов)
P, p	вероятность события
P	давление
R	пробег частиц
S	степень извлечения (нуклида)
S	площадь пика
	соленость
t	время
$T_{1/2}$	период полураспада
V	объем
V, v	скорость
Z	атомный номер
$Z_{эфф}$	эффективный атомный номер вещества
ε	эффективность регистрации
λ	радиоактивная постоянная
μ	коэффициент поглощения
ρ	плотность вещества
σ	сечение ядерной реакции
τ	разрешающее время схемы совпадений
Φ	поток
	фон детектора
АПЛ	атомная подводная лодка
ВКИ	вторичное космическое излучение
ГВ	гумусовые вещества
ГК	гуминовые кислоты

ДБМ	дибензоилметан
Д2ЭГФК	ди-2-этилгексилфосфорная кислота
ДППФ	дипентилпентилфосфонат
ЖСС	жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия
ИАС	индекс атмосферной стабильности
ИНАА	инструментальный нейтронно-активационный анализ
ИСЗ	искусственный спутник Земли
ИСП-МС	масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
кИАС	комбинированный индекс атмосферной стабильности
КК	критерий качества
КПРР	короткоживущие продукты распада радона
ЛСТЛ	лазерная спектроскопия тепловых линз
ЛФАС	лазерная фотоакустическая спектроскопия
ЛФСВР	лазерная флуоресцентная спектрометрия с временным разрешением
МС	масс-спектрометрия
НАА	нейтронно-активационный анализ
ОСГИ	образцовые стандартные гамма-спектрометрические источники
ОУ	обедненный уран
ОЯТ	отработанное ядерное топливо
ПГ	параметр гашения
ППД	полупроводниковый детектор
ПС	пропорциональный счетчик
ПШПВ	полуширина пика на $1/2$ высоты
РАО	радиоактивные отходы
РБГ	радиоактивные благородные газы
РНАА	радиохимический нейтронно-активационный анализ
РОУ	растворенный органический углерод
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ТБФ	трибутилфосфат
ТОФО	три- <i>n</i> -октилфосфиноксид
ТЭ	трассирование эффективности
УМС	ускорительная масс-спектрометрия
ФК	фульвокислоты
ФЭУ	фотоэлектронный умножитель
ЧАЭС	Чернобыльская АЭС
ШПВ	ширина пика на $1/2$ высоты
ЭЭД	эффективная эквивалентная доза
ЯТЦ	ядерный топливный цикл
СМРО	октил- <i>N,N</i> -диизобутилкарбамоилфосфиноксид
ДОТ	метод оцифровки перекрытия спектров
НТТА	теноилтрифторацетон
РОРОР	дифенилоксазолбензол
РРО	2,5-дифенилоксазол

1. ВВЕДЕНИЕ

А. Беккерель, изучая флуоресценцию соединений урана, установил примерно через 100 дней после открытия рентгеновских лучей, что фотопластинки, даже завернутые в черную бумагу, темнеют при соседстве с солями урана. Явление было названо «радиоактивность». Впоследствии было показано, что **радиоактивность** — это самопроизвольный распад атомных ядер вещества с испусканием ядерных излучений: α -частиц (ядер гелия), β -частиц (электронов) и γ -квантов. Позже были открыты и другие, более редкие виды распада: спонтанное деление ядер, двойной β -распад, испускание ядерных кластеров и т. д.

α -Частицы и γ -кванты, испускаемые ядрами при радиоактивных превращениях, обладают дискретными значениями энергии, так как они возникают при переходе ядер из одного определенного энергетического состояния в другое. Распределение частиц или квантов по энергиям называется спектром. Следовательно, можно сказать, что спектры α -частиц и γ -квантов дискретны. Более подробно взаимодействие α - и γ -излучения с веществом и энергетические спектры α -частиц и γ -квантов обсуждаются в разделах, посвященных α - и γ -спектрометрии (см. разд. 11.3 и 11.4).

При β -распаде одновременно с β -частицами испускаются нейтрино, и энергия распада распределяется между β -частицей и нейтрино. В результате β -частицы обладают не дискретным, а непрерывным спектром.

Все виды превращений, испытываемые ядрами исследуемого радионуклида, для большей наглядности принято изображать в виде схем распада. Например, на рис. 1.1 показана схема распада цезия-137.

Из этой схемы видно, что измерение радиоактивности данного радионуклида может быть выполнено не только по его собственному β -излуче-

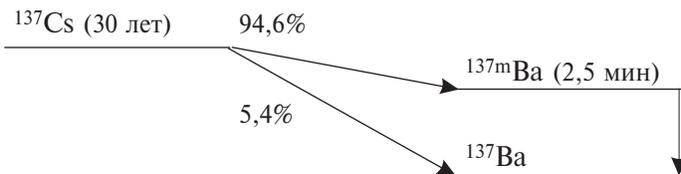


Рис. 1.1. Схема распада цезия-137

нию, но и по γ -излучению дочернего бария-137^{m1}. В настоящее время в подавляющем большинстве случаев используют именно второй путь. Около 10% γ -квантов, испускаемых ядрами бария-137^m, испытывают внутреннюю конверсию с испусканием моноэнергетических электронов с энергией 624 кэВ, что позволяет не только измерять, но и идентифицировать цезий-137 жидкостно-сцинтилляционным методом (см. разд. 11.5).

Скорость распада радиоактивных веществ постоянна и равна

$$A = \frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

где A — активность (скорость распада, число распадов в единицу времени); t — время; N — число ядер; λ — радиоактивная постоянная, равная доле ядер, распадающихся в единицу времени.

Эта зависимость называется **основным законом радиоактивного распада** и может быть представлена также в виде

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}$$

где N_t — количество ядер в произвольный момент времени t , N_0 — исходное количество ядер.

Время, за которое количество ядер радиоактивного вещества уменьшается вдвое, называется **периодом полураспада** ($T_{1/2}$). Радиоактивная постоянная связана с периодом полураспада соотношением

$$\lambda T_{1/2} = \ln 2$$

В настоящее время для скорости превращения или распада рекомендован термин **«активность»**. В 1975 г. в системе СИ введена единица Беккерель (Бк), равная 1 распад/с. Используется также внесистемная единица кюри (Ки), равная $3,7 \cdot 10^{10}$ распад/с (т. е. $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк). Она была названа в честь Марии Склодовской-Кюри, внесшей большой вклад в исследование явления радиоактивности.

Мария Склодовская-Кюри установила, что в урановой руде присутствует еще один радиоактивный элемент, скорость распада которого значительно выше, чем скорость распада урана. Этот элемент был назван радием. Второй открытый ею радиоактивный элемент М. Склодовская-Кюри назвала полонием в честь своей родной Польши. В 1910 г. Международная комиссия по радиевому стандарту поручила Склодовской-Кюри приготовить первичный стандарт радия. Через год она получила его в виде 21,99 мг очень чистого хлорида радия, запаянного в тонкой стеклянной трубке. Тогда Комиссия ввела понятие «кюри» для радона: кюри радона —

¹ Символ m обозначает метастабильное состояние ядра.

это количество радона, находящегося в равновесии с 1 г радия. Позже это понятие распространили на все продукты распада радона, а затем и на все радиоактивные элементы.

Для оценки воздействия ионизирующего излучения на вещества и живые организмы используют понятие «**дозы**». Поглощенная доза — это отношение энергии, переданной веществу излучением, к массе вещества. Единица поглощенной дозы — грей (1 Гр = 1 Дж/кг). Для оценки воздействия излучения на живые организмы используют эквивалентную дозу, при расчете которой учитывается тот факт, что ионизирующие излучения разного типа и энергии по-разному воздействуют на организм. Единицей эквивалентной дозы в системе СИ является зиверт (Зв). Поглощенная доза трудно поддается непосредственным измерениям, поэтому для расчета эквивалентной и поглощенной доз используют экспозиционную дозу, являющуюся мерой ионизации, т. е. непосредственно измеряемой величиной. Единицей экспозиционной дозы является рентген (Р). 1 Р соответствует образованию в 1 см³ воздуха (0 °С, 760 мм рт. ст.) $2,08 \cdot 10^9$ пар ионов.

2. ПОСТУПЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

2.1. ЕСТЕСТВЕННАЯ РАДИОАКТИВНОСТЬ

Природные радионуклиды можно разделить на две большие группы — **первичные**, т. е. те, которые образовались одновременно со стабильным веществом Земли, и **космогенные**, которые образуются постоянно в результате ядерных реакций под действием космического излучения или поступают со внеземным веществом. Очевидно, к настоящему моменту в окружающей среде присутствуют только те первичные радионуклиды, период полураспада которых соизмерим с возрастом Земли (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Основные первичные радионуклиды

Радионуклид	$T_{1/2}$, лет	Доля в природной смеси изотопов, %
^{238}U	$4,5 \cdot 10^9$	99,27
^{235}U	$7,0 \cdot 10^8$	0,72
^{232}Th	$1,4 \cdot 10^{10}$	100
^{40}K	$1,3 \cdot 10^9$	0,0117
^{87}Rb	$4,9 \cdot 10^{10}$	27,8
^{150}Nd	$5 \cdot 10^{10}$	5,6
^{147}Sm	$1,6 \cdot 10^{11}$	15,07
^{176}Lu	$3,6 \cdot 10^{10}$	2,6
^{138}La	$1 \cdot 10^{11}$	0,089

Три первичных радионуклида — ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th — являются родоначальниками естественных радиоактивных рядов (рис. 2.1, 2.2, 2.3). С течением времени в естественных радиоактивных рядах установилось вековое равновесие — состояние, в котором радиоактивности (но не количества ядер!) всех членов ряда равны между собой. Вековое равновесие между радионуклидами устанавливается в том случае, если период полураспада

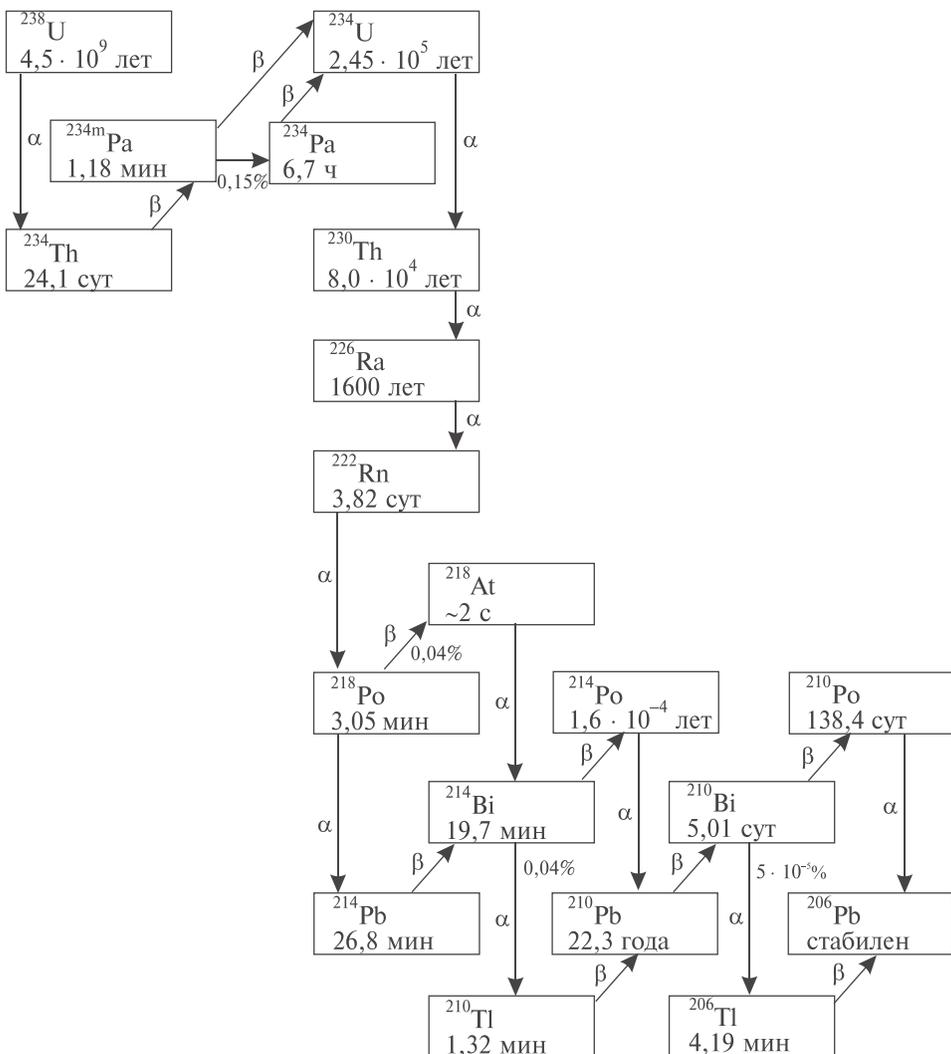


Рис. 2.1. Радиоактивный ряд урана-238

материнского радионуклида велик по сравнению с периодом полураспада дочернего. Накопление дочернего радионуклида подчиняется закону

$$A = A_0(1 - e^{-\lambda t})$$

где A — активность дочернего радионуклида, A_0 — активность материнского радионуклида, λ — постоянная радиоактивного распада дочернего радионуклида, t — время, прошедшее с начала накопления дочернего радионуклида (предполагается, что в начальный момент присутствует только материнский нуклид).

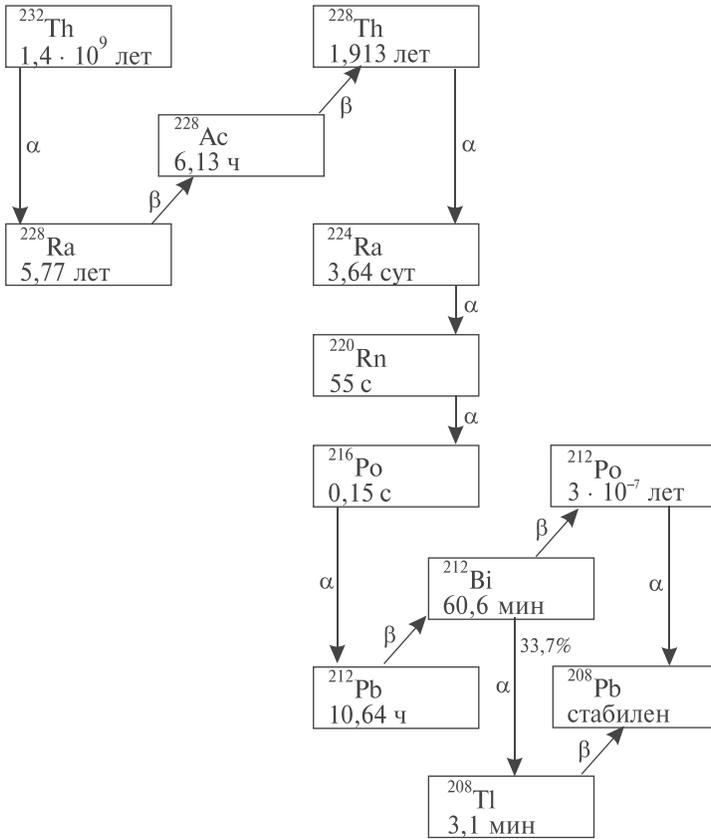


Рис. 2.2. Радиоактивный ряд тория-232

Для установления радиоактивного равновесия достаточен промежуток времени, равный 10 периодам полураспада дочернего радионуклида. Различные геохимические процессы могут приводить к фракционированию членов радиоактивных рядов, поэтому вековое равновесие сохраняется только в системе, замкнутой относительно материнского и дочерних радионуклидов.

В 1972 г. французский химик Бугзиг, анализируя пробы руды из уранового карьера в Окло (Габон), установил, что в некоторых пробах доля делящегося ^{235}U в сумме природных изотопов урана составляла 0,7171% вместо обычного значения, равного 0,7202%. Позже были найдены пробы, в которых дефицит урана-235 составлял 0,44%. Было высказано предположение, что наблюдаемая особенность изотопного состава урана является результатом работы природного уранового реактора, когда-то действовавшего в этой местности. Интерес к этому открытию был настолько велик, что было принято решение о приостановке добычи урановой руды на данном месторождении.

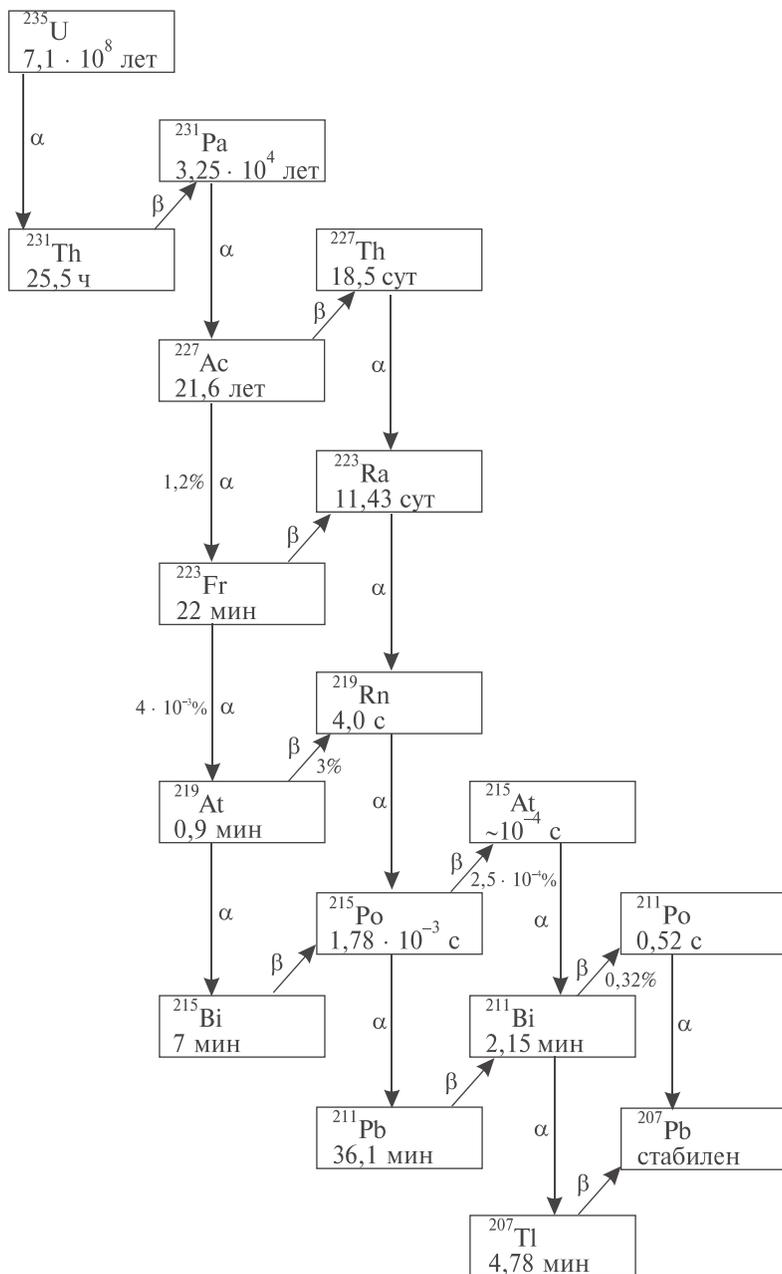


Рис. 2.3. Радиоактивный ряд урана-235

Для того чтобы работа природного реактора стала возможной, необходимо выполнение некоторых особых условий: наличие топлива, замедлителя, отражателя и путей для удаления генерируемого тепла и отсутствие

поглощающих нейтроны ядов. Для большинства современных реакторов уран специально обогащается ураном-235, но во времена работы природного реактора Окло (около 1,7 млрд лет назад) естественная доля урана-235 составляла около 3%.

Когда образовалась Земля, в состав природной смеси изотопов урана входило определенное количество урана-235. Его период полураспада существенно короче, чем у урана-238, и миллиард лет назад доля урана-235 в природном уране была значительно выше. Для поддержания устойчивой работы ядерного реактора достаточно 3% урана-235. Окрестности Окло богаты грунтовыми водами, пополняющими запасы урана на месте работы реактора и выполняющими функции замедлителя, отражателя и охладителя для зоны реакции деления.

Другим доказательством того, что в Окло работал природный ядерный реактор, явилось присутствие продуктов деления урана в исследуемом регионе. Аномально высокие концентрации продуктов деления были обнаружены в шести отдельных зонах природного реактора в Окло. В первую очередь исследователи рассмотрели элементы, которые присутствуют в окружающей среде в весьма низких концентрациях, однако их изотопный состав хорошо известен. Так, неодим имеет семь стабильных изотопов, шесть из которых являются продуктами деления. Изотопный состав неодима в Окло сравнивался с аналогичными параметрами в других местах и с содержанием неодима в современном реакторе. Изотопный состав неодима оказался очень близким к наблюдающемуся в современных ядерных реакторах. Все изученные продукты деления оказались результатом устойчивой работы реактора. Реактор в Окло выработал около 15 000 МВт·лет энергии, потребив 6 т урана. Он проработал на низкой мощности несколько сотен тысяч лет.

В общей сложности на урановых месторождениях Окло и Бангомбе в Габоне были обнаружены свидетельства работы 17 природных ядерных реакторов, 9 из которых были найдены в полностью выработанных урановых залежах.

В настоящее время именно природные радионуклиды составляют основу дозовой нагрузки на человека.

Космогенные радионуклиды подробнее рассматриваются в гл. 3, посвященной радиоактивности атмосферы (см. разд. 3.2).

2.2. ИСКУССТВЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Искусственные радионуклиды поступают в окружающую среду в результате испытаний ядерного оружия, ядерных взрывов, проводившихся в мирных целях, а также деятельности предприятий ЯТЦ. Локальными источниками служат аварии самолетов с ядерным оружием на борту, гибель подводных лодок, оснащенных атомными силовыми установками и ядерным оружием. В течение ряда лет многие страны, в том числе и СССР,

сбрасывали в моря и реки жидкие радиоактивные отходы и затапливали отработавшие ядерные установки. Вклад в техногенную радиоактивность окружающей среды вносят и аварии искусственных спутников Земли с ядерными источниками энергии. Развитие атомной энергетики также привело к тому, что радионуклиды поступали и продолжают поступать в окружающую среду, как при штатной работе АЭС, так и в результате аварийных ситуаций, из которых наиболее серьезные последствия имела авария на Чернобыльской АЭС 26 апреля 1986 г. В таблице 2.2 представлены обобщенные данные о поступлении техногенных радионуклидов в окружающую среду в результате испытаний ядерного оружия (в том числе и подземных), деятельности предприятий ядерного топливного цикла и аварийных ситуаций на них.

Таблица 2.2

Оценка выброса техногенных радионуклидов [1]

Источник	Активность выбросов, ПБк					
	^3H	^{14}C	РБГ*	^{90}Sr	^{131}I	^{137}Cs
Атмосферные ядерные взрывы	$2,4 \cdot 10^5$	220		604	$6,5 \cdot 10^5$	910
Подземные ядерные взрывы			50		15	
Ядерный топливный цикл, в том числе:						
работа реакторов	140	1,1	3200		0,4	
переработка ОЯТ	57	0,3	1200	6,9	$4 \cdot 10^{-3}$	40
Производство и использование радионуклидов	2,6	1,0	52		6,0	
Аварии:						
Три-Майл-Айленд		370		$6 \cdot 10^{-4}$		40
Чернобыль					630	70
Кыштым				5,4		0,04
Селлафилд		1,2			0,7	0,02
«Космос-954»				$3 \cdot 10^{-3}$	0,2	$3 \cdot 10^{-3}$

* РБГ — радиоактивные благородные газы (^{85}Kr , ^{131}Xe , ^{133}Xe и др.).

2.2.1. ЯДЕРНОЕ ОРУЖИЕ

Противостояние, сложившееся в мире после Второй мировой войны, послужило причиной гонки ядерных вооружений. Советский Союз, Соединенные Штаты, Франция, Китай и Великобритания в течение десятилетий нарабатывали ядерные материалы, производили и испытывали

новые боезаряды. Началом ядерной эры принято считать 16 июля 1945 г., когда в пустыне Аламогордо (штат Нью-Мексико, США) была взорвана первая атомная бомба. В августе того же года Соединенные Штаты сбросили две атомные бомбы мощностью по 20 кт на японские города Хиросиму и Нагасаки. Первый ядерный взрыв в СССР был осуществлен на Семипалатинском полигоне 29 августа 1949 г.

Испытания ядерного оружия проводились во многих точках земного шара. Так, Советский Союз испытывал ядерное оружие на Семипалатинском и Северном (Новая Земля) полигонах, Франция проводила испытания на островах Полинезии и в Сахаре, Великобритания — на юге Австралии и островах Монте-Белло вблизи ее западного побережья. Соединенные Штаты проводили испытания на Гавайских островах (атолл Джонстон), Маршалловых островах (атоллы Бикини и Эниветок), в Полинезии (остров Рождества), а также на территории штатов Невада, Аляска и Миссисипи. И США, и СССР проводили войсковые учения с применением ядерного оружия. В Советском Союзе такие учения проходили дважды — в 1954 г. на Тоцком полигоне (Оренбургская область) и в 1956 г. на Семипалатинском полигоне (Казахстан). Американские военнослужащие принимали участие в восьми подобных операциях с 1946 по 1957 г. В мае 1998 г. сначала Индия, а затем Пакистан провели серию подземных ядерных взрывов малой мощности.

Наибольшей интенсивности испытания ядерного оружия достигли в начале 1960-х гг. В 1961–1962 гг. на Новой Земле было проведено 56 атмосферных взрывов суммарной мощностью около 300 Мт тротила, в том числе сверхмощный термоядерный взрыв 30 октября 1961 г. (не менее 50 Мт) [2]. Загрязнение окружающей среды стало принимать угрожающие масштабы, и в 1963 г. СССР, США и Великобритания подписали в Москве договор о запрещении испытаний ядерного оружия в атмосфере, в космосе и под водой. С этого года испытания были локализованы на пяти полигонах: Невадском (США и Великобритания), Северном и Семипалатинском (СССР), Лобнорском (КНР) и островах Полинезии (Франция). После подписания Московского договора СССР, США и Великобритания проводили исключительно подземные ядерные взрывы, тогда как Китай и Франция, не присоединившиеся к соглашению, провели впоследствии ряд атмосферных ядерных взрывов. Последний такой взрыв был проведен 16 октября 1980 г. в Китае. С 1963 г. наблюдается постепенный спад интенсивности глобальных выпадений радионуклидов (рис. 2.4).

При ядерном взрыве происходит образование продуктов деления, ядерного синтеза и нейтронной активации.

При делении тяжелых ядер под действием нейтронов образуются сотни различных радионуклидов с разными периодами полураспада. Соотношение продуктов деления зависит от природы делящегося радионуклида (^{235}U , ^{238}U , ^{239}Pu и др.) и энергии нейтронов. Распределение дочерних продуктов по массовым числам имеет два максимума, находящихся в интервалах 85–105 и 130–150. Вблизи этих максимумов лежат такие радио-

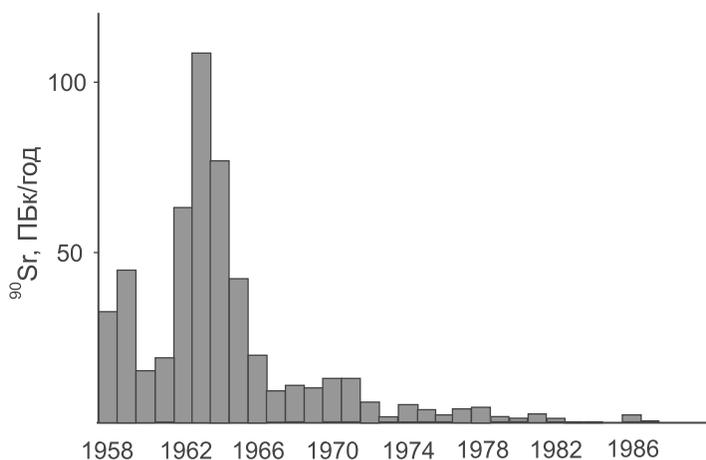


Рис. 2.4. Глобальные атмосферные выпадения стронция-90 (по данным Департамента энергии США [3]). Максимальное значение соответствует 1963 г.

нуклиды, как ^{90}Sr и ^{137}Cs , следовательно, они образуются с достаточно высокими выходами. Кроме того, они имеют относительно большие периоды полураспада (около 30 лет), поэтому представляют особую опасность для здоровья человека. В первые недели после взрыва особое значение имеет ^{131}I (период полураспада 8 дней), способный накапливаться в щитовидной железе и тем самым создавать высокие локальные дозы облучения.

Реакции ядерного синтеза протекают при взрыве термоядерных боеприпасов. При этом происходит, в частности, слияние ядер дейтерия и трития с образованием альфа-частицы и нейтрона.

Продукты активации образуются при взаимодействии нейтронов с ядрами атомов, входящих в состав атмосферы, почвы, конструкционных материалов, ядерного заряда. В качестве примера можно привести реакцию $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$, приводящую к образованию радиоуглерода при активации атмосферного азота. Схема процессов, порождающих некоторые трансурановые элементы, представлена на рис 2.5. Состав продуктов активации, образующихся при работе ядерных реакторов, отличается от того, который наблюдается при ядерном взрыве. Так, для ядерных реакторов характерно образование ^{134}Cs за счет активации стабильного продукта деления ^{133}Cs . При ядерных взрывах ^{134}Cs не образуется в значительных количествах.

Испытания ядерного оружия в атмосфере стали основным источником искусственной радиоактивности в окружающей среде. По данным UNSCEAR¹ (цит. по [1]) до 95% от общего количества искусственных радионуклидов поступило в окружающую среду именно в результате атмо-

¹ UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation) — Научный комитет ООН по действию атомной радиации.

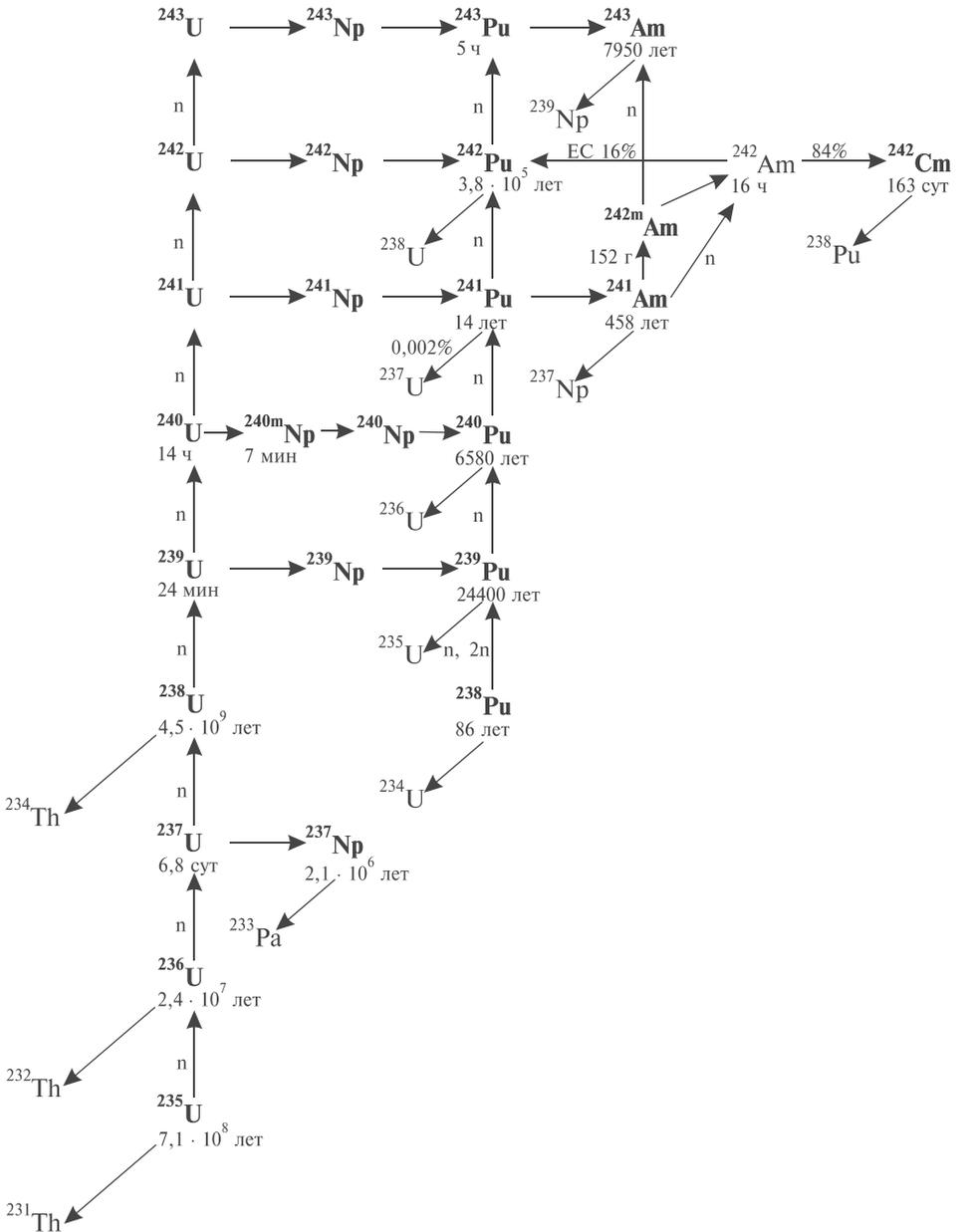


Рис. 2.5. Схема образования трансураниевых радионуклидов при нейтронной активации

сферных ядерных взрывов. Выпадения радионуклидов происходили неоднородно по поверхности планеты. Около 76% глобальных выпадений стронция-90 пришлось на северное полушарие, где было проведено 90%

от общего числа испытаний [3]. Максимум глобальных выпадений пришелся на 40–50° с. ш. (рис. 2.6).

При проведении подземных ядерных взрывов большая часть радионуклидов остается в полости взрыва, однако во многих случаях наблюдается выброс в атмосферу радиоактивных благородных газов и других летучих продуктов взрыва. Не так давно появились работы, ставящие под сомнения представление о герметичности взрывных полостей. Так, Керстинг с соавторами [4] обнаружили миграцию ряда радионуклидов, в том числе ^{239}Pu , с коллоидной фракцией природных вод на расстояние в 1,3 км в течение 15 лет.

Три подводных ядерных взрыва были проведены в губе Черная на Новой Земле (рис. 2.7) и вблизи нее. Эти взрывы стали основными источниками техногенных радионуклидов в донных осадках губы, что подтверждается высоким содержанием трансурановых элементов, продуктов деления и активации (до 8500 Бк/кг $^{239,240}\text{Pu}$, 430 Бк/кг ^{241}Am , 160 Бк/кг ^{137}Cs , 90 Бк/кг ^{60}Co в поверхностном слое [5]). Подводные ядерные взрывы проводились также на атолле Эниветок (Маршалловы острова).

2.2.2. ЯДЕРНЫЕ ВЗРЫВЫ, ПРОВОДИМЫЕ В МИРНЫХ ЦЕЛЯХ

В СССР с 1968 по 1988 г. было проведено 116 «мирных» подземных ядерных взрывов, в основном на территории России (80 взрывов) и Казах-

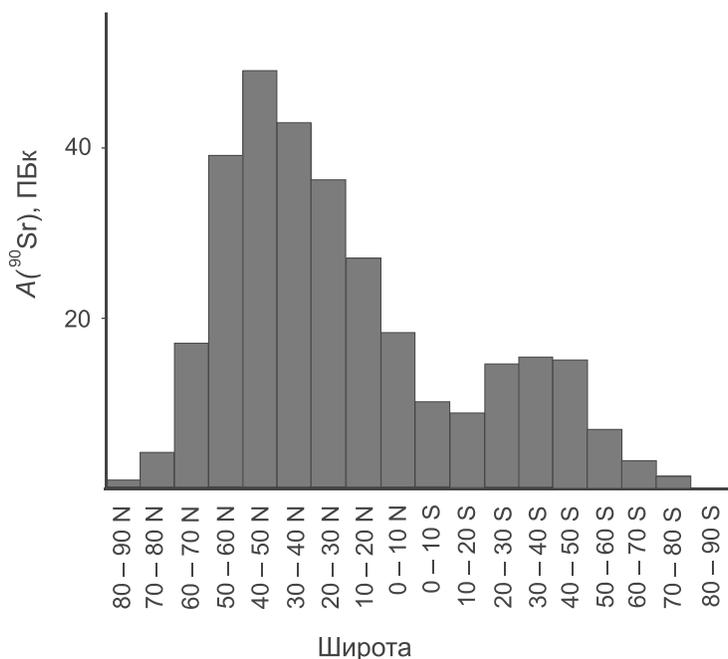


Рис. 2.6. Широтное распределение кумулятивных выпадений стронция-90 по данным на конец 1990 г. (с учетом радиоактивного распада) [3]



Рис. 2.7. Места проведения ядерных взрывов на Новоземельском полигоне: 1 — губа Черная, место проведения трех подводных, наземного и шести подземных взрывов, 2 — место проведения 36 подземных испытаний, 3 — зона проведения атмосферных ядерных взрывов [2]

стана (31 взрыв). На территории Украины и Узбекистана проведено по два взрыва, в Туркменистане — один. Большинство взрывов было проведено с целью сейсмического зондирования земной коры (39), интенсификации добычи и создания подземных емкостей для хранения углеводородного сырья (57). Тройной взрыв был проведен в 1971 г. на севере Пермской области для создания канала в рамках известного проекта переброски северных рек на юг (всего планировалось 250(!) таких взрывов). Взрывы проводились также для создания водохранилищ, дробления рудных залежей и ряда других целей. Исследования, проведенные на местах «мирных» подземных взрывов, показали негерметичность взрывных полостей. Так, в образцах нефти, отобранных на Осинском месторождении (Пермская область) на расстоянии 2–6 км от эпицентра взрыва, было обнаружено высокое содержание трития (до 19 МБк/л). Высококипящие фракции нефти содержали меньше трития и радиоуглерода, чем низкокипящие [6]. Последующая миграция радионуклидов из полостей подземных ядерных взрывов в значительной мере определяется режимом дальнейшей эксплуатации месторождения.

2.2.3. СБРОС РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В МОРЯ И РЕКИ

В течение ряда лет во многих странах распространенной практикой был сброс жидких и твердых радиоактивных отходов в моря и реки. Жидкие радиоактивные отходы затапливали упакованными в контейнеры или сбрасывали в естественные водоемы по трубопроводам. США и страны Западной Европы затапливали свои радиоактивные отходы (РАО) в северо-восточной части Тихого океана, в северо-восточном и северо-западном секторах Атлантики.

К существенным загрязнениям морской среды привела работа западноевропейских предприятий, перерабатывающих отработанное ядерное топливо (ОЯТ). Наибольшее значение имеют два британских предприятия (Селлафилд и Доунрей) и французское «Кожема», расположенное на мысе Аг (рис. 2.8). Так, находящийся на восточном побережье Ирландского моря комплекс Селлафилд с 1951 г. проводит плановые сбросы низкоактивных жидких отходов по трубопроводам в Ирландское море. Два других крупных европейских предприятия внесли существенно меньший вклад в загрязнение окружающей среды искусственными радионуклидами (в сумме 2,3% по α -излучателям и 12% по β -излучателям, не



Рис. 2.8. Европейские предприятия по переработке ядерного топлива:
1 — Селлафилд, 2 — мыс Аг, 3 — Доунрей

считая тритий, от общего количества, сброшенного европейскими предприятиями до конца 1984 г.).

На рис. 2.9 представлены изменения годового сброса ^{137}Cs предприятием в Селлафилде. Максимальный сброс по β -излучающим радионуклидам пришелся на 1975 г. (9 ПБк), а по α -излучателям — на 1973 г. (180 ТБк). Общая активность сбросов за 1952–1994 гг. оценивается в 39 ПБк ^3H , 41 ПБк ^{137}Cs , 6 ПБк ^{134}Cs , 6 ПБк ^{90}Sr , 120 ТБк ^{238}Pu , 610 ТБк $^{239,240}\text{Pu}$, 22 ПБк ^{241}Pu , 540 ТБк ^{241}Am . К 1992 г. сбросы многих долгоживущих радионуклидов (^{137}Cs , трансурановых элементов) уменьшились примерно на два порядка по сравнению с серединой 1970-х гг. [7]. Тем не менее загрязнение Северной Атлантики и Арктики ^{129}I к 1997 г. выросло примерно в 2,5 раза по сравнению с началом 1990-х гг., сбросы ^{99}Tc достигли максимума к 1995 г. [8] (рис. 2.10).

Дальнейшая миграция радионуклидов, сбрасываемых в Ирландское море и Ла-Манш, определяется преобладающими течениями. Огибая Великобританию с юга и востока, радионуклиды поступают в Северное море, далее через Датские проливы проникают в Балтику. Значительная часть радионуклидов движется вдоль северо-западного побережья Норвегии, где делится на две основные ветви, одна из которых направляется к западу от Шпицбергена, другая — в сторону Баренцева моря. По усредненным оценкам, время переноса радионуклидов с водными массами из Селлафилда в Баренцево и Карское моря составляет 5–6 лет [11].

Советский Союз использовал в качестве мест захоронения радиоактивных отходов военно-морского и гражданского атомных флотов Карское и Баренцево моря и моря Дальнего Востока. Так, в заливе Абросимова (восточное побережье Новой Земли) с 1965 г. было затоплено три реактора с ОЯТ, пять реакторов без топлива, четыре судна и большое количество стальных контейнеров с РАО (рис. 2.11). В заливе Цивольки в 1967 г. была

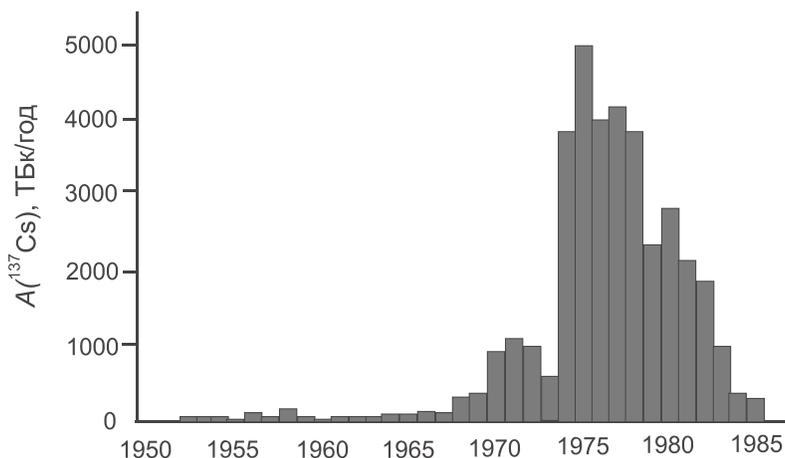


Рис. 2.9. Годовые сбросы ^{137}Cs в Ирландское море комплексом Селлафилд [9]

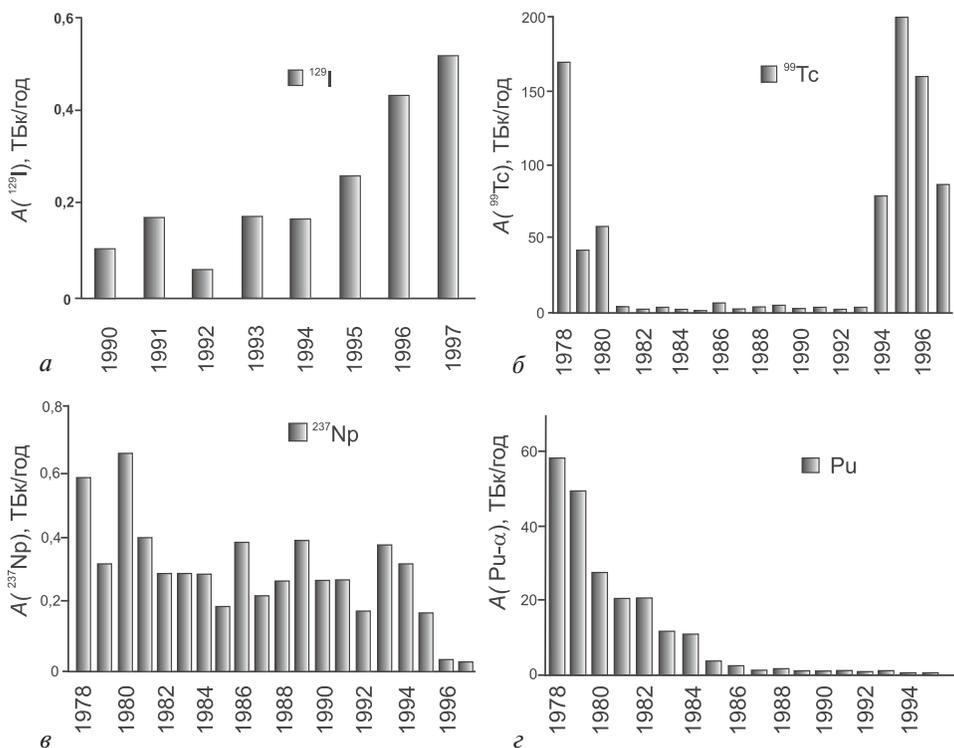


Рис. 2.10. Жидкие сбросы предприятия в Селлафилде: *а* — ^{129}I , 1990–1997 гг., *б* — ^{99}Tc , 1978–1997 гг. [8], *в* — ^{237}Np , 1978–1997 гг., *з* — сумма α -излучающих изотопов плутония, 1978–1997 гг. [10]

сброшена экранная сборка ледокола «Ленин», содержащая отработанное ядерное топливо. В 1981 г. в заливе Степового была затоплена АПЛ К-27 с двумя загруженными топливом реакторами. Во внутренней части этого залива были затоплены контейнеры с РАО. Захоронение твердых отходов осуществляли также в Новоземельской впадине и вблизи острова Колгуев. Глубина мест затопления РАО в Карском море не превышала 380 метров, что противоречило требованиям Лондонской конвенции². Оценки общего количества радионуклидов, сброшенных в Карское и Баренцево моря, противоречивы [2, 12].

С 1992 г. был проведен ряд российско-норвежских морских экспедиций с целью исследования затопленных объектов в Карском море и выявления возможных утечек радионуклидов. К сожалению, в результате работ удалось определить местоположение лишь части объектов. Так, до сих пор

² Лондонская конвенция по предотвращению загрязнения моря была принята в 1972 г., вступила в действие в 1975 г. Требования конвенции разрешают сброс только низкоактивных РАО на глубину не менее 4000 метров. Полностью запрещен сброс РАО севернее 50 параллели.



Рис. 2.11. Схема расположения мест захоронения РАО в Карском и Баренцевом морях: 1 — Новоземельская впадина, 2 — залив Абросимова, 3 — залив Степового, 4 — залив Цивольки, 5 — залив Ога, 6 — залив Седова, 7 — залив Благополучия, 8 — залив Течений, 9 — вблизи о. Колгуев [2]

не обнаружен реактор ледокола «Ленин» [5]. О наличии утечек искусственных радионуклидов свидетельствует высокое содержание техногенных радионуклидов (^{137}Cs , ^{60}Co , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{90}Sr) в донных осадках вблизи затопленных объектов. Однако загрязнение окружающей среды носит локальный характер. Так, средний уровень содержания радионуклидов в воде и осадках залива Абросимова на некотором удалении от затопленных объектов соответствует открытой части Карского моря, тогда как вблизи затопленных контейнеров содержание ^{137}Cs в донных осадках достигает 31 кБк/кг [5,12]. Таким образом, утечки за пределы контейнеров очевидны (рис. 2.12).

Неравномерное распределение радиоактивности в донных осадках (как по вертикали, так и по горизонтали) говорит о присутствии «горячих»³ частиц, что подтверждается данными автордиографии и другими методами. Последовательным выщелачиванием показано, что основная часть цезия-137 прочно связана с твердой фазой, тогда как 40% стронция-90 находится в относительно подвижной форме. Была исследована

³ «Горячими» называют частицы, имеющие исключительно высокую удельную радиоактивность (например, частицы ОЯТ или конструкционных материалов реактора, боеприпаса).

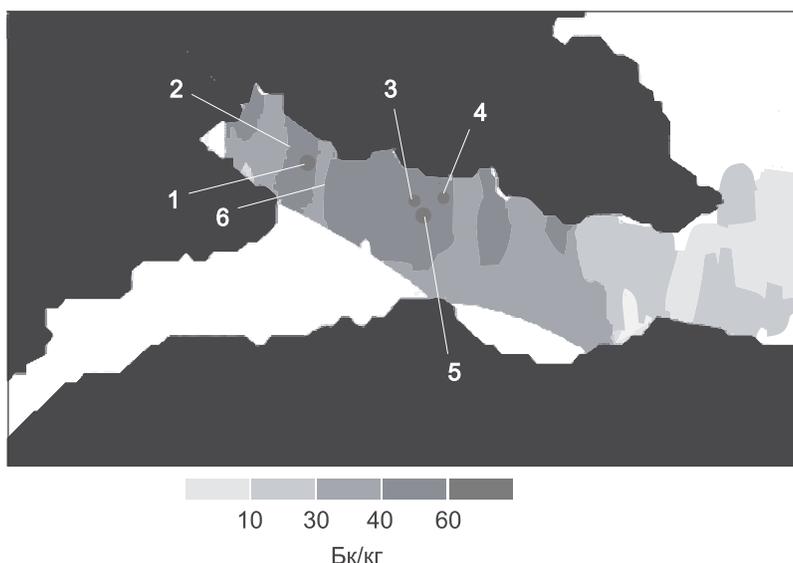


Рис. 2.12. ^{137}Cs в поверхностном слое донных осадков (залив Абросимова):
 1, 2 — затопленные реакторы, 3, 4, 6 — затопленные суда,
 5 — контейнеры с РАО [12]

также кинетика сорбции стронция и цезия на донных осадках. После семи дней контакта коэффициент распределения K_D составил 250–600 л/кг для цезия и 1–10 л/кг для стронция. Через 140 суток $K_D(^{137}\text{Cs})$ составил 500–1500 л/кг [5]. Таким образом, миграция радионуклидов за пределы мест захоронения в Карском и Баренцевом морях представляется маловероятной.

Отечественные предприятия по переработке ядерного топлива также служат источниками радиоактивного загрязнения окружающей среды. В бассейне реки Обь расположены два комбината по переработке отработанного ядерного топлива и производству оружейного плутония — ПО «Маяк» (Челябинск-65) и Сибирский химический комбинат (Томск-7). Суммарное поступление в окружающую среду радиоактивности из этих источников оценивается в 46 000 ПБк. В процессе работы ПО «Маяк» с 1949 по 1956 г. непосредственно в реку Теча были сброшены РАО активностью 100 ПБк. Начиная с 1951 г., отходы сбрасывали в озеро Карачай, которое в настоящее время содержит около 4400 ПБк радиоактивных веществ. На производстве в Томске-7 около 4800 ПБк радиоактивных отходов находится в различных резервуарах, около 37 000 ПБк закачано в геологические формации [1].

Красноярский комбинат включает три реактора, завод по переработке облученного топлива и хранилище РАО. Первый прямоточный реактор был пущен в августе 1958 г., второй — в 1961 г., третий, с замкнутым циклом, — в 1964 г. Прямоточные реакторы сбрасывали охлаждающую воду

в Енисей в 80 км от Красноярска, пока в 1992 г. не были выведены из эксплуатации.

Летом 1971 г. экспедиция Института экспериментальной метеорологии (Обнинск), исследовавшая радиоактивное загрязнение континентального шельфа Карского моря, обнаружила аномально высокие уровни радиоактивности ^{137}Cs в донных осадках Енисейского залива, составившие 15 кБк/м^2 , что в 4–8 раз выше, чем уровень загрязнения в результате глобальных выпадений. Были обнаружены также относительно короткоживущие изотопы ^{54}Mn и ^{65}Zn . С 1972 г. проводились исследования техногенной радиоактивности на протяжении 2000 км по Енисею от Красноярска до Дудинки [13].

Наиболее высокий уровень радиоактивности донных осадков наблюдался вблизи места сброса РАО (до 5800 кБк/м^2). Около половины радиоактивности приходилось на ^{51}Cr и ^{65}Zn . На расстоянии 250 км вниз по течению Енисея общая радиоактивность осадков снижалась на порядок. На расстоянии 800 км от места сброса активность уменьшалась на два порядка, основной вклад вносили ^{65}Zn и ^{137}Cs . Влияние Красноярского комбината прослеживалось до 2000 км вниз по реке (рис. 2.13). В 1991 г. в поверхностной воде Енисея вблизи места сброса были обнаружены высокие уровни радиоактивности короткоживущих радионуклидов ^{24}Na ($650 \pm 300 \text{ Бк/л}$), ^{32}P ($20 \pm 20 \text{ Бк/л}$), ^{56}Mn ($300 \pm 200 \text{ Бк/л}$), ^{239}Np ($80 \pm 60 \text{ Бк/л}$) и ^{51}Cr ($26 \pm 14 \text{ Бк/л}$). По мере удаления от места сброса

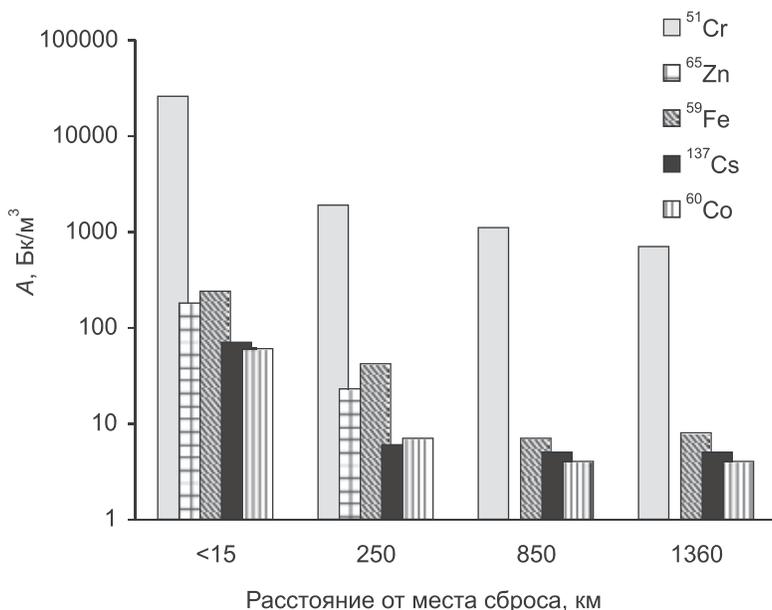


Рис. 2.13. Техногенные радионуклиды в воде Енисея [13]. (Данные для расстояний 250, 850, 1360 км соответствуют средним значениям за 1985–1991 гг. Для ближней зоны результаты получены в 1991 г.)

радиоактивность существенно снижалась, однако искусственные радионуклиды обнаруживались на расстоянии свыше 1300 км от источника [13].

Большинство радионуклидов (^{46}Sc , ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn) мигрируют со взвесью, за исключением ^{51}Cr и ^{24}Na , которые присутствуют в основном в растворенной форме. Промежуточное положение занимают ^{32}P и ^{137}Cs . Таким образом, из долгоживущих радионуклидов, сбрасывавшихся Красноярским комбинатом в Енисей, Карского моря мог достичь только ^{137}Cs . Всего за 1958–1993 гг., по оценкам Вакуловского [13], в Карское море поступило 30–100 ТБк ^{137}Cs , сброшенного комбинатом. Эта величина сопоставима со вкладом Селлафилда (150 ТБк) и примерно на порядок ниже, чем поступило в результате глобальных выпадений (1400 ТБк). После выведения из работы прямоточных реакторов содержание радионуклидов в воде Енисея существенно снизилось.

Таким образом, воды сибирских рек Оби и Енисея вносят существенный вклад в общий баланс радионуклидов в Карском море. С одной стороны, техногенная радиоактивность этих рек обусловлена деятельностью перерабатывающих предприятий, с другой стороны, в Обь и Енисей поступают радионуклиды со значительных площадей, подвергнувшихся радиоактивному загрязнению в результате испытаний ядерного оружия.

Определение соотношения радионуклидов, поступивших из различных источников, представляет весьма сложную задачу (см. разд. 7.3). Однако можно с уверенностью сказать, что преобладающим источником техногенной радиоактивности в морях российской Арктики являются выпадения после атмосферных ядерных взрывов. Вторым по значению источником, по-видимому, являются западноевропейские перерабатывающие предприятия. Местные источники имеют меньшее значение.

2.2.4. АВАРИЙНЫЕ СИТУАЦИИ НА МОРСКИХ И ВОЗДУШНЫХ СУДАХ

В настоящее время на дне Атлантического океана покоятся пять погибших атомных подводных лодок (две американских и три отечественных), которые являются потенциальными источниками техногенных радионуклидов. Однако, как показали многолетние наблюдения за затонувшей в Норвежском море АПЛ «Комсомолец», поступление радионуклидов за пределы корпуса лодки происходит крайне медленно, кроме того, многие радионуклиды прочно сорбируются донными осадками, так что серьезной опасности для окружающей среды затонувшие АПЛ, по-видимому, не представляют [14].

В 1968 г. в 11 км к западу от авиабазы Туле, вблизи побережья Гренландии, произошла катастрофа американского самолета В-52, несущего четыре ядерные боеголовки. В результате взрыва самолета плутоний, содержащийся в боеприпасах, был перемешан со льдом, а также частично поступил под лед с фрагментами боеголовок. В итоге в донные осадки попало около 1 ТБк плутония [14]. В 1966 г. произошло столкновение в воздухе двух самолетов американских ВВС над побережьем Испании. В результате произошло падение четырех термоядерных бомб: три упали

на берег, одна — в Средиземное море [15]. Однако эти инциденты не привели к серьезным последствиям для окружающей среды, поскольку большая часть плутония была удалена в результате своевременных дезактивационных работ. Информация об этих и некоторых других аварийных ситуациях, представляющих потенциальную опасность для окружающей среды, приведена в табл. 2.3.

2.2.5. ИСКУССТВЕННЫЕ СПУТНИКИ ЗЕМЛИ

В 1964 г. потерпел аварию американский навигационный спутник SNAP-9A: он не вышел на орбиту и упал в Индийский океан. Энергоснабжение спутника обеспечивалось изотопным источником энергии. Авария спутника привела к распылению в атмосфере 629 ТБк ^{238}Pu . Около 95% этого плутония выпало на поверхность Земли к концу 1970 г. Падение SNAP-9A привело к существенному изменению соотношения $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ в глобальных выпадениях.

Таблица 2.3

Некоторые аварии на морских и воздушных судах и космических аппаратах

Аварийная ситуация	Дата	Место	Оценка радиоактивности
АПЛ «Трэшер»	10.04.1963	Атлантический океан, глубина 2590 м	1147 ТБк в атомном реакторе
ИСЗ SNAP-9A	21.04.1964	Над Индийским океаном	629 ТБк ^{238}Pu
Катастрофа самолета с ядерным оружием	1966	Паломарес, юго-восточное побережье Испании	<1,37 ТБк плутония
Катастрофа самолета с ядерным оружием	январь 1968	Туле, Гренландия	Около 1 ТБк плутония
АПЛ «Скорпион»	27.05.1968	Атлантический океан, глубина >3000 м	1295 ТБк (1 реактор + вооружение)
АПЛ К-8	11.04.1970	Бискайский залив, глубина 4000 м	9000 ТБк (2 реактора + вооружение)
ИСЗ «Космос-954»	24.01.1978	Канада	3,11 ТБк ^{90}Sr , 181 ТБк ^{131}I , 3,18 ТБк ^{137}Cs
АПЛ К-219	06.10.1986	Район Бермудских островов, глубина 5500 м	9000 ТБк (2 реактора + вооружение)
АПЛ К-278 «Комсомолец»	07.04.1989	Норвежское море, 1685 м	3600 ТБк (1 реактор + 2 торпеды)

Авария советского спутника «Космос-954» в 1978 г. привела к поступлению в окружающую среду продуктов деления из бортового атомного реактора. Примерно три четверти от общего количества радионуклидов рассеялись в верхних слоях атмосферы. Падение обломков произошло на территории Северной Америки [16].

2.2.6. ЯДЕРНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЦИКЛ

Ядерный топливный цикл (ЯТЦ) включает добычу урановой руды, ее переработку для получения урана в виде U_3O_8 и перевода его в форму UF_6 для последующего разделения изотопов, обогащение урана изотопом ^{235}U , перевод его в форму UO_2 , изготовление тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), собственно работу атомных электростанций, хранение и переработку отработанного ядерного топлива. Различают открытый ЯТЦ, завершающийся хранением отработанного ядерного топлива, и замкнутый, или полный, цикл с переработкой облученного топлива.

Несмотря на все меры, принимаемые для снижения выбросов и сбросов, предприятия ЯТЦ также являются источниками поступления радионуклидов в окружающую среду (см. табл. 2.2). К воздействию ЯТЦ на окружающую среду относится, например, проблема «хвостов» от урановых заводов — измельченных остатков урановых руд после извлечения урана. Поскольку урановые руды обычно бедны, большая часть дочерних продуктов урана остается обычно в «хвостах», которые представляют собой весьма объемистые радиоактивные отходы. Масштаб проблемы становится очевидным, если учесть, что для работы реактора электрической мощностью 1 ГВт в течение 1 года требуется переработать столько руды, что объем «хвостов» составляет около 30 000 м³. Например, в США концентрация U_3O_8 в рудах ниже 0,5%, требуемых для обеспечения работы реактора, так что объем подлежащих обогащению руд возрастает (современный объем «хвостов» в США превышает 140 млн м³). В анаэробных условиях деятельность бактерий может приводить к высвобождению растворенного радия-226 из «хвостов» урановых заводов.

Радиоактивные отходы от предприятия «Маяк» на южном Урале сбрасывались в реку Теча, загрязняя ее бассейн. После 1951 г. интенсификация работы на комплексе «Маяк» привела к сбросам радиоактивных отходов в озеро Карачай, где сегодня уровни радиоактивности так велики, что даже часовая экспозиция у береговой линии может оказаться фатальной. Радиоактивное загрязнение в грунтовых водах распространилось на 2–3 км от озера, а в 1957 г. взрыв емкости с отходами загрязнил в регионе территорию площадью более 23 000 км². Подповерхностное загрязнение от озера Карачай движется со скоростью около 80 м/год и скоро может достичь реки Мишеляк. Комплекс «Маяк» хранит также 7 ПБк радиоактивных отходов в системе резервуаров, и существует опасность их переполнения. Воды из этого региона в конце концов попадают в Обь, которая течет в Северный Ледовитый океан.

При нормальной работе реакторов и при переработке отработанного топлива в окружающую среду поступает практически весь криптон-85, определенные количества радиоиода и др.

2.2.7. АВАРИИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

Известен ряд аварий на предприятиях ядерного топливного цикла. Например, в Селлафилде в 1957 г. произошла авария на исследовательском реакторе с расплавлением активной зоны.

27 сентября 1957 г. произошла авария в Кыштыме (Челябинская область) на предприятии по переработке радиоактивных отходов, где находились около 60 охлаждаемых водой емкостей из нержавеющей стали объемом по 250 м³ с высокоактивными отходами. В результате перебора в подаче охлаждающей воды произошел взрыв мощностью 5–10 кт. Было эвакуировано 23 населенных пункта с населением 10 180 человек. Радиоактивное облако поднялось на высоту 1 км и стало перемещаться на северо-восток.

Однако наиболее серьезная авария произошла на Чернобыльской АЭС в ночь на 26 апреля 1986 года. На Чернобыльской АЭС были установлены реакторы типа РБМК (реактор большой мощности кипящий), основной компонент выбросов которых в окружающую среду — РБГ (радиоактивные благородные газы), не создающие опасности внутреннего облучения. Штатная загрузка РБМК — 192 т ядерного топлива (UO₂) с обогащением 2% и 1760 т графита. Для предотвращения окисления графита в кожух реактора подается газовая смесь, состоящая из 80% гелия и 20% водорода. Полная кампания топлива длится 1080 суток. За это время в топливе накапливается свыше 500 радионуклидов от трития до кюрия с общей активностью $6,8 \cdot 10^{20}$ Бк ($1,8 \cdot 10^{10}$ Ки). Среди этих радионуклидов достаточно много короткоживущих, активность которых быстро уменьшается со временем (табл. 2.4).

Авария на ЧАЭС произошла в результате грубейших нарушений техники безопасности при остановке 4-го блока для проведения замены тепловы-

Таблица 2.4

Уменьшение суммарной активности в реакторе РБМК со временем

Время выдержки	Суммарная активность, ЭБк
0	680
1 ч	300
1 сут	180
10 сут	70
0,5 года	20
1 год	10
10 лет	2

деляющих элементов. Произошел взрыв. Рассеяние крупных осколков топлива наблюдалось на расстоянии до сотен метров. Затем загорелся графит. Из общего количества накопившихся в реакторе РБМК радионуклидов при аварии 4-го блока ЧАЭС значительная часть была выброшена в окружающую среду (табл. 2.5). По мере того как графитовый компонент сердцевины реактора выгорал, он позволял оставшемуся топливу разъедать нижнюю биологическую защиту (НБЗ) и протекать в нижние части здания реактора. Через девять дней сердцевина реактора быстро затвердела и авария остановилась без прямого вмешательства человека (сбрасывание различных материалов с вертолета было неэффективным). Тепло распада быстро снизилось в связи с захватом окружающих материалов (нержавеющей стали и серпентина НБЗ) в соединении с быстрым распространением расплавленного топлива на расстояние до 40 м от эпицентра расплавленной сердцевины.

Затвердевший лавообразный материал сердцевины свидетельствует о быстром охлаждении, произошедшем сразу после того, как материал сердцевины прошел через НБЗ и попал в нижние части здания реактора. Примерно 135 т из 190,3-тонной начальной массы топлива (~71% UO_2) в 4-м блоке Чернобыльской АЭС было экспонировано в высокотемпературной окисляющей среде, расплавилось и протекло в нижние части здания реактора с образованием ныне затвердевших лавоподобных содержащих топливо материалов.

Иод, цезий и теллур рассматриваются как наиболее важные продукты деления на ранних стадиях аварии, потому что они проявляют схожие свойства высокой летучести и диффузии. Менее летучие формы могут быть грубо разделены на три группы: полuletучие (сурьма), низколетучие (стронций, барий, европий) и нелетучие (молибден, рутений, цирконий, церий, актиниды и др.).

Таблица 2.5

Доля радионуклидов, выброшенных в окружающую среду при аварии 4-го блока ЧАЭС

Радионуклид	Выброс, %	Активность, ПБк
РБГ (Ar, Kr, Xe)	90	24000
^{131}I	80	2600
^{90}Sr	10	38
^{106}Ru	3	84
^{134}Cs	15	120
^{137}Cs	15	83
^{144}Ce	0,3	14
^{241}Pu	0,3	1,7
$^{95}Zr + ^{95}Nb$	0,3	30

В течение первых 9 дней после аварии наблюдались четыре фазы процесса:

- первая фаза (26 апреля) — механическая дисперсия топлива;
- вторая фаза (27 апреля—1 мая) — спад уровня выброса; уменьшение горения графита;
- третья фаза (2—5 мая) — сердцевина разогревается до температуры выше 2000 °С; протекает реакция между кислородом и графитом; аэрозольные формы продуктов деления комбинируются с частицами графита;
- четвертая фаза (5—6 мая) — быстрое снижение эмиссии продуктов деления, связанное с остановкой процесса деления.

Выброс радиоактивных продуктов в атмосферу продолжался до конца августа со скоростью нескольких кюри в день.

В саркофаге, сооруженном вокруг аварийного блока, находится от 1270 до 1350 т содержащих топливо материалов (около 10,5% частично выгоревшего ядерного топлива), 64 000 м³ других материалов (цемент, строительные материалы и др.), приблизительно 10 000 т строительных металлоконструкций и от 800 до 1000 т загрязненной воды. В затвердевших остатках топлива остается значительное количество цезия-137 (35% от его исходного количества).

Главные пятна загрязнения на территории бывшего СССР — площади с уровнем радиоактивности на грунте более 560 кБк/м². Большие площади на Украине и в Белоруссии имели уровень радиоактивности выше 40 кБк/м². Наиболее загрязнена была 30-километровая зона, окружающая реактор, где уровень загрязнения цезием-137 обычно превосходил 1500 кБк/м². В наиболее загрязненном Брянско-Белорусском пятне, находящемся в 200 км к северо-северо-востоку от 4-го блока, уровень загрязнения цезием-137 достигал 5 МБк/м².

Предельно высокие уровни выпадений, в том числе и в местах, находящихся в тысячах километров от места аварии, в основном были связаны с дождями. Сухие выпадения играли существенно меньшую роль в распространении Чернобыльских радионуклидов, чем в случае выпадений после испытаний ядерного оружия.

Распределение выпадений на площадях, подвергшихся воздействию аварии, было весьма неравномерным. Места, где плотность выпадений составила 40 кБк/м², могли находиться в нескольких километрах от мест, где плотность выпадений была на порядок меньше. Локализованный пик мокрых выпадений (свыше 100 кБк/м²) наблюдался в центральной Скандинавии. В Нурмиярви (Финляндия) был зарегистрирован наиболее высокий уровень концентраций радионуклидов в воздухе (свыше 30 радионуклидов Чернобыльского происхождения) за пределами областей, находящихся в непосредственной близости к месту аварии. Обнаружение ¹⁴⁰Ba и ⁹⁵Zr в Швеции свидетельствовало о значительном расплавлении активной зоны реактора.

Более 89% дозы городское население получало от загрязнения почв на открытых пространствах садов и парков. Цезиевое загрязнение строго связано с верхними 2 см почвы и ассоциировано с минеральной фракцией почвы; рутений был ассоциирован с органической фракцией. Захват цезия корнями растений должен быть существенно более высоким для кислых почв с низким содержанием глины и высокой концентрацией органических веществ и может продолжаться в течение многих лет.

Выпадение наиболее важного долгоживущего радионуклида цезия-137 уменьшалось с ростом расстояния не плавно: оно резко изменялось, если дождь или снег пересекал траекторию облака. По оценкам, облако атмосферного переноса шло в основном на высоте от 4 до 10 км.

2.2.8. БОЕПРИПАСЫ С ОБЕДНЕННЫМ УРАНОМ

С 1990-х гг. дополнительным источником радиоактивного загрязнения окружающей среды в зонах локальных военных конфликтов (война в Персидском заливе (1991 г.), военные действия в Боснии и Герцеговине (1994 г.), Сербии (1999 г.) и, наконец, в Ираке (2003 г.)) стал обедненный уран (ОУ).

В состав природной смеси изотопов урана входят ^{234}U (0,0054%), ^{235}U (0,72%) и ^{238}U (99,27%). ^{234}U и ^{238}U относятся к ряду урана-238, в природе они обычно близки к состоянию векового равновесия. ^{235}U является родоначальником другого семейства природных радионуклидов — ряда урана-235.

Именно ^{235}U используется для производства ядерного топлива и ядерного оружия. Поскольку его концентрация в природной смеси изотопов невелика, уран обогащают этим изотопом, а отходом этого процесса является ОУ. Обедненному урану были посвящены обширные исследования окружающей среды, несколько научных конференций, а также многочисленные публикации в научной литературе.

Использование ОУ в военных целях связано с тем, что он является очень плотным металлом (плотность 19 г/см^3), имеет высокую температуру плавления ($1132 \text{ }^\circ\text{C}$), весьма пирофорен и обладает пределом прочности на разрыв, соизмеримым с пределами для большинства типов сталей. Это делает его идеальным для применения в бронебойных боеприпасах и усиленной броне.

Пыль ОУ, образующаяся при столкновении с мишенью, может рассеяться и загрязнить окружающую среду. По оценкам обычно 10–35% (максимально до 70%) пробойника из ОУ превращается в аэрозоли при соударении или при возгорании ОУ. Размеры большей части пылевых частиц меньше 5 мкм, поэтому они удерживаются в воздухе в течение длительного времени и разносятся ветром. Пыль ОУ имеет черный цвет и мишень, пораженная боеприпасом с ОУ, часто может быть распознана по черному пылевому покрытию на поверхности и вокруг мишени. После стрельбы с использованием ОУ последний оседает на грунт и другие поверхности как пыль оксида урана. Согласно исследованиям, проведенным на местах испытаний в США, большая часть осевшей пыли ОУ выпадает в пределах 100 м от мишени. Однако пыль ОУ может переноситься на рас-

стояния до 40 км, оставаясь в воздухе в течение значительного времени. Большинство боеголовок, попавших на мягкий грунт (например, песок или глину), проникает в него на глубину до 50 см, длительное время оставаясь неповрежденными. Удар ОУ по мягким мишеням, например небронированным машинам или почве, не образует значительного пылевого загрязнения. Выветривание боеголовок с ОУ существенно зависит от химических свойств почв и пород. В кварцевом песке, граните или кислых вулканических породах скорость растворения может оказаться достаточно высокой, чтобы привести к локальному загрязнению грунтовых вод. Ветер и вода перераспределяют тонкую пыль ОУ. Адсорбция на частицах почвы, главным образом на глинах и на органическом веществе, может изменять подвижность и снижать опасность ресуспензии. Главная потенциальная опасность для окружающей среды от неповрежденных боеголовок или их больших фрагментов — возможное загрязнение грунтовых вод после выветривания.

Гражданское использование ОУ ограничено в основном производством стабилизаторов для самолетов и судов [17]. Подсчитано, что только в США к настоящему времени накоплено примерно 600 тыс. т ОУ. Около 320 т ОУ было рассеяно в окружающей среде во время войны в Персидском заливе в начале 1990-х гг., и около 15 т ОУ было использовано через несколько лет на Балканах.

Считается, что, вопреки общественному заблуждению, главная опасность для здоровья связана не с радиоактивностью ОУ, а, как и в случае других тяжелых металлов, с его химической токсичностью (поражает в основном почки). Однако ОУ, полученный в результате переработки облученного ядерного топлива, использовавшегося в ядерных реакторах, содержит широкий спектр трансурановых радионуклидов (табл. 2.6), что повышает его радиационную опасность.

В боеголовках из ОУ, собранных в Косово, были обнаружены следы ^{236}U и $^{239+240}\text{Pu}$. Сообщалось, что следовые количества Am, Np и ^{99}Tc также присутствовали в ОУ [19].

Следы ^{236}U (<0,003%) появляются в результате перекрестного загрязнения, возникающего, когда одно и то же оборудование используется для работы с необлученным и облученным ураном. Долгоживущий изотоп урана ^{236}U ($T_{1/2} = 23,48 \cdot 10^6$ лет) образуется при захвате нейтронов ядрами ^{235}U и накапливается до высоких концентраций в ядерном топливе.

Радионуклиды, входящие в состав ОУ, распадаются прежде всего с испусканием α -частиц, которые не проникают ни через одежду, ни через кожу. Следовательно, радиационная опасность от внешнего облучения ОУ минимальна.

Однако опасность для здоровья может возникать в результате вдыхания или поступления с пищей аэрозолей или частиц, которые образуются при возгорании снарядов и брони из ОУ во время удара или в результате проникновения фрагментов в почву или другие поверхности. В целом радионуклиды могут попадать в дыхательные пути в разных формах, включая газообразные соединения, аэрозоли или частицы. Все они имеют

Таблица 2.6

**Состав (на 1 г урана) ОУ в противотанковых боеприпасах
фирмы Starmet Corporation, Великобритания [18]**

Радионуклид	Период полураспада, лет	Масса, г	Бк/г
Уран-238	$4,51 \cdot 10^9$	0,9979	12448
Уран-235	$7,1 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	159,6
Уран-234	$2,47 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-5}$	2310
Уран-236	$2,39 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^{-6}$	7,2
Нептуний-237	$2,44 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	5,8
Плутоний-238	$8,6 \cdot 10^1$	$5,2 \cdot 10^{-12}$	3,3
Плутоний-239	$2,44 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	6,4
Плутоний-240	$6,5 \cdot 10^3$		
Америций-243	$7,95 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-9}$	7,4
Америций-241	$5,58 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	2,2

различные физико-химические свойства и, следовательно, по-разному ведут себя в легких. Особенно важен размер частиц, ассоциированных с радионуклидами: большие частицы (диаметром 5–30 мкм) обычно оседают в верхней части дыхательных путей, в то время как малые частицы (диаметр ~1 мкм) могут достигать нижних частей дыхательной системы и оседать в альвеолах, что приводит к высокой локальной дозе в окружающих клетках и тканях. Таким образом, малые частицы ОУ (менее 2,5 мкм) могут оставаться в легких на долгое время, подвергая легочные ткани облучению, и в пределе переходить в циркуляционные отделы с биологическим периодом полувыведения около 1 года [19].

Загрязнение воздуха и атмосферных выпадений можно оценить или прямым пробоотбором взвешенных частиц из воздуха с использованием воздушных фильтров, или с использованием подходящих биомониторов загрязнения воздуха. Первый подход обеспечивает количественную оценку и информацию о переносе загрязнителей. Второй подход дает недорогое и надежное средство оценки качества воздуха, а также предоставляет информацию об уровнях загрязнения в прошлом [19].

Летом 1999 г. Керекеш с соавторами [20] использовали пробоотборник воздуха, размещенный в южной части Венгрии, для оценки количества ОУ в воздухе. Изотопные соотношения показали значения, очень близкие к ожидаемым для природного урана. Однако они обнаружили

слегка повышенные концентрации ^{238}U в частицах диаметром менее 2,5 мкм, что обусловлено рассеянием пыли с ОУ во время войны в Косово.

Лишайники и мхи считаются подходящими биоиндикаторами атмосферных выпадений микроэлементов. Поскольку они получают большую часть питательных веществ прямо из атмосферы, во многих странах их используют для оценки и мониторинга качества воздуха.

Морфология лишайников не подвержена сезонным изменениям, обычно они живут долго, и аккумуляция загрязнителей длится годы. Благодаря отсутствию корней лишайники не имеют доступа к почвенным запасам питательных веществ и, следовательно, способны аккумулировать элементы, включая уран, главным образом улавливая взвешенные частицы из атмосферы. Однако известно лишь немного работ, посвященных фиксации урана лишайниками. Уран аккумулируется в лишайниках во влажных и сухих условиях из содержащихся в воздухе частиц и пыли, и даже маленькие фрагменты лишайников могут содержать легко обнаружимые концентрации урана. Недавние международные полевые исследования лишайников на древесной коре живых деревьев в Косово, в районах, близких к «площадям мишеней», установили наличие ОУ; следовательно, ранее ОУ присутствовал в воздухе, даже там, где загрязнения грунта не обнаружены. Этот пример подчеркивает полезность использования лишайников в качестве чувствительных биоиндикаторов на площадях, где использовались боеприпасы с ОУ. В местностях, где лишайники отсутствуют, аналогичные результаты были получены при исследовании поверхностной коры деревьев. У американских солдат с большим количеством вонзившейся в тело шрапнели из ОУ не было обнаружено признаков дисфункции почек при обследовании, проведенном спустя несколько лет после войны в Заливе. Поскольку уровень ОУ в их моче все еще примерно в 100 раз выше по сравнению с контрольным, влияние ОУ на функцию почек должно быть исключено.

Измерение урана, выделенного с мочой, является чувствительным методом определения количества ОУ, поступившего через дыхательный тракт. Однако неопределенности в оценке поступления могут быть очень велики, потому что делается много допущений о размерах аэрозольных частиц, растворимости урана и скорости переноса между различными частями тела. Важной помехой является природный уран, содержащийся в пище и воде [19].

В среднем у человека (в зависимости от поступления с пищей) с мочой ежедневно выделяется от 0,01 до 0,4 мкг урана. Следовательно, для оценки поступления ОУ необходимо измерить изотопное соотношение $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. Для исследований такого рода часто используется ИСП-МС высокого разрешения, имеющая предел обнаружения ОУ в моче приблизительно 0,01 мкг/сут. Повышенное содержание урана в моче ветеранов войны в Заливе, имеющих в своих телах вонзившиеся осколки шрапнели с ОУ, обнаруживались даже спустя 7 лет после военных действий [19].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мясоедов Б. Ф.* Радиоактивное загрязнение окружающей среды и возможности современной радиохимии в области мониторинга. — Вопросы радиационной безопасности, 1997, № 1, с. 4.
2. *Айбулатов Н. А.* Экологическое эхо холодной войны в морях Российской Арктики. — М.: ГЕОС, 2000. 307 с.
3. *Monetti M. A.* Worldwide Deposition of ^{90}Sr through 1990. U. S. Department of Energy Report EML-579. March 1996. <http://www.eml.doe.gov/publications/reports/>
4. *Kersting A. B., Efurud D. W., Finnegan D. L., Smith D. J., Thompson J. L.* Migration of Plutonium in groundwater at the Nevada test site. — Nature, 1999, v. 397, p. 56.
5. *Salbu B., Nikitin A. I., Strand P., Christensen G. C., Chumichev V. B., Lind B., Fjelldal H., Bergan T. D. S., Rudjord A. L., Sickel M., Valetova N. K., Føyn L.* Radioactive contamination from dumped nuclear waste in the Kara Sea — result from the joint Russian — Norwegian expedition in 1992–1994. — Sci. Total Environ., 1997, v. 202, p. 185.
6. *Kalmykov S. N., Sapozhnikov Yu. A., Golubov B. N.* Environmental contamination at industrial underground nuclear test site at the territory of the former Soviet Union. — In: Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe. Proceedings. Prague, 2000. P. 193.
7. *Mitchel P. I., Kershaw P. J., León Vintró L.* Radioactivity in the Irish Sea: Past Practices, Present Status and the Future Perspectives. — In: Radionuclides in the Oceans. Les Editions de Physique. France, 1996. P. 155.
8. *Kershaw P. J., McCubbin D., Leonard K. S.* Continuing contamination of north Atlantic and Arctic waters by Sellafield radionuclides. — Sci. Total Environ., 1999, v. 237/238, p. 119.
9. *Cook G. T., MacKenzie A. B., Naysmith P., Anderson R.* Natural and Anthropogenic ^{14}C in the UK Coastal Marine Environment. — J. Environ. Radioact., 1998, v. 40, p. 89.
10. *Assinder D. J.* A review of the occurrence and behaviour of neptunium in the Irish Sea. — J. Environ. Radioact., 1999, v. 44, p. 335.
11. *Nyffeler F., Cigna A. A., Dahlgaard H., Livingston H. D.* Radionuclides in the Atlantic Ocean. — In: Radionuclides in the Oceans. Les Editions de Physique. France, 1996. P. 1.
12. *Osvath I., Povinec P. P., Baxter M. S.* Kara Sea radioactivity assessment. — Sci. Total Environ., 1999, v. 237/238, p. 167.
13. *Vakulovsky S. M., Kryshch I. I., Nikitin A. I., Savitsky Yu. V., Malyshev S. V., Tertyshnik E. G.* Radioactive Contamination of the Yenisei River. — J. Environ. Radioact., 1995, v. 29, p. 225.
14. *Strand P., Sickel M., Aarkrog A., Bewers J. M., Tsaturov Y., Magnusson S.* Radioactive Contamination of the Arctic Marine Environment. — In: Radionuclides in the Oceans. Les Editions de Physique. France, 1996. P. 95.
15. *Garcia-Olivares A., Enma Iranzo C.* Resuspension and transport of Plutonium in the Palomares area. — J. Environ. Radioact., 1997, v. 37, p. 101.
16. Пути миграции искусственных радионуклидов в окружающей среде. Радиэкология после Чернобыля/Под ред. Ф. Уорнера и Р. Харрисона. Пер. с англ. — М.: Мир, 1999. 512 с.
17. *Assimakopoulos P. A.* — J. Environ. Radioact., 2003, v. 64, p. 87.
18. *Trueman E. R., Black S., Read D.* Characterisation of depleted uranium (DU) from an unfired CHARM-3 penetrator. — Sci. Total Environ., 2004, v. 327, p. 337.
19. *Bleise A., Danesi P. R., Burkart W.* Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview. — J. Environ. Radioact., 2003, v. 64, p. 93.
20. *Kerekes A., Capote-Cuellar A., Koteles G. J.* Did NATO attacks in Yugoslavia cause a detectable environmental effects in Hungary? — Health Physics, 2001, v. 80, p. 270.

3. РАДИОНУКЛИДЫ В АТМОСФЕРЕ

Радионуклиды, входящие в состав атмосферы, можно разделить на несколько групп [1].

1. Изотопы радона (эманации) и продукты их распада, поступающие в атмосферу в результате испускания с поверхности почв (эксхалляции) континентов и островов и, в значительно меньшей степени, с водной поверхности.
2. Радионуклиды, образующиеся в атмосфере под действием космического излучения (^7Be , ^{10}Be , ^{14}C , ^3H , ^{32}P , ^{33}P , ^{36}Cl , ^{38}Cl и др.). Максимум их концентраций наблюдается на высоте 15–20 км.
3. Радионуклиды, попадающие в атмосферу с космической пылью (^{26}Al , ^{10}Be и др.). Максимум их концентраций наблюдается в зоне испарения микрометеоритов на высоте 80–100 км.
4. Природные радиоактивные аэрозоли, попадающие в атмосферу с суши и водной поверхности.
5. Искусственные радионуклиды, поступающие в атмосферу в результате деятельности человека.

Одни и те же радионуклиды могут присутствовать в атмосфере как в результате природных процессов, так и вследствие технической деятельности человека (например, тритий, углерод-14, криптон-85). Содержание радионуклидов в атмосфере весьма изменчиво и во многом зависит от метеорологических условий.

3.1. РАДОН И ПРОДУКТЫ ЕГО РАСПАДА

Обычно, когда говорят о радоне, подразумевают в первую очередь радон-222 с периодом полураспада 3,82 сут, являющийся членом радиоактивного семейства урана-238, самого распространенного изотопа (>99%) повсеместно присутствующего, весьма рассеянного элемента. Непосредственным предшественником радона в этом семействе является радий-226. Радон образуется в почвах, в горных породах, в строительных материалах и по трещинам и порам поступает в воздух. При распаде радона образуются сравнительно короткоживущие продукты (рис. 3.1).

Продукты распада радона в момент их образования представляют собой положительно заряженные ионы, легко захватываемые различными поверхностями или аэрозольными частицами. В воздухе они могут находиться в двух различных формах [1]:

- а) в виде элементарных ионов или отдельных атомов; в этом состоянии продукты распада радона обладают большим коэффициентом диффузии, равным $0,5 \text{ см}^2/\text{с}$;
- б) в виде атомов, осевших на аэрозольные частицы (ядра конденсации), находящиеся в воздухе; коэффициент диффузии в зависимости от размеров частиц меняется в пределах $2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

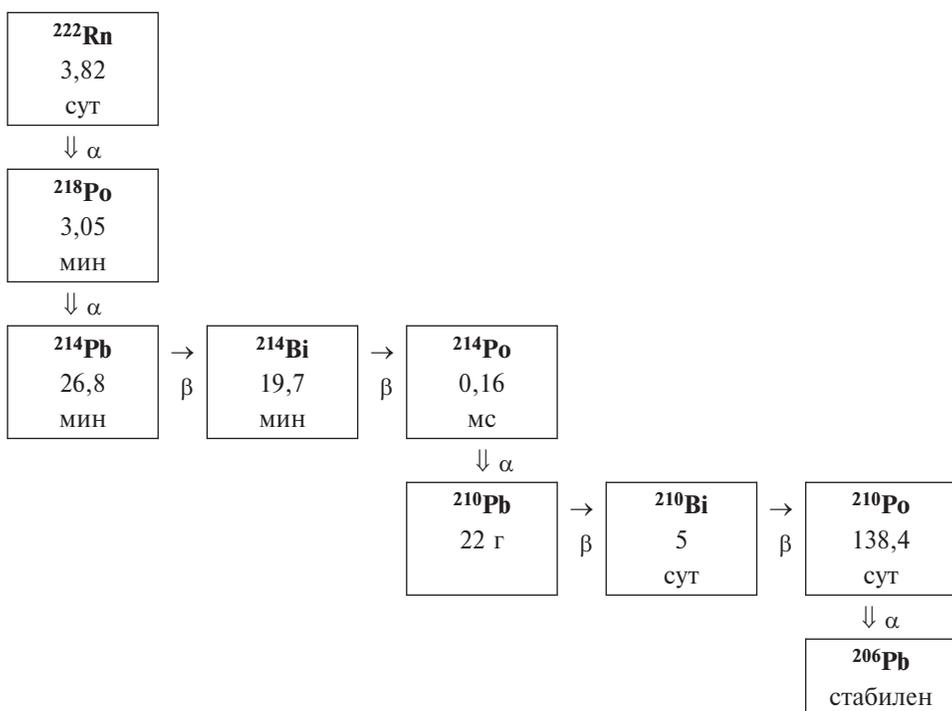


Рис. 3.1. Продукты распада радона-222

Первая форма крайне неустойчива из-за большой способности атомов и ионов к адсорбции, однако потеря ее постоянно восполняется в результате распада радона.

Средние значения концентраций радона и продуктов его распада в атмосфере приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Средние концентрации естественных радионуклидов в атмосфере (Бк/м³) [1]

Радионуклид	Приземная атмосфера		Верхняя тропосфера	Нижняя стратосфера
	над сушей	над океаном		
²²² Rn	2,3	$2,3 \cdot 10^{-2}$	—	—
²¹⁴ Pb	—	$2,3 \cdot 10^{-2}$	—	—
²¹² Pb	0,046	$2,3 \cdot 10^{-3}$	—	—
²¹⁰ Pb	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
²¹⁰ Po	$1,2 \cdot 10^{-5}$	—	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
⁷ Be	—	—	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,11

Число аэрозольных частиц в воздухе велико по сравнению с количеством ядер продуктов распада радона. Например, при концентрации 1 Бк/л в 1 л воздуха находится примерно 270 атомов ²¹⁸Po, 2400 атомов ²¹⁴Pb, 1200 атомов ²¹⁴Bi, $5 \cdot 10^4$ атомов ²¹²Pb и $5,4 \cdot 10^3$ атомов ²¹²Bi. Поэтому поведение продуктов распада радона, связанных с аэрозольными частицами, полностью определяется особенностями аэрозольной и пылевой загрязненности воздуха. Данные о концентрации аэрозольных частиц в воздухе в различных географических условиях приведены в табл. 3.2 [1].

Основная часть естественной радиоактивности в воздухе приходится на частицы радиуса от 15 нм до 0,5 мкм с максимумом около 0,1 мкм. При дыхании продукты распада радона попадают в легкие человека, и часть из

Таблица 3.2

Концентрация аэрозольных частиц в воздухе в различных географических условиях [1]

Место	Число частиц в 1 л
Большой город	$1,47 \cdot 10^8$
Город средних размеров	$3,4 \cdot 10^7$
Материк	$9,5 \cdot 10^6$
Побережья	$9,5 \cdot 10^6$
Острова	$9,2 \cdot 10^6$
Горы 500–1000 м	$6 \cdot 10^6$
1000–2000 м	$2,13 \cdot 10^6$
выше 2000 м	$9,5 \cdot 10^5$
Океан	$9,4 \cdot 10^5$
Пещеры	$2,5 \cdot 10^5$

них может остаться на влажных внутренних стенках легких и постоянно подвергать их воздействию излучения последующих членов цепочки.

Над сушей концентрации радона и короткоживущих продуктов его распада (КПРР) убывают с высотой. Радон, имеющий относительно большой период полураспада, и КПРР распространяются по всей тропосфере, а долгоживущие продукты распада радона и в стратосфере. Торон (изотоп радона ^{220}Rn , относящийся к ториевому ряду и имеющий период полураспада 55 с) находится в основном в непосредственной близости к земной поверхности, а продукт его распада свинец-212 (период полураспада 10,64 ч) достигает нижних слоев тропосферы. Радиоактивное равновесие между радоном и короткоживущими продуктами его распада в атмосфере устанавливается на высоте около 100 м. Предельное накопление долгоживущих продуктов распада радона наблюдается на больших высотах, где доминируют в основном свинец-210 и полоний-210.

Концентрации радона над сушей достигают $7,4 \text{ Бк/м}^3$, а торона — $0,11 \text{ Бк/м}^3$, в то время как над океаном их концентрации составляют $0,037 \text{ Бк/м}^3$ и $0,000037 \text{ Бк/м}^3$ соответственно. Концентрация продукта распада радона свинца-210 в воздухе над океанами колеблется в пределах $3,7\text{--}500 \text{ мкБк/м}^3$. В морском воздухе, в отличие от атмосферы над сушей, концентрация радона увеличивается с ростом высоты. Отчетливо выраженное уменьшение содержания КПРР на значительном удалении от континента по сравнению с береговой зоной подтверждает, что поверхность суши является основным источником поступления этих радионуклидов в приземный слой воздуха. Вклад поверхности океана в общий баланс содержания радона и продуктов его распада незначителен даже в районах активной тектонической деятельности и подводного вулканизма (Берингово море).

В приповерхностном слое воздуха над океаном наблюдается сдвиг радиоактивного равновесия между ^{214}Pb и ^{214}Bi в сторону ^{214}Bi , в то время как над окраинными морями океана и над внутренними морями (Каспийское, Черное) концентрации ^{214}Pb равны или выше концентраций ^{214}Bi (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Соотношения активности ^{214}Pb и ^{214}Bi в некоторых регионах [2]

Районы работ	Число измерений	Среднее значение отношения $^{214}\text{Bi}/^{214}\text{Pb}$	Активность ^{214}Pb , Бк/м^3
Каспийское море	62	$1,02 \pm 0,08$	$2,2 \pm 0,2$
о. Попова, залив Петра Великого	63	$0,71 \pm 0,02$	$2,9 \pm 0,2$
Берингово море	57	$1,42 \pm 0,09$	$0,24 \pm 0,02$

Было установлено, что причиной аномального сдвига равновесия между ^{214}Pb и ^{214}Bi является непосредственное поступление КППР с поверхности океана в атмосферу в составе аэрозольных частиц, образующихся при разрыве пленки поверхностного микрослоя всплывающими воздушными пузырьками [2].

Концентрация радона в водах рек и других поверхностных водах может значительно (в 10^3 – 10^4 раз) превосходить равновесную с растворенным в воде радием.

Сравнительно большой период полураспада свинца-210 (22 года) позволяет ему распределиться в атмосфере достаточно равномерно. С атмосферными осадками и в виде сухих выпадений ^{210}Pb поступает на поверхность суши и водоемов и достигает донных осадков. Наиболее высокие концентрации «избыточного» свинца-210 наблюдаются в поверхностных слоях донных осадков. В толще донных осадков активность свинца-210 постепенно снижается до тех пор, пока не доходит до значения, равновесного с присутствующим в донных осадках радием-226.

Метод определения возраста современных донных осадков (до 100–150 лет), основанный на измерении активности «избыточного» свинца-210, получил большое распространение [3], подробнее он обсуждается в гл. 7.

Радон-222 может использоваться в качестве трассера при изучении процессов, характеризующихся короткими временными масштабами, например в исследованиях конвективного перемешивания в тропосфере, в частности в тропических регионах и над континентами в Северном полушарии.

3.2. КОСМИЧЕСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И КОСМОГЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ

Земля постоянно подвергается действию космического излучения. Первичное космическое излучение представляет собой поток высокоэнергетических частиц, главным образом протонов (90%), α -частиц (~10%) и тяжелых ядер (~1%) [1].

Протоны взаимодействуют с ядрами атомов элементов, входящих в состав атмосферы, вызывая многочисленные ядерные реакции, сопровождающиеся испусканием других элементарных частиц, в частности нейтронов. В результате у поверхности Земли на уровне моря около 80% общего количества частиц приходится на долю мюонов. Нейтроны также составляют значительную долю потока частиц у поверхности Земли. Зависимость интенсивности космического излучения от высоты над уровнем моря представлена в табл. 3.4.

Под действием протонов и нейтронов космического излучения в атмосфере образуются ядра так называемых космогенных радионуклидов (тритий, углерод-14, фосфор-32 и -33, сера-35 и др., см. табл. 3.5). Максимум их концентраций наблюдается на высоте 15–20 км. Некоторые из

Таблица 3.4

**Зависимость мощности эквивалентной дозы,
создаваемой космическим излучением, от высоты над уровнем моря [1]**

Высота, км	Мощность эквивалентной дозы, мкЗв/ч	Среднегодовая доза*, мкЗв
0	0,035	300
4	0,2	1750
10	2,9	
20	12,7	

* Для средних широт.

этих радионуклидов легко включаются в биологический цикл и вместе, например, с нерадиоактивными водородом, углеродом, фосфором и серой поступают в организм человека.

Скорость образования радионуклидов растет экспоненциально до некоторой высоты, а затем резко падает из-за разрежения атмосферы и ухода нейтронов из ее верхних слоев в космическое пространство. Широтный эффект обусловлен взаимодействием первичного космического излучения с магнитным полем Земли. В среднем оказывается, что около 70% космогенных радионуклидов образуется в стратосфере и 30% — в тропосфере [1].

Газовый состав атмосферы до высоты 80 км можно считать практически постоянным. Практически постоянной для соответствующего уровня над земной поверхностью можно считать и интенсивность потока космического излучения. Следовательно, скорость образования космогенных радионуклидов и их концентрации в верхних слоях атмосферы также относительно постоянны.

Для включившихся в биологический цикл космогенных радионуклидов характерны определенные равновесные концентрации в живых организмах.

3.2.1. УГЛЕРОД-14

Радиоактивный изотоп углерода ^{14}C образуется в основном в верхних слоях земной атмосферы под действием быстрых нейтронов на природный азот по реакции $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$. Ядра ^{14}C распадаются с испусканием β -частиц с максимальной энергией 156 кэВ. Период полураспада углерода-14 равен 5730 ± 30 лет.

В атмосфере образуется $3,4 \cdot 10^{26}$ атомов ^{14}C в год. Между его образованием и распадом всегда существовало равновесие, благодаря которому постоянно поддерживалась удельная активность углерода, свойственная живой материи. В смеси природных изотопов углерода на долю ^{14}C приходится $1,8 \cdot 10^{-10} \%$, что соответствует 0,23 Бк/г [5]. В живых организмах происходят процессы обмена веществ, благодаря которым поддерживает-

Таблица 3.5

Космогенные радионуклиды, образующиеся в атмосфере [4]

Радионуклид	Период полураспада	Характер распада, энергия частиц, МэВ	Удельная активность в воздухе, Бк/10 ³ м ³	Концентрация в атмосферных выпадениях, Бк/10 ³ л
¹⁴ C	5720 лет	β (0,155)	—	40
³ H	12,25 лет	β (0,018)	0,02–0,200	200–4000
⁷ Be	53 сут	β (11%)(0,39)	—	400–4000
¹⁰ Be	2,6 · 10 ⁶ лет	β (0,553) γ (0,48)	—	(4 – 40) · 10 ⁻⁵
³⁵ S	87,1 сут	β (0,189)	0,008–1,0	20–200
³² P	14,3 сут	β (1,708)	0,008–1,0	20–200
³³ P	25 сут	β (0,208)	0,008–1,0	20–200
²² Na	2,6 лет	β ⁺ (95%)(0,54) Э.з*. (5%); γ (1,28)	(2 – 8) · 10 ⁻⁴	0,004–0,04
²⁴ Na	14,7 ч	β (1,37; 4,17) γ (1,37; 2,75)	(2 – 8) · 10 ⁻³	4–40
³⁷ Ar	35 сут	Э.з., γ (0,815)	—	—
⁴¹ Ar	100 мин	β (1,245; 2,55)	—	—
³⁶ Cl	4 · 10 ⁵ лет	Э.з., β (0,716)	—	—
³⁸ Cl	37,2 мин	β (1,11; 2,77; 4,81) γ (1,60; 2,12)	—	200–3000
³⁹ Cl	55,6 мин	β (1,65; 2,90) γ (0,36; 1,31)	—	400–4000
⁸⁵ Kr	10,27 лет	β (0,15; 0,7) γ (0,15; 0,54)	—	—

* Э.з. — электронный захват.

ся равновесная концентрация ^{14}C . После гибели организма обмен с окружающей средой прекращается, и запасы ^{14}C больше не пополняются. Археологи, находя останки древних растений, животных или человека, могут по соотношению ^{14}C и общего содержания углерода в найденных пробах установить возраст этих останков. Очевидно, при отборе проб для углеродного датирования важно в любом случае обеспечить изоляцию отбираемых проб от контакта с современным углеродом (в частности, со всегда присутствующим в воздухе газообразным диоксидом углерода), так как незначительная примесь современного углерода в исследуемой пробе может существенно исказить результаты датирования.

До 1850 г. радиоактивность сохранялась на уровне 13,5 распадов в минуту на 1 г углерода с некоторыми отклонениями от этой величины. Однако по крайней мере дважды после 1850 г. существовавшее равновесие подвергалось нарушениям [5].

Первый раз это произошло в связи с интенсификацией использования ископаемых горючих материалов в качестве источников энергии (каменный уголь, нефть, природный газ), что привело к выбросу в атмосферу больших количеств диоксида углерода, не содержавшего радиоактивный углерод в силу древнего происхождения этих горючих материалов (соединения с «мертвым углеродом»). Эти выбросы снизили содержание углерода-14 в диоксиде углерода атмосферы (эффект Зюсса) [5]. Величины отклонений могут меняться в зависимости от места и интенсивности выбросов и процессов обмена в атмосфере.

Второе нарушение природного баланса связано с разработкой и испытаниями ядерного оружия. Во время ядерного взрыва испускаемые нейтроны реагируют с ядрами атомов атмосферного азота, образуя радиоактивный углерод таким же образом, как и в природных реакциях. При взрыве ядерного боеприпаса мощностью 1 Мт образуется $3,2 \cdot 10^{26}$ атомов ^{14}C . Испытания ядерного оружия вызвали, следовательно, увеличение содержания углерода-14 в атмосфере, и это дополнительное количество было названо «избыточным ^{14}C ». С началом испытаний термоядерного оружия и с включением углерода-14 в биологический цикл удельная активность ^{14}C в живых организмах повсеместно стала заметно повышаться. На рис. 3.2. представлено изменение удельной активности углерода-14 во французских винах во второй половине XX века [6]. Максимум удельной активности ^{14}C соответствует максимуму интенсивности испытаний ядерного оружия в атмосфере в начале 1960-х гг.

После подписания ведущими ядерными державами Договора о запрещении испытаний ядерного оружия в трех средах удельная активность ^{14}C в окружающей среде стала экспоненциально снижаться. Как видно из рис. 3.2, Чернобыльская авария существенно не повлияла на скорость изменения удельной активности ^{14}C в странах Западной Европы. Однако значительные локальные изменения концентрации ^{14}C после этой аварии наблюдались на Украине.

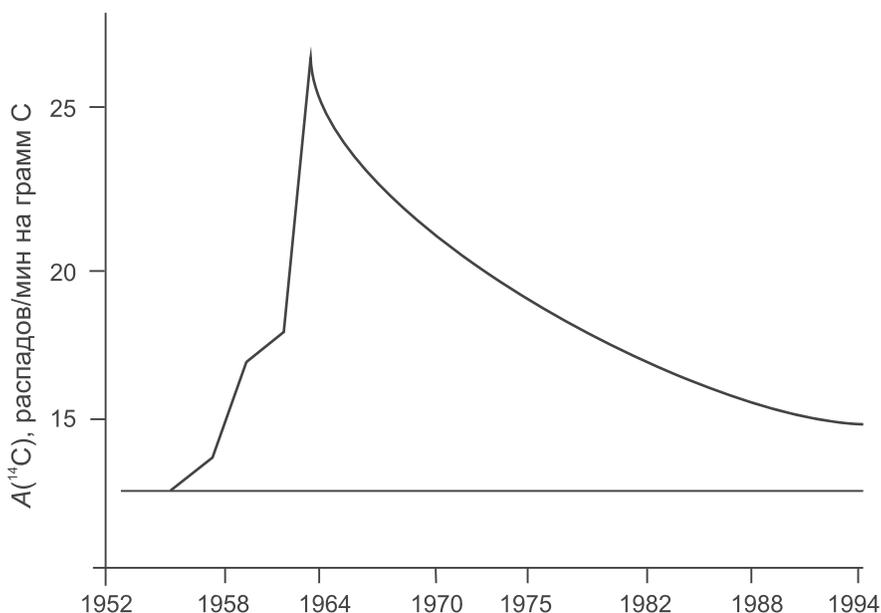


Рис. 3.2. Изменение удельной активности ^{14}C во французских винах во второй половине XX века [6]. Горизонтальная линия — природный уровень удельной активности ^{14}C

3.2.2. БЕРИЛЛИЙ-7 И БЕРИЛЛИЙ-10

^7Be образуется в атмосфере под действием быстрых протонов по реакции $^{14}\text{N}(p,2\alpha)^7\text{Be}$. Скорость его образования в воздушном столбе с площадью основания 1 см^2 составляет ~ 3000 атомов/сут. Его концентрация в приземном слое воздуха составляет в среднем 12 атомов/л воздуха. Он входит в состав соединений BeO и $\text{Be}(\text{OH})_2$. Эти молекулы диффундируют в атмосфере до тех пор, пока не сорбируются аэрозольными частицами или захватываются дождевыми каплями.

Средняя удельная активность ^7Be в дождевой воде равна 0,7 Бк/л. Удельная активность снега составляет примерно 0,2 Бк/л талой воды.

Бериллий-10 образуется в основном в стратосфере по реакции скалывания из ядер кислорода [3]. Скорость образования ядер ^{10}Be в стратосфере $0,08\text{ ат}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$. Бериллий-10 относится к долгоживущим радионуклидам, его период полураспада равен $1,6 \cdot 10^6$ лет, он испускает β -излучение с максимальной энергией 550 кэВ.

Среднее время пребывания ^{10}Be в атмосфере составляет примерно 1 год [1]. На поверхность Земли он поступает с осадками. Выпадение ^{10}Be неравномерно по широте, наибольшее количество выпадает в средних широтах. В северном полушарии наибольшие концентрации бериллия-10 в дождевой воде приходится на период с середины мая до середины августа, а минимальные — с октября до середины января.

Удельная активность ^{10}Be в почвах очень низка, что затрудняет его определение. В океане разбавление ядрами ^9Be происходит в меньшей степени и удельная активность ^{10}Be в донных осадках океана выше, чем в почвах. Для определения возраста по ^{10}Be измеряют атомное отношение $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$. В океан ^{10}Be поступает в основном из атмосферы, а ^9Be приносится реками и с эоловой взвесью (пылью). ^{10}Be может поступать и с суши в растворенной и взвешенной формах. В океане основная часть ^{10}Be накапливается в прибрежных регионах, и только сравнительно небольшая доля поступает в открытый океан.

^{10}Be инкорпорируется в марганцевые конкреции, что может быть использовано для определения скоростей их роста.

3.3. ИСКУССТВЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ В АТМОСФЕРЕ

В результате испытаний ядерного оружия искусственные радионуклиды распространились в глобальных масштабах. Вместе с грибообразным облаком, возникавшим на месте ядерного взрыва, радионуклиды поднимались в верхние слои атмосферы, и хотя запас их постоянно обеднялся в результате радиоактивного распада и выпадений на земную поверхность с атмосферными осадками, он до сих пор исчерпан еще не полностью.

В атмосфере присутствует естественный космогенный криптон-85, а также ^{85}Kr , который поступал в атмосферу при испытаниях ядерного оружия и продолжает поступать при переработке отработанного ядерного топлива. Главные предприятия по переработке топлива расположены в Российской Федерации, в Северной Америке и в Европе и находятся в полосе широт от 30° с. ш. до 50° с. ш. Современные уровни криптона-85 составляют около $1 \text{ Бк}/\text{м}^3$. Установлено, что ежегодное увеличение концентрации криптона-85 в атмосфере, связанное с работой предприятий ядерного топливного цикла, составляет около 3% [7]. Криптон-85 химически инертен, малорастворим в воде, т. е. океан почти не влияет на его концентрацию в атмосфере, и единственным важным процессом его удаления является радиоактивный распад.

Глобальное распределение криптона-85 можно использовать для проверки параметров моделей, относящихся к крупномасштабному переносу воздушных масс и перемешиванию их между северным и южным полушариями.

Средняя концентрация радиоактивного изотопа ксенона ^{133}Xe с периодом полураспада 5,2 сут, также поступающего в атмосферу при переработке отработанного ядерного топлива, составляет в настоящее время около $1 \text{ мБк}/\text{м}^3$, что примерно на два порядка ниже значений, наблюдавшихся 20 лет назад. Это снижение связано с эффективными мерами, направленными на уменьшение выбросов радиоактивных благородных газов предприятиями ядерного топливного цикла [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Перцов Л. А.* Ионизирующее излучение атмосферы. — М.: Атомиздат, 1973. 288 с.
2. *Синьков С. И., Сапожников Ю. А.* О равновесии между RaВ и RaС в приземном слое воздуха. — Вестник МГУ. Сер. 2. Химия, 1984, т. 25, с. 389.
3. *Купцов В. М.* Абсолютная геохронология донных осадков океанов и морей. — М.: Наука, 1986. 271 с.
4. Пути миграции искусственных радионуклидов в окружающей среде. Радиоэкология после Чернобыля/Под ред. Ф. Уорнера и Р. Харрисона. Пер. с англ. — М.: Мир, 1999. 512 с.
5. *Рублевский В. П., Голенецкий С. П., Курдин Г. С.* Радиоактивный углерод в биосфере. — М.: Атомиздат, 1979. 152 с.
6. *Martiniere P., Gaultier J. M., Sudraud P. et al.* Document de reference d'apres. — Ann. Falsif. Exp. Chim., 1979, v. 72, p. 263.
7. *Tomasek M., Wilhelmova L.* Development of ^{85}Kr atmospheric activity and comparison with prognosis. — J. Radioanal. Nucl. Chem., 1997, v. 218, p. 119.
8. *Bowyer T. W. et al.* Ambient ^{133}Xe Levels in the Northeast US. — J. Environ. Radioact., 1997, v. 37, p. 143.

4. РАДИОНУКЛИДЫ В ГИДРОСФЕРЕ

Понятие гидросферы включает океаны, моря, озера, реки, болота, льды, подземные воды, а также атмосферную влагу.

Определяющую роль в радиоактивности гидросферы играют в настоящее время естественные радионуклиды, характер распределения которых в атмосфере, водной толще и в донных отложениях определяется совокупностью геохимических и биогеохимических процессов, протекавших в гидросфере за время ее существования.

Роль искусственных радионуклидов в общем балансе радиоактивности гидросферы относительно невелика. Однако локальные уровни радиоактивного загрязнения, связанные главным образом с работой предприятий ядерного топливного цикла, в частности со сбросом низкоактивных отходов по трубопроводам непосредственно в море (Ядерный центр в Селлафилде, Великобритания; предприятие «Кожема» на мысе Аг, Франция), с захоронением контейнеров с высокоактивными отходами (Тихий и Атлантический океаны, США и Великобритания; Арктические моря, СССР), а также с авариями судов с ядерными энергетическими установками, могут заметно превышать уровни радиоактивности, обусловленные естественными причинами.

Продолжает вносить свой вклад в глобальном масштабе и радиоактивность из стратосферного резервуара, где продукты деления длительное время накапливались в результате испытаний ядерного оружия.

Значительная часть радионуклидов, поступающих в окружающую среду на континентах, рано или поздно с водами рек или подземным стоком оказываются в морской воде.

4.1. ЕСТЕСТВЕННАЯ РАДИОАКТИВНОСТЬ ГИДРОСФЕРЫ

Основной вклад в природную радиоактивность гидросферы вносит ^{40}K . Заметный, но существенно меньший вклад вносят ^{87}Rb , а также первичные радионуклиды уран-238, уран-235 и торий-232 с продуктами их распада, составляющими естественные радиоактивные ряды. Кроме того, на земную поверхность постоянно поступают радионуклиды, образующиеся при взаимодействии космического излучения с ядрами атомов газов и паров, входящих в состав верхних слоев атмосферы (см. разд. 2.2). Концентрации в природных водах некоторых радионуклидов, вносящих значительный вклад в радиоактивность гидросферы, приведены в табл. 4.1 [1].

Таблица 4.1

**Средняя удельная активность некоторых естественных радионуклидов (Бк/л)
в природных водах [1]***

Радио- нуклид	Дождевая вода	Озера, реки	Грунтовые воды	Питьевая вода	Поверхностные воды океана
<i>Терригенные радионуклиды</i>					
⁴⁰ K	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,26	$4 \cdot 10^{-2}$	0,2	13
⁸⁷ Rb	—	$1,5 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,11
²²² Rn	$4 \cdot 10^2$	0,8	37	11	$1 \cdot 10^{-3}$
²²⁶ Ra	—	$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
²³⁰ Th	—	$2,6 \cdot 10^{-3}$	—	—	$2 \cdot 10^{-6}$
²³² Th	—	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	—	$4,4 \cdot 10^{-8}$
²³⁸ U	—	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,14	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$
<i>Космогенные радионуклиды</i>					
⁷ Be	1,1	$7 \cdot 10^{-3}$	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$

* Прочерки означают отсутствие надежных данных о концентрации указанных радионуклидов, связанное в основном с низкими значениями этих концентраций.

Радиоактивность атмосферных осадков. Атмосферные осадки (дождь, снег, град) захватывают присутствующие в воздухе аэрозольные минеральные частицы с адсорбированными на них продуктами распада радона и техногенными радионуклидами, поступившими в атмосферу в результате испытаний ядерного оружия [2]. Основным естественным радионуклидом минеральных аэрозольных частиц является калий-40, поступающий в атмосферу главным образом с морскими аэрозолями. Активность большинства космогенных радионуклидов (кроме ⁷Be) в атмосферных осадках относительно невысока.

Радиоактивность подземных вод. Подземные воды, в самом общем смысле, влага, заполняющая пустоты земной коры. С точки зрения радиоактивности окружающей среды наибольший интерес представляет лишь та влага, которая находится в области эрозионных врезов поверхностных водоемов и участвует в общем и внутриматериковом влагообороте [2].

Объем подземных вод земного шара достигает примерно 100 млн км³, т. е. в 14 раз меньше объема воды Мирового океана и примерно в 8000 раз больше объема атмосферной влаги. В круговороте радионуклидов в биосфере подземная влага принимает меньшее участие, чем другие воды. Так, если объем влаги в атмосфере меняется каждые 9 суток, а в поверхностных водах океанов и морей примерно каждые 2000 лет, то подзем-

ные воды меняются в среднем только через 8000 лет. В самой верхней части земной коры подземные воды движутся обычно со скоростью 1–1000 м/год, а на глубинах 1000–2000 м, например на территории между реками Волгой и Уралом, — ориентировочно со скоростью 0,001–0,1 м/год. Скорость же движения воды в реках может достигать 100 км/сут [2].

По условиям залегания подземные воды делятся на почвенные, грунтовые, межпластовые. В состав последних входят и так называемые минеральные воды, часто отличающиеся сравнительно высокой радиоактивностью. Как правило, уровень активности подземных вод зависит от их химического состава, который определяется физико-географическими, геологическими, гидрогеологическими, физико-химическими, физическими, биологическими и искусственными факторами [2].

Так как почвенные воды залегают вблизи земной поверхности и формируются за счет атмосферных осадков, то их активность зависит от количества растворимых радионуклидов, содержащихся в почвенных слоях. Этим же обстоятельством определяется и радионуклидный состав грунтовых вод, которыми называются воды, скапливающиеся на первом от поверхности водоупорном слое пород.

Межпластовые воды представляют собой скопление водной массы между водоупорными слоями в толще осадочных пород.

В случаях преобладания процессов испарения над процессами увлажнения радиоактивность почвенной воды может достигать весьма больших величин. Удельная активность почвенных вод северной зоны России невелика и соответствует $0,085 \pm 0,015$ Бк/л по пробам, собранным на Карельском перешейке. Невысокой активностью обладают почвенные и грунтовые воды северо-западной части России. Так, удельная активность воды колодцев некоторых сел этой зоны составляет от 0,03 до 0,25 Бк/л.

В водах, глубоко залегающих и сильно минерализованных, содержание калия, как правило, повышено. Например, в водах кембрийских отложений концентрация калия может достигать 1,22 г/л, что соответствует 36 Бк/л.

Увеличение активности артезианских вод идет более или менее параллельно увеличению общей концентрации солей, в них содержащихся. Высокая концентрация калия найдена и в минерализованных водах древнепалеозойских отложений Белоруссии. В воде, взятой в районе Минска, содержание калия достигало 100, Бобруйска — 80, Дриссы — 89 мг/л и т. д. В пластовых водах, связанных с нефтяными месторождениями, может содержаться значительное количество радия-226, а также радионуклидов из семейства тория (^{228}Ra и ^{228}Th).

Содержание радия-226 в пластовых водах газоносной провинции реки Эмбы (Казахстан) достигает 30, а урана — 0,25 Бк/л. Наибольшая концентрация радия-226 наблюдается в бессульфатных водах, содержащих заметное количество бария — элемента, близкого по химическим свойствам к радию. При исследовании пластовых вод азербайджанских

месторождений нефти было установлено, что содержание радия в жестких водах достигает весьма высоких значений — 670 Бк/л. Концентрация урана наиболее высока в щелочных водах (десятки кБк/л).

Содержание тория в почвенных, грунтовых и пластовых водах невелико и, за редким исключением, на 1–2 порядка ниже содержания урана. В водах осадочных и метаморфических пород содержание тория несколько выше, в среднем достигает $2 \cdot 10^{-6}$ г/л, что примерно на порядок меньше содержания урана [2].

Радиоактивность минеральных вод. Согласно принятой в радиогидрогеологии классификации, все воды радиоактивных минеральных источников в зависимости от преобладания в их составе того или иного радиоактивного элемента делятся на три группы: радоновые, радиевые и урановые. Кроме того, существуют промежуточные типы вод: радоново-радиевые, ураново-радиевые и радиево-мезоториевые [2]. Наибольший интерес представляют лечебные воды многих курортов, относящиеся к группе радоновых или радоново-радиевых.

В некоторых минеральных источниках концентрация радия достигает очень высоких значений. Наибольшее содержание радона (до 74 кБк/л) обнаружено в источниках района Йохимова (Чехия).

Радиоактивность речной воды в основном обуславливается ^{40}K , содержание которого зависит как от химического состава пород, омываемых этими водами, так и от ряда климато-метеорологических факторов [2]. Как правило, поверхностные воды (снеговые, дождевые, ледниковые и т. п.) содержат относительно небольшое количество радиоактивных веществ, и поэтому в период весеннего снеготаяния или интенсивных ливней поступление в реки больших масс воды этого происхождения сопровождается понижением удельной активности речной воды. Во время паводка общая радиоактивность воды рек несколько снижается, а в период межени повышается.

В некоторых случаях химический состав растворенных веществ в воде реки в течение года изменяется столь сильно, что река переходит из одного класса в другой (природные воды классифицируются на гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные). Такие резкие колебания в химическом составе сопровождаются соответствующими изменениями и в уровне радиоактивности рек. Так, содержание калия в реках Гиссарской и Вахшской долин (Таджикистан) заметно уменьшается с апреля по сентябрь и вновь возрастает в два–три раза в течение зимнего периода.

Часто пробы воды, взятые в различных районах реки, по своей активности могут значительно отличаться друг от друга. Так, например, при обследовании реки Невы в 1965 г. было обнаружено, что суммарная β -активность воды, отобранной в районе Петрокрепости, соответствует 0,37 Бк/л, а в районе Васильевского острова (Ленинград) — 3,6 Бк/л.

Радиоактивность озерных вод. Активность воды озер тесно связана с химическим составом воды впадающих в них рек и питающих их подземных вод. Как правило, существует прямая зависимость между степенью

минерализации и радиоактивностью озерной воды. Озера с низким уровнем минерализации воды и слабой активностью встречаются в Карелии, на Кольском полуострове, в северных областях Сибири. Озера со средним уровнем минерализации и соответствующим уровнем активности преимущественно расположены в районе средней полосы европейской части России и в Сибири. К ним относятся Псковское, Чудское озера и др. Озера с повышенной минерализацией воды (а также высокой и весьма высокой) расположены в зонах черноземных, каштановых и пустынных почв. К ним относятся озера Севан, Иссык-Куль, Балхаш и т. д.

В тех случаях, когда озеро находится в зоне избыточного увлажнения и приток воды превышает ее испарение, возникает сток воды из озера. В результате таких соотношений активность озерной воды мало чем отличается от степени активности воды рек и, как правило, бывает невысокой. Иное взаимоотношение формируется в условиях засушливого климата. Вследствие превышения испарения над притоком, сток из таких озер отсутствует (или мал), и в них происходит аккумуляция солей и соответственное увеличение радиоактивности воды. Этим обстоятельством, по-видимому, объясняется заметно повышенная естественная радиоактивность озер Центрального Казахстана.

Естественная радиоактивность морской воды. Основные источники первичных радионуклидов, содержащихся в океанической воде, — речной сток и гидротермальные потоки из зон разломов океанической коры. Космогенные радионуклиды и значительная часть техногенных поступают в океан из атмосферы. Средняя удельная активность основных естественных радионуклидов в воде Мирового океана приведена в табл. 4.1.

Калий-40 вносит в настоящее время наибольший вклад в радиоактивность земной коры и вод океана. Атомная масса земного калия равна $39,0983 \pm 0,00019$, а изотопный состав следующий (в ат. %) [3]:

$^{39}\text{K} = 93,2581 \pm 0,0029$	(стабилен)
$^{40}\text{K} = 0,01167 \pm 0,00004$	(радиоактивен)
$^{41}\text{K} = 6,7302 \pm 0,0029$	(стабилен)

Распад ядер калия-40 происходит по двум основным направлениям: 89,5% ядер испускают β -частицы с максимальной энергией 1,33 МэВ, а 10,5% ядер испытывают K -захват с последующим испусканием γ -квантов с энергией 1,46 МэВ (рис. 4.1). Удельная β -радиоактивность земного калия составляет $28,27 \pm 0,05$ Бк/г, а удельная γ -активность калия составляет $3,26 \pm 0,05$ Бк/г. Таким образом, калий-40 вносит вклад и в β -, и в γ -радиоактивность окружающей среды.

Средняя концентрация калия в океанической воде равна 0,38 г/л [4]. Средняя концентрация солей в водах Мирового океана составляет около 35 г/л. Соотношение основных ионов в водах открытых районов океана весьма стабильно. Поэтому, зная значение солёности морской воды в данном регионе океана, можно оценить расчетным путем удельную актив-

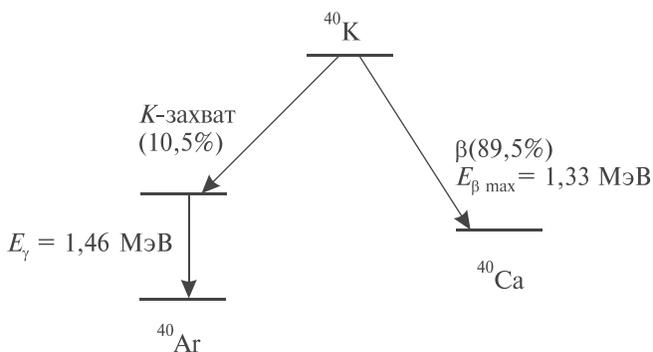


Рис. 4.1. Схема распада ^{40}K

ность морской воды по калию-40. Речной сток поставляет в океан около 80% калия-40 в виде взвешенного материала. Растворенный калий содержится в морской воде в виде простых ионов, и время его пребывания в океане составляет около 10^7 лет [5].

Из естественных радионуклидов средней части Периодической системы следующим после калия-40 по значению удельной активности в океанической воде является **рубидий-87**, также относящийся к первичным радионуклидам. В природной смеси изотопов рубидия на долю ^{87}Rb приходится 27,85%, период его полураспада равен $6,5 \cdot 10^{10}$ лет. Ядра рубидия-87 испускают β -излучение с максимальной энергией 0,394 МэВ. Из-за низкой скорости распада и относительно небольшой энергии испускаемого β -излучения вклад этого радионуклида в уровень дозовых нагрузок в окружающей среде весьма незначителен. Соотношение $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ может быть использовано для определения возраста водных масс.

Уран. В состав природной смеси изотопов урана входят уран-234, уран-235 и уран-238. Последние два изотопа являются родоначальниками актинового и уранового рядов, а уран-234 — продукт распада урана-238.

В речном стоке доли урана во взвешенном и растворенном состоянии примерно равны. Основная масса взвешенного речного урана осаждается в прибрежной зоне, на шельфе и на материковом склоне. Однако часть его остается в составе терригенных частиц в океаническом взвешенном материале, а в поверхностных водах наблюдается пропорциональность между содержанием во взвеси карбоната кальция и концентрацией взвешенного урана [6].

В водах морей и океанов уран находится преимущественно в растворенной форме в виде устойчивого уранилкарбонатного комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Средняя концентрация урана в водах океана равна $3 \pm 0,5$ мкг/л [4], и распределение его весьма однородно.

Радиоактивное равновесие между ^{238}U и ^{234}U в океанической воде нарушается из-за того, что ^{234}U менее прочно удерживается кристаллической

решеткой в исходных продуктах выветривания пород. Среднее значение соотношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в водах океана равно 1,15 [6].

Торий. Торий-232 поступает в океан с речным стоком главным образом во взвешенном состоянии (до 97,5%) в виде мельчайших терригенных частиц, в состав кристаллической решетки которых он входит, и основная масса его осаждается в устьевых районах и на шельфе. В поверхностных водах открытого океана, где концентрация взвеси низка, доля взвешенного тория обычно не превышает 10–20% [6].

Источником остальных изотопов тория в водах океана является в основном распад материнских радионуклидов. Поступление тория-228 и тория-234 с речным стоком пренебрежимо мало из-за короткого времени их жизни. Для долгоживущего тория-230 терригенная составляющая не превышает 1% [6]. Торий подвергается процессам гидролиза, комплексообразования, а также адсорбции на частицах взвеси. Этим определяется и существенный сдвиг радиоактивного равновесия тория-230 с ураном: в океанической воде содержится лишь 0,005–0,12% равновесного тория-230, что свидетельствует об очень быстром удалении его из вод океана. В большинстве горных пород континентов весовое соотношение $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ составляет 3–4, а в водах морей и океанов оно на три порядка меньше. Основная роль в удалении тория-230 из вод океанов принадлежит адсорбционным процессам на поверхности взвешенных частиц и их осаждению на дно, а в поверхностных слоях — биогенному извлечению. По мере движения взвеси через толщу вод доля взвешенного тория-230 увеличивается [6]. Торий-228 и торий-234 в отличие от тория-230 имеют малые периоды полураспада и основным путем удаления их из вод океана является радиоактивный распад.

Время пребывания тория в водах океана оценивается сотнями лет. Для короткоживущих тория-228, тория-234 перенос со взвешенным веществом приводит к заметным смещениям радиоактивного равновесия с материнскими радиом-228 и ураном-238. Наблюдаемое в поверхностном 200-метровом слое нарушение равновесия между торием-234 и ураном-238 свидетельствует о значительной скорости выноса изотопов тория из поверхностных слоев. Аналогичное нарушение равновесия наблюдается и для пары радий-228 — торий-228. Это явление объясняется удалением тория с фекальными пеллетами, останками фито- и зоопланктонных организмов, опускающимися со скоростями в десятки и сотни метров в сутки [6].

Профили вертикального распределения всей совокупности естественных изотопов тория в водной толще определяются источниками их поступления в океан. В поверхностных водах океана наблюдается максимум концентрации растворенного тория-232, что свидетельствует о его поступлении с эоловой взвесью или с речным стоком. Его активность падает с глубиной до $\leq 0,2$ мкБк/л. Для тория-228 наблюдаются повышенные уровни активности в приповерхностных и в придонных слоях морской воды, что связано с распределением его предшественника — радия-228. Концентрация растворенного тория-230, образующегося в водной толще

в результате распада урана-234, повышается с глубиной примерно до 3000 м. На больших глубинах (>3000 м) его концентрация почти постоянна (приблизительно 0,1–0,12 мБк/л морской воды) [6].

Отношения концентраций взвешенных и растворенных форм тория-230 и тория-228 составляют около 0,15–0,20. На средних глубинах наблюдаются даже большие соотношения между взвешенными и растворенными формами тория-228, чем тория-230, из чего можно сделать вывод о различных процессах захвата и десорбции тория-230 и тория-228. По-видимому, торий-228, образующийся в толще морской воды, захватывается возникающими здесь же биогенными частицами и снова поступает в морскую воду, по мере того как частицы в процессе своего погружения растворяются или разрушаются.

Радий. Основным источником поступления радия в воды морей и океанов — донные осадки [6]. Роль речного стока и образования в водной толще в результате распада находящихся там изотопов урана и тория незначительна. Период полураспада радия-226 составляет 1560 лет, и концентрация растворенных форм радия постепенно убывает с уменьшением глубины. Продукт распада радия-226 благородный газ радон-222 хорошо растворим в воде, и поскольку он обладает сравнительно коротким периодом полураспада (3,82 сут), вертикальный профиль его концентрации в океане в значительной степени повторяет распределение радия. Продукты распада радона-222 — полоний-218, свинец-214 и висмут-214 — обладают весьма короткими периодами полураспада (3,05 мин, 26,8 мин и 19,7 мин соответственно). Они вносят свой вклад в α -, β - и γ -радиоактивность морской воды, так как практически находятся в состоянии радиоактивного равновесия с радоном-222. Однако следующий член цепочки продуктов распада радона свинец-210 обладает уже достаточно большим периодом полураспада (22,3 года) и его поведение в морской среде определяется совокупностью сорбционных и десорбционных процессов, аналогичных рассмотренным выше для изотопов тория.

Радий в морских водах находится преимущественно в катионной форме, и воды океана недонасыщены его наиболее труднорастворимыми соединениями [6].

В поверхностных водах Атлантического и Тихого океанов доля взвешенного радия составляет соответственно $\ll 0,5\%$ и $\sim 0,1\%$, а в Индийском океане — $\sim 0,3\%$ от общего его количества. В глубинных водах доля взвешенного радия составляет менее $0,2\%$. Незначительная роль биоты в связывании радия подтверждается отсутствием корреляции между концентрацией радия и содержанием органического вещества во взвешенном материале, а также малой долей радия, связанного с планктонными организмами (не более $0,03\%$) [7].

Более короткое время жизни радия-228 приводит к заметным отличиям в его распределении по сравнению с радием-226. Прибрежные и придонные воды наиболее обогащены радием-228. Благодаря интенсивному обмену в поверхностных слоях он переносится в центральные районы океанов адвективным и диффузионным путями, и в процессе этого пере-

носа концентрация его уменьшается. Поверхностные воды Тихого океана содержат меньше радия-228, чем атлантические, поскольку отношение объема поверхностных вод к площади шельфа (являющегося основным его источником для этих вод) меньше, чем в Атлантическом океане. Еще меньше радия-228 в поверхностных водах приантарктического района благодаря разбавляющему действию интенсивной вертикальной циркуляции.

Максимальные значения концентрации радия-228 наблюдаются в области пикноклина¹, что связано с медленным обменом поверхностных вод с нижележащими [6]. В придонных слоях радий-228, поступающий из донных отложений, диффундирует в вышележащие слои воды в соответствии с интенсивностью протекающих здесь процессов вертикального обмена, и заметные концентрации его обнаруживаются на расстояниях до 1–1,5 км от дна [6].

Радон. Все изотопы благородного газа радона — продукты распада соответствующих изотопов радия. Самый долгоживущий из них — радон-222 ($T_{1/2} = 3,82$ сут).

Радон в океане в основном образуется в результате распада радия и из-за весьма малого периода полураспада находится в равновесии с радием-226. Некоторая часть радона поступает из донных осадков, и его концентрация в придонных слоях воды может превышать равновесное значение в несколько раз. В поверхностных водах открытого океана определенная часть радона уходит из океана в атмосферу, и дефицит радона в перемешанном слое может достигать половины равновесной с радием концентрации. Влияние потоков радона через границы раздела сказывается лишь в узкой области, прилегающей к границе. Удаление его из океана происходит в основном вследствие радиоактивного распада. В поверхностных слоях воды средняя концентрация радона достигает $4 \cdot 10^{-5}$ Бк/л.

Свинец-210. Основной источник свинца-210 ($T_{1/2} = 22,3$ года) в океане — это распад материнского радия-226. Кроме того, он поступает с речным стоком и из атмосферы [1]. Однако значение этих источников в общем балансе мало и может быть значительным лишь в ограниченных зонах океана.

Распределение изотопов свинца в океане в значительной степени связано со взвешенным веществом. Так, в глубинных водах Атлантического и Тихого океанов доля взвешенного свинца-210 достигает 15%, а в поверхностных водах доходит до 40%. В поверхностном слое морской воды время пребывания его составляет 0,5–1,7 года [6].

Время пребывания свинца в водной толще океанов составляет 50–100 лет, так что до двух третей свинца-210 может выводиться из океанических вод в результате радиоактивного распада, а остальная часть — в результате процессов гравитационного осаждения на взвеси и адсорбции донными осадками.

¹ Пикноклин — слой водной толщи, в котором происходит скачкообразное изменение плотности (также температуры, солености, скорости распространения звука).

В поверхностных слоях морской воды содержание свинца-210 обычно превышает равновесное с радием-226 значение, что является следствием поступления его из атмосферы. Эта картина нарушается в районах с низким атмосферным поступлением свинца-210 и высоким содержанием взвешенного вещества (в частности, в районах с высокой биологической активностью). Поэтому, например, в Тихом океане максимальные концентрации свинца-210 в поверхностных водах приходится на центры циркуляционных систем северных и южных широт, а к периферии океана они уменьшаются [6].

С глубиной отношение активности свинца-210 к активности радия-226 уменьшается и, начиная с нескольких сотен метров, становится меньше единицы. Однако в районах с низкой биологической активностью (слабо выраженным апвеллингом) равновесие между свинцом-210 и ради-

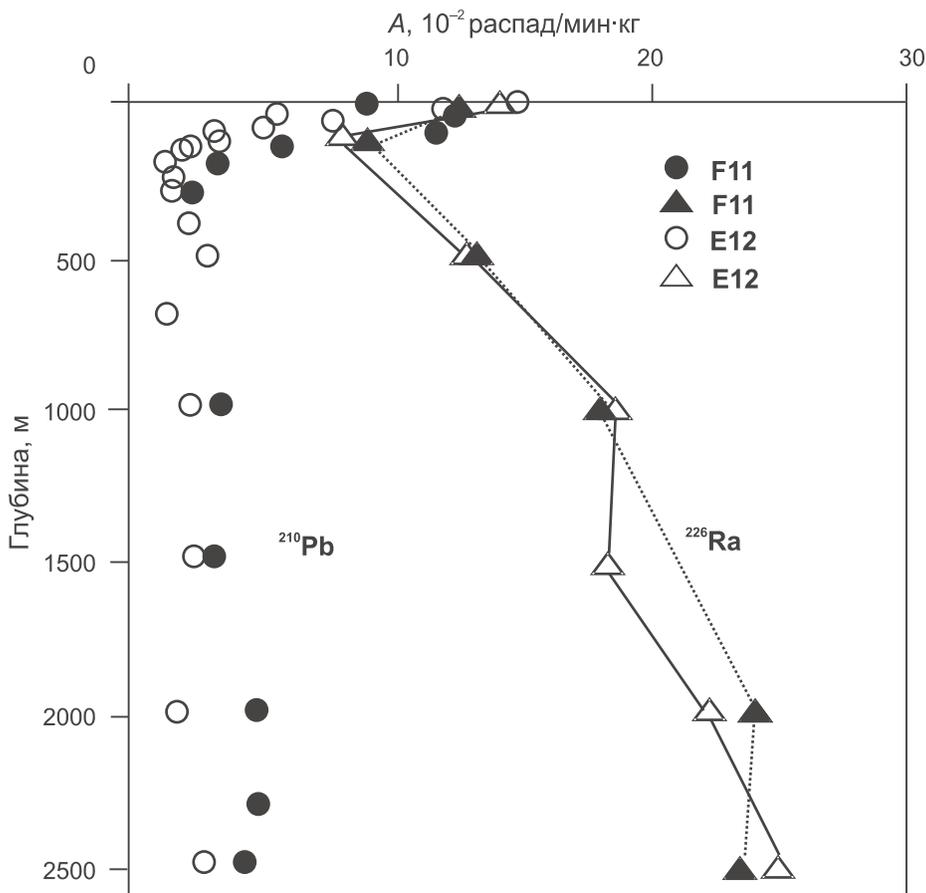


Рис. 4.2. Вертикальное распределение радия-226 и свинца-210 в водах Бенгальского залива (координаты станций:

E12 — $15^{\circ} 34'$ с. ш. $84^{\circ} 38'$ в. д., F-11 — $16^{\circ} 27'$ с. ш. $86^{\circ} 57'$ в. д.) [8]

ем-226 может сохраняться до значительных глубин (1500 м и более в Тихом океане). В глубинных слоях концентрация свинца-210 может отличаться от равновесной с радием-226 в два раза и более. По мере приближения ко дну отношение активностей свинца-210 и радия-226 быстро уменьшается до минимальных значений, что объясняется уже упоминавшимися процессами быстрого выведения свинца-210 из придонных слоев воды. Влияние этих процессов благодаря вертикальному перемешиванию сказывается только в пределах 1000 м над поверхностью дна [6]. На рис. 4.2 показано вертикальное распределение ^{210}Pb и ^{226}Ra в водной толще (Бенгальский залив). Хорошо видно, что содержание свинца-210 не достигает равновесного значения.

Полоний. Полоний-210 — продукт распада свинца-210, являющегося основным источником полония-210 в океане. Вклад речного стока и атмосферы незначителен.

Полоний в океане в значительной степени ассоциирован со взвешенным веществом. В глубинных водах Атлантического и Тихого океанов доля взвешенного полония увеличивается с глубиной и достигает 25–30% [6].

В верхнем перемешанном слое отношение активностей полония-210 и свинца-210 почти всегда меньше единицы. Это связано с тем, что время пребывания полония-210 в поверхностном слое меньше, чем свинца-210, составляя 0,6 года для вод Атлантического и Тихого океанов [6].

Ниже поверхностного слоя отношение полония-210 к свинцу-210 быстро растет до равновесного значения и в дальнейшем с глубиной колеблется, оставаясь в среднем несколько меньше единицы. Наблюдается рост с глубиной концентрации взвешенного полония-210 относительно свинца-210, что свидетельствует о более быстром удалении полония-210 из глубинных вод [6].

Космогенные радионуклиды. Поступившие из атмосферы космогенные радионуклиды (см. гл. 3) включаются в циклы соответствующих элементов в океане. Благодаря существованию широтных вариаций в распределении космогенных радионуклидов в нижней атмосфере, аналогичный эффект для трития, бериллия-7 и углерода-14 отмечается и в поверхностных водах океанов.

Поступившие на поверхность океана радионуклиды распространяются в нижележащие слои воды. При этом глубина их проникновения определяется (помимо процессов вертикального обмена, общих для всех радиоактивных изотопов различных элементов) скоростью радиоактивного распада, от которой зависит и время установления стационарного вертикального распределения.

Тритий в виде молекул НТО является составной частью воды, а малая его часть входит в состав органического вещества (содержание органического вещества в поверхностных водах около 1 мг/л) [6]. До начала ядерной эры соотношение концентраций трития и протия в природных водах составляло 1:10¹⁸. Затем тритий стал поступать в природные воды в результате испытаний ядерного оружия и деятельности предприятий ЯТЦ.

В перемешанном слое концентрация трития меняется мало, затем идет слой с резким градиентом и далее с ростом глубины наблюдается плавное уменьшение концентрации. На такую общую картину могут накладываться эффекты горизонтального переноса (в Карибском море и на тропических широтах Тихого океана наблюдается подповерхностный максимум концентрации трития). На высоких широтах северной Атлантики (южнее Гренландии) в глубинных слоях наблюдаются повышенные концентрации трития, что связано с быстрым опусканием вод [6].

Бериллий-7 поступает в океан из атмосферы, главным образом с осадками. Благодаря сравнительно небольшому периоду полураспада (53 сут), он содержится в основном в перемешанном слое с очень быстрым уменьшением концентрации до нулевых значений в слое пикноклина. В ультрамалых концентрациях в водных растворах бериллий, по-видимому, довольно легко адсорбируется на поверхности взвешенных частиц. В прибрежных водах Аляски бериллий-7 был обнаружен только во взвеси, а в фильтрованной воде содержание его оказалось ниже чувствительности метода [6].

Для открытых районов Атлантики и Тихого океана в перемешанном слое и термоклине содержание бериллия-7 во взвеси <10%. Показано, что в воде с глубины 2000 м около 1/3 стабильного бериллия содержится во взвешенном состоянии. Коэффициент концентрирования бериллия морскими организмами достигает 10^3 [6].

Углерод-14 (в виде $^{14}\text{CO}_2$) поступает в океан в процессе обмена углекислого газа в атмосфере. В океане он включается в углеродную систему, состоящую из растворенного и взвешенного органического углерода, карбонатной системы (неорганический растворенный углерод) и карбонатов взвесей. При этом большая часть углерода в той или иной форме находится в растворе. Так, органический взвешенный углерод составляет в поверхностных слоях лишь несколько процентов от растворенного, с глубиной эта доля уменьшается. Содержание неорганического растворенного углерода (ΣCO_2) в океане составляет около 90–105 мг/л, и, следовательно, доля углерода (в пересчете на CO_2) в составе карбонатов кальция и магния в поверхностной океанической взвеси составляет несколько десятых долей процента и менее. Эта доля с глубиной уменьшается вследствие растворения карбонатов в процессе оседания взвешенного материала. Сравнение содержания неорганического и органического углерода в растворе показывает, что в составе органического вещества углерода примерно в 30 раз меньше. Таким образом, лишь очень малая часть радиоуглерода в океанических водах может находиться во взвешенном состоянии [6].

Для ΣCO_2 разница содержания в поверхностных водах и глубинных невелика (от 2 до 2,35 моль/м³), и абсолютная активность углерода-14 с глубиной практически не меняется. Благодаря большому периоду полураспада углерода-14, космогенный радиоуглерод довольно однородно распределен в водах океана по глубине. Значительные количества углерода-14, поступающие от ядерных взрывов, привели к большому росту

концентрации в поверхностных слоях и большим градиентам концентрации в верхнем 1000-метровом слое Тихого океана. Ниже 1000 м содержание «бомбового» углерода-14 к началу 1970-х гг. было близко к нулю, и практически весь углерод-14 имел естественное происхождение. В северной Атлантике градиенты меньше, и проникновение «бомбового» радиоуглерода прослеживается до больших глубин. Это связано с опусканием вод и формированием глубинной атлантической водной массы. Двигаясь на юг, эта водная масса смешивается с антарктической глубинной водой, обладающей меньшим запасом радиоуглерода. В результате в глубинных водах Атлантического океана при движении на север концентрация углерода-14 увеличивается [6].

Кремний-32 в океане находится преимущественно в растворенном виде. Фильтрация через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм показала, что в поверхностных водах Тихого и Атлантического океанов во взвешенном состоянии находится менее 10% кремния. С глубиной эта величина уменьшается. Ниже 75–100 м доля взвешенного кремния составляет менее 1%, а в глубинных водах — менее 0,1%. На шельфе доля взвешенного кремния может составлять около 10–15%. Таким образом, подавляющая часть кремния-32, поступающего из атмосферы в океан, должна находиться в растворенной форме (по крайней мере, приведенные числа являются верхними пределами для кремния-32) [6].

4.2. ИСКУССТВЕННАЯ РАДИОАКТИВНОСТЬ ГИДРОСФЕРЫ

История радиоактивного загрязнения окружающей среды началась с пуском заводов по переработке урана и первых реакторов в Хэнфорде на реке Колумбия (США). До 1971 г. там работало восемь реакторов. Жидкие отходы низкой активности разбавляли водой до удельной активности около 4 Бк/л и сбрасывали в реку. Отходы более высокой активности выдерживали в специальных емкостях до распада короткоживущих радионуклидов.

В реки США в 1958 г. было сброшено $7 \cdot 10^{15}$ Бк радиоактивных отходов [9]. Правда, уже в 1967 г. на расстоянии более 25 миль от устья р. Колумбия концентрации ^{137}Cs , ^{95}Zr , ^{51}Cr и ^{65}Zn были очень малыми. Это означает, что основная масса радионуклидов была захвачена речными осадками в пределах эстуария реки [9]. В результате многолетнего сброса искусственных радионуклидов в реки в их устьях образовались обширные области с повышенной радиоактивностью техногенного происхождения.

Радионуклиды элементов по-разному ведут себя по отношению к взвешенному веществу и донным осадкам рек. Стронций-90 образует преимущественно растворимые формы и легко переносится водными массами на большие расстояния. Радиоактивные изотопы цезия способны сорбироваться на глинистых составляющих почв и речной взвеси, что во многом затрудняет его миграцию с речными водами, богатыми взвешенным веществом. Это принципиальное различие в поведении цезия-137

и стронция-90 было наглядно продемонстрировано многочисленными исследованиями техногенной радиоактивности Дуная и Днепра, проведенными после Чернобыльской аварии.

Воды Дуная составляют около 60% речного стока в Черное море, а его бассейн — это почти половина территории Западной Европы. Поэтому Дунай в настоящее время служит наиболее значимым источником поступления искусственной радиоактивности в Черное море. Характерная особенность Дуная — высокое содержание взвешенного вещества. По данным Гидрометеослужбы Украины, основанным на регулярных наблюдениях, проводимых в нижнем течении Дуная, от 40 до 80% (в среднем 53%) ^{137}Cs поступает в Черное море со взвешенными частицами. Эти данные получены с сентября по декабрь 1997 г., т. е. во время низкого уровня воды [10].

В работе Канивца с соавторами [10] собраны данные по годовому поступлению ^{90}Sr и ^{137}Cs в Черное море с водами Дуная (рис. 4.3) и Днепра (рис. 4.4).

В настоящее время Днепр в среднем и нижнем течении представляет собой систему водохранилищ. Скорости течения Днепра малы, перемещение водных масс от верховья до устья занимает около года [10]. В результате создаются идеальные условия для связывания растворенных компонентов со взвешенным веществом и поступления их в донные осадки Днепровского каскада. Около 94% взвешенного вещества оседает в пределах водохранилища и только менее 6% достигает следующего резервуара [12]. Сансоне и др. [12] составили баланс ^{137}Cs и ^{90}Sr в Киевском и Каховском водохранилищах (первый и последний резервуары Днепровского каскада) за период с 1987 по 1993 г. (рис. 4.5.). Обнаружено, что поступление ^{137}Cs монотонно снижалось из года в год, тогда как поток ^{90}Sr определялся расходом воды через водохранилища и существенно возрастал в период паводков. Только 3% ^{137}Cs , поступившего в Днепровскую систему, достигло Черного моря, тогда как около 43% ^{90}Sr прошло весь каскад водохранилищ [12].

Скорость переноса ^{90}Sr с днепровскими водами существенно выше по сравнению со скоростью переноса ^{137}Cs . Так, в Каховском водохранили-

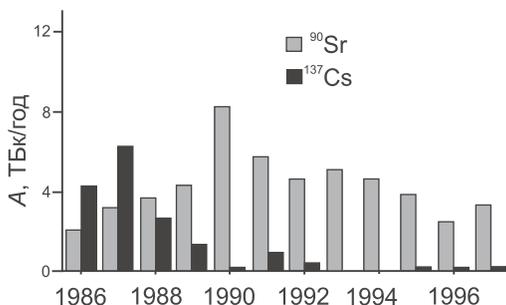


Рис. 4.3. Хронология поступления техногенных радионуклидов в Черное море с водами Дуная. Содержание ^{90}Sr в водах Дуная в 1994 и 1995 гг. получено интерполяцией [10]. При оценке потока ^{137}Cs использованы результаты, полученные Гедеоновым и др. [11]

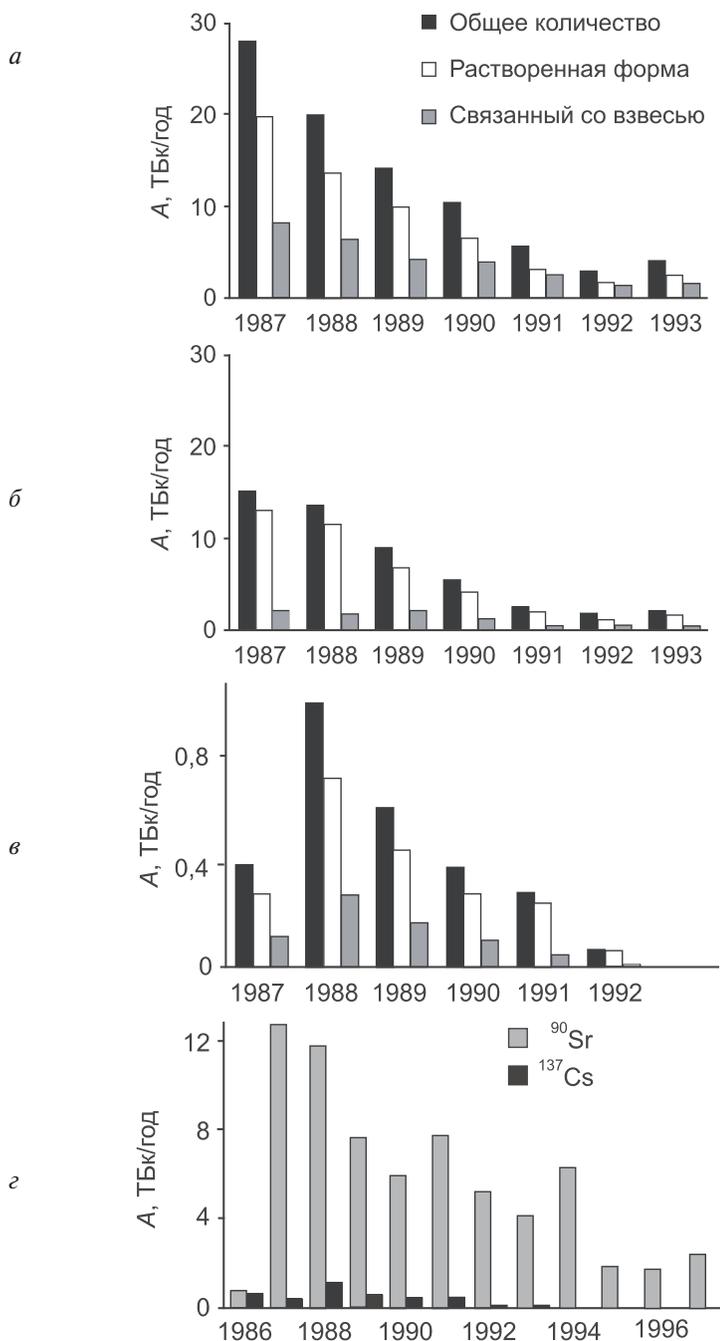


Рис. 4.4. Прохождение радионуклидов через Днепровский каскад: *а* — поступление ^{137}Cs в Киевское водохранилище, *б* — выход ^{137}Cs из Киевского водохранилища, *в* — выход ^{137}Cs из Каховского водохранилища [12], *г* — поступление ^{90}Sr и ^{137}Cs в Днепровско-Бугский лиман [10]

ще активность ^{90}Sr выросла с июля 1986 по май 1987 г. в 7–40 раз, тогда как активность ^{137}Cs после аварии выросла примерно в 4–6 раз. Соотношение $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ в пробах, отобранных в Каховском водохранилище в марте 1987 г., достигало 300. Следует отметить, что для дочернобыльских атмосферных выпадений характерно соотношение $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$, равное 1,45 [13]. Такое соотношение наблюдается в поверхностных водах в открытом океане, в тех местах, где отсутствуют локальные источники искусственных радионуклидов. Непосредственно после аварии в атмосферных выпадениях отношение $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ составляло 5–6, такие же значения наблюдались и в поверхностных водах Черного моря. К весне 1988 г. содержание ^{90}Sr находилось в пределах 281–666 Бк/м³ по всему каскаду, воды Киевского водохранилища содержали большие количества радиоактивного стронция по сравнению с остальными резервуарами [14].

На рис. 4.6 показаны изменения активности ^{137}Cs и ^{90}Sr с июля 1986 по май 1988 г. в водах Каховского водохранилища [14]. Пробы отбирались в северной (Запорожье), центральной (Никополь) и южной (Новая

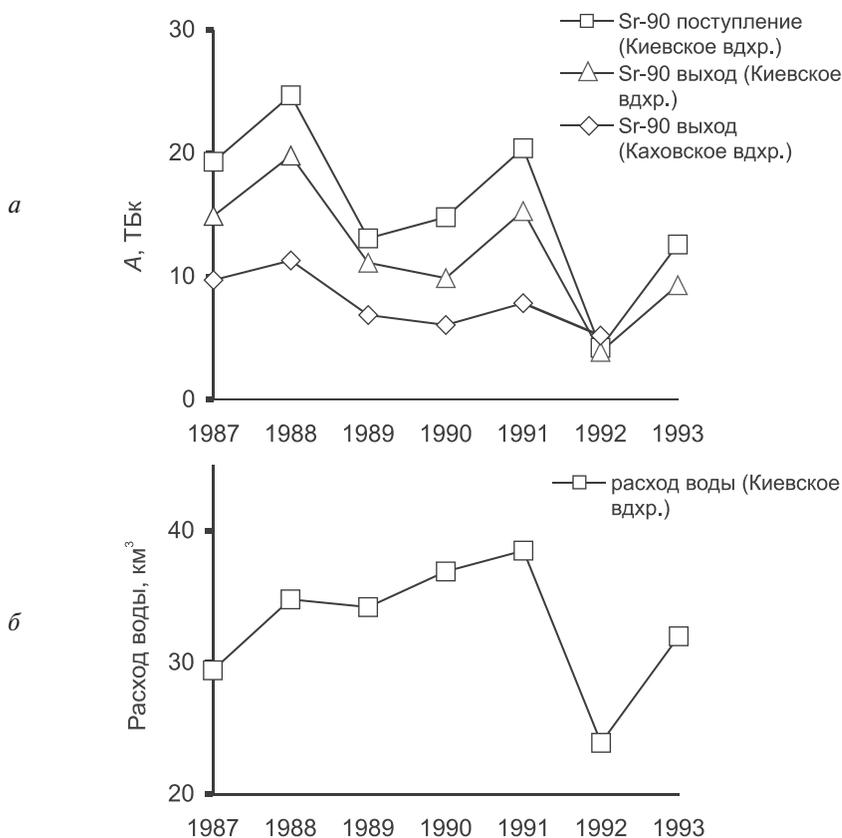


Рис. 4.5. Прохождение ^{90}Sr через Днепровский каскад (а) и объем воды, поступившей в Киевское водохранилище (б) [12]

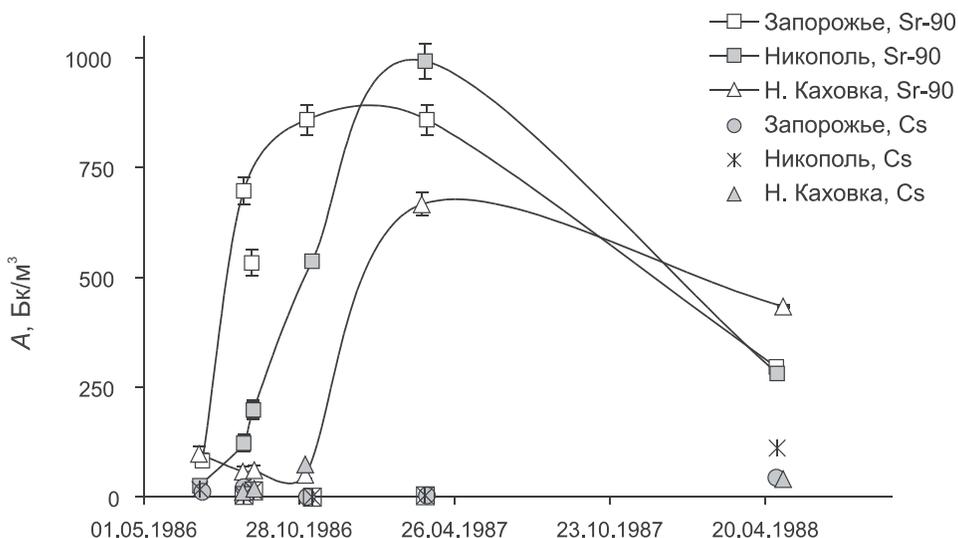


Рис. 4.6. Изменение содержания ^{90}Sr и ^{137}Cs в водах Каховского водохранилища с июля 1986 г. по май 1988 г. [14]

Каховка) частях водохранилища. В 1986 и 1987 гг. определялась сумма радиоактивных изотопов цезия (134 и 137), в 1988 г. — отдельно ^{137}Cs . Приведенные данные позволяют оценить время реакции Днепровской системы на Чернобыльскую аварию, а также иллюстрируют разницу в химическом поведении цезия и стронция.

Радиоактивное загрязнение морской среды приняло глобальный характер с началом испытаний ядерного оружия. В общей сложности было испытано более 350 боеприпасов и над землей, и в океане, в том числе 2 подводных взрыва, 11 — над открытым океаном, 113 — над или на коралловых островах, 79 — на арктических островах. Выбросы в атмосферу и на земную поверхность включают 0,78 ЭБк ^{90}Sr и 1,26 ЭБк ^{137}Cs .

Продукты ядерных взрывов поднимались на большие высоты в стратосферу и распространялись по всему земному шару. Искусственные радионуклиды из стратосферного резервуара, куда они попали при испытаниях в атмосфере, на поверхности Земли или океана, продолжают поступать на поверхность суши и океана с атмосферными выпадениями. Радионуклиды, поступающие на поверхность суши, которая является площадью водосбора рек, с речными водами также могут поступать в океан.

Поскольку на долю океана приходится около 70% поверхности Земли, непосредственные выпадения на поверхность океана создали в конце 50-х—начале 60-х гг. XX века заметные уровни искусственной радиоактивности в поверхностных слоях морской воды. Однако после заключения договора о прекращении испытаний ядерного оружия в трех средах в 1962 г. пополнение стратосферного резервуара существенно замедлилось, и соответственно стала снижаться скорость поступления искусственных

радионуклидов на земную поверхность из этого резервуара. Основная часть короткоживущих радионуклидов распалась, а скорость поступления относительно долгоживущих сократилась на порядки.

Процессы биогеохимической седиментации привели к довольно быстрому удалению многих радионуклидов из поверхностных слоев морской воды через всю водную толщу на дно.

Известно, что распределение продуктов деления, поступающих из стратосферного резервуара на земную поверхность, было неравномерным и максимум выпадений пришелся на 40–50-е градусы северной широты. Экватор оказался важным барьером, препятствовавшим проникновению значительной части радионуклидов из северного полушария, где проводилась большая часть испытаний, в южное, и наоборот.

Менее определенным оказался вопрос о равномерности выпадений на поверхность суши и океана на одних и тех же широтах. Экспериментальные данные достаточно противоречивы [9].

Наконец, реки приносят в океан растворенные и взвешенные формы радионуклидов, собранные со всего своего бассейна. На границе река–море происходят геохимические превращения, связанные со скачкообразным изменением на этом барьере многих гидрохимических параметров: рН, температуры, солености, окислительно-восстановительного потенциала и других. В результате ряд радионуклидов, присутствовавших в речных водах в растворенной форме, в зоне смешения пресных и морских вод уходит на дно.

Непосредственно в прибрежных водах в результате поступления радионуклидов с континента их концентрации, как правило, в несколько раз выше, чем в открытом океане. Так, в открытом океане современные удельные активности стронция-90 и цезия-137 составляют около 1–2 Бк/м³, в прибрежных водах и водах внутренних морей они достигают 5–20 Бк/м³.

Для океана характерно отношение $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$, равное 1,6, в речных водах концентрации стронция-90 обычно значительно выше концентраций цезия-137, так как цезий-137 прочнее фиксируется почвами и донными осадками. Оба радионуклида поступают в океан главным образом в растворенном виде и присутствуют в виде простых ионов. Накопление цезия в биологических объектах весьма мало. Это относится и к стронцию, хотя коэффициенты накопления его в скелетах позвоночных могут достигать 10^3 . С учетом малой концентрации взвеси доля стронция-90 и цезия-137 во взвешенном состоянии весьма мала — 0,01 и 0,05% соответственно [9].

Вертикальные профили активностей ^{90}Sr и ^{137}Cs в океане во многом сходны: в перемешанном слое активность практически постоянна, затем идет слой с резким градиентом, а далее с ростом глубины наблюдается плавное уменьшение.

Поведение искусственных радионуклидов, попадающих в океан, и их распределение в океане определяются их физико-химическими свойствами, в том числе способностью к гидролизу, сродством к взвешенному веществу, участием в биогеохимических процессах. Важная особенность

поведения многих радионуклидов в морской среде связана с их взаимодействием с органическим веществом с образованием комплексных соединений и т. п. Известно, что поверхность океана покрыта тончайшим микрослоем, содержащим поверхностно-активные вещества, где концентрируются многие микроэлементы. Показано, например, что концентрации стронция-90 и цезия-137 в поверхностном микрослое и в пене могут быть на два порядка выше, чем в водах прибрежной зоны Балтийского моря [15].

Постоянно образующиеся в подповерхностном слое воздушные пузырьки лопаются, поднимаясь на поверхность, и этот процесс приводит к выносу на поверхность не только главных ионов солевого состава океанической воды, но и с большей эффективностью ионов многих микроэлементов из поверхностного микрослоя (йод, цинк и др.). В результате морские аэрозоли оказываются обогащенными микроэлементами по отношению к главным компонентам морской соли.

В подобных процессах могут участвовать и радионуклиды. Так, на шести станциях, расположенных в прибрежном районе северо-западной Великобритании на различных расстояниях от берега и от ядерного центра в Селлафилде, отбирались пробы аэрозолей и атмосферных выпадений и анализировались на содержание плутония-238, плутония-239,240, америция-241, цезия-134, цезия-137, рутения-106, сурьмы-125, церия-144, а также на стабильный натрий, некоторые микроэлементы и тритий [16]. Уровень концентрации цезия-137 в аэрозолях вдвое превышал значение, ожидаемое с учетом воздушных выбросов из Селлафилда. Концентрация изотопов плутония в 5–25 раз, а америция-241 в 8–60 раз превосходила соответствующие значения.

В пробах почв вдоль двух сечений, нормальных к берегу Камбрии (Великобритания) и простирающихся вглубь от моря на 20 км, было найдено, что концентрации плутония и америция убывают по мере удаления от берега и коррелируют с натрием, выносимым морем. Показано, что морская пена по сравнению с морской водой обогащена актинидами.

Около 80% плутония, сбрасывавшегося европейскими предприятиями по переработке ядерного топлива в растворенной форме, удалялось в процессе седиментации, до того как водные массы достигали Баренцева и Гренландского морей [17].

Концентрации $^{239,240}\text{Pu}$ в осадках континентального шельфа из 9 пунктов у границ штатов Вашингтон и Орегон составляли в среднем 300 ± 100 МБк/км². Воды реки Колумбии и распространяющиеся над шельфом морские воды пополняют запасы плутония, который удаляется в подстилающие осадки в основном в результате захвата неорганическим взвешенным веществом. Баланс масс подтверждает, что около 20% плутония, попавшего в данный регион с адвекцией водных масс, должно быть удалено из водной толщи, чтобы уравновесить речной сток и общий запас в шельфовых осадках. Доля плутония, удаляющегося в результате осаждения со взвесью, соответствует наблюдаемой концентрации взвеси в шель-

фовых водах и известным коэффициентам распределения «осадки/вода». Заметного разделения плутония и цезия-137 с глубиной в толще тихоокеанских шельфовых осадков не обнаружено, в отличие от шельфовых осадков Атлантики. Это наблюдение объясняется различием в смешивании частиц и диффузии цезия в осадках разной пористости [9].

В поверхностных водах северной части Тихого океана концентрации плутония составляют: в экваториальной зоне 3–5, в центральной части океана 6–12 и в Калифорнийском течении < 2,7 мкБк/л морской воды. Распределение плутония и америция между взвешенной и растворенной фракциями непосредственно связано со скоростью осаждения частиц в водной толще. В поверхностных водах открытого океана взвешенная фаза содержит 12–35% плутония, а в подповерхностных водах около 6% плутония. Америций-241 прочно связан со взвешенными частицами (около 30% в поверхностных и подповерхностных водах) [9].

Основным источником плутония-239,240 в водах океана являются глобальные выпадения, а источник плутония-238 — европейские предприятия по переработке ядерного топлива. Заметную роль в загрязнении окружающей среды плутонием-238 сыграли аварии космических аппаратов с ядерными энергетическими установками («Космос-954» и SNAP-9A).

Неоднократные определения концентраций кобальта-60, цинка-65, серебра-110m, серебра-108m и плутония-238 в различных органах тунцовых рыб показали, что поверхностные слои вод северной части Тихого океана, где преимущественно обитают эти рыбы, способны в течение длительного времени (≥ 10 лет) удерживать заметные количества радионуклидов, выпадающих на поверхность океана с атмосферными осадками [18].

Запасы плутония-239,240 и америция-241, существенно превышающие уровни, обусловленные глобальными выпадениями, присутствуют в придонной среде атоллов Бикини и Эниветок [9]. Количество плутония-239,240, поступившего в водную фазу, может быть оценено, исходя из коэффициента распределения $K_D = 2,3 \cdot 10^5$ и средней концентрации в осадках. Плутоний может присутствовать в растворе в различных валентных состояниях: большая часть присутствует в окисленной форме (V, VI). Адсорбция плутония на осадках не полностью обратима, так как со временем меняется относительное содержание плутония в различных степенях окисления. Соотношения между концентрациями плутония и америция-241 в будущем могут измениться из-за сорбционно-десорбционных процессов и радиоактивного распада [9].

Изучено содержание плутония-239,240, стронция-90, цезия-137 и кобальта-60 в верхнем (0–2 см) слое донных осадков, отобранных вдоль 147° в. д. от 29° до 40° с. ш. Диапазон изменения концентраций этих искусственных радионуклидов превышает один порядок. Повышенные концентрации отмечены на 36–38° с. ш., где соединяются Курильское течение и течение Куроисио, пониженные концентрации наблюдались севернее и южнее. Все коэффициенты корреляции между концентрациями разных радионуклидов превышают 0,9. Отношения $^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ и

$^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ в донных осадках близки к их отношениям в водной толще и коэффициенту концентрирования в морских организмах. Сделан вывод, что радионуклиды были первоначально растворены в поверхностных слоях морской воды, откуда вместе с оседающими частицами переместились на морское дно [9].

4.2.1. АКТИНИДЫ В ГИДРОСФЕРЕ

В водных системах для актинидов характерен ряд степеней окисления от +3 до +6. Степеням окисления +5 и +6 отвечают кинетически и термодинамически стабильные линейные диоксокаатионы. Из-за стерических затруднений координационные числа пяти- и шестивалентных актинидов в водных растворах равны 4 и 6 соответственно. Для An^{3+} и An^{4+} координационные числа могут меняться от 6 до 12.

Торий в растворе исключительно четырехвалентен. Наиболее характерная степень окисления урана — +6. Для нептуния и протактиния наиболее типично пятивалентное состояние, однако в зависимости от условий окружающей среды нептуний может окисляться или восстанавливаться до шести- и четырехвалентного состояний соответственно. Америций и кюрий в условиях окружающей среды проявляют лишь одну степень окисления +3. Наибольшее разнообразие степеней окисления проявляет плутоний: в природных условиях, по-видимому, могут сосуществовать четыре степени окисления от +3 до +6. На рис. 4.7 показаны области устойчивости различных форм плутония. Из-за незначительных содержаний актинидов в окружающей среде реакции диспропорционирования для них нехарактерны. В табл. 4.2 приведены окислительно-восстановительные потенциалы для некоторых актинидов.

В водных растворах актиниды во всех степенях окисления проявляют свойства типичных «жестких» кислот, что определяет электростатическую природу их взаимодействия с анионами и предпочтительное связывание с кислородсодержащими лигандами. В природных водах поведение актинидов определяется реакциями гидролиза и комплексообразования, главным образом с карбонат-ионами.

Степень гидролиза увеличивается по ряду:



Гидролиз четырехвалентных актинидов начинается уже в весьма кислых растворах (при $\text{pH} \sim 1$), а для пятивалентных актинидов он незначителен до $\text{pH} \sim 9$.

Плутоний, сорбированный на поверхности взвешенных частиц, находится в восстановленной форме (+4). В прибрежных донных осадках и в почвах плутоний в основном связан с гуминовыми кислотами, имеющими относительно высокий молекулярный вес (>150 000) и с легкими (<2000) фульвокислотами.

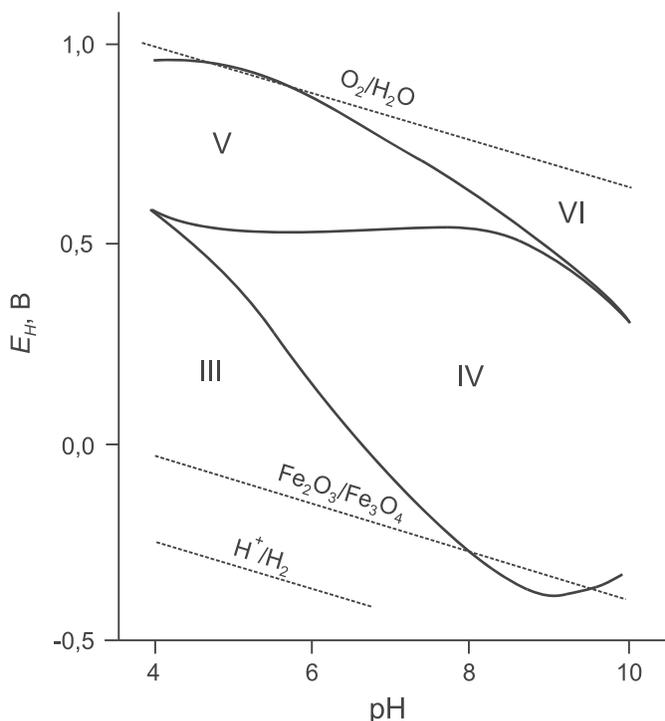


Рис. 4.7. Окислительно-восстановительная диаграмма плутония [19] в растворе, находящемся в равновесии с атмосферой, рассчитанная с учетом реакций гидролиза и образования карбонатных комплексов. Римскими цифрами обозначены степени окисления плутония

Таблица 4.2

Окислительно-восстановительные потенциалы (в В) для некоторых актинидов, вычисленные при pH 8 с использованием констант гидролиза [20]

An(IV) / An(III)	Pu	-0,39
	Np	-1,13
	U	-1,95
An(V)O ₂ ⁺ / An(IV)	Pu	0,70
	Np	0,15
	U	0,08
An(VI)O ₂ ²⁺ / An(V)O ₂ ⁺	Pu	0,60
	Np	0,81
	U	-0,23
An(VI)O ₂ ²⁺ / An(IV)	Pu	0,65
	Np	0,48
	U	-0,07

Большая часть исследований, посвященных формам нахождения актинидов в морской среде, выполнена в Ирландском море, поскольку в этом регионе содержание трансурановых элементов относительно высоко из-за сбросов перерабатывающего предприятия в Селлафилде. Предполагается, что только около 7% сброшенного плутония покинуло Ирландское море. Подавляющая часть плутония находится во взвешенной форме. Коэффициент распределения между водой и взвешенным веществом для плутония в низших степенях окисления на два порядка выше (10^6), чем для степеней окисления +5 и +6 (10^4). В Ирландском море растворенный плутоний в основном (80–90%) существует в степени окисления +5 (т. е. в виде PuO_2^+), тогда как связанный со взвесью находится главным образом в четырехвалентном состоянии [21].

Сотрудники Лаборатории морской среды МАГАТЭ [22] исследовали механизм выведения плутония из водной толщи с помощью автоматических седиментационных ловушек, установленных в Лионском заливе (Средиземное море). Эксперимент продолжался два с половиной месяца, пробы отбирали с двухнедельной периодичностью. Обнаружено, что максимальный вертикальный поток плутония и америция на глубине 200 м совпадает с периодом цветения планктона. В целом поток актинидов определяется потоком взвешенного вещества (рис. 4.8). По оценкам, около половины плутония выводится из водной толщи в виде крупных агрегатов, главным образом фекальных пеллет зоопланктонных организмов.

Время пребывания плутония в водной толще меняется в широких пределах — от десятков дней в прибрежных водах, богатых взвешенным веществом, до десятков лет в открытом океане.

В замкнутых водоемах, а также в прибрежных зонах, богатых взвешенным веществом, может происходить изменение состояния окисления плутония. Восстановление плутония также может происходить под действием сероводорода, что наблюдается, в частности, в Черном море, где сероводород встречается повсеместно на глубине более 100 метров, и в норвежских фьордах. Во время американско-турецкой черноморской экспедиции в июне—июле 1988 г. исследовали вертикальное распределение плутония в различных степенях окисления в юго-западной части Черного моря [23]. Для разделения плутония в высших и низших степенях окисления использовали различия в степени сорбции на трифториде лантана. Плутоний в низших степенях окисления соосаждался с трифторидом лантана, тогда как Pu(V,VI) оставался в растворенной форме. Для контроля химического выхода использовали две изотопные метки, вводимые в различных химических формах: $^{236}\text{Pu(IV)}$ и $^{242}\text{Pu(VI)}$. Обнаружены следующие закономерности.

- В поверхностном слое (5 м) большая часть плутония (>70%) находится в восстановленной форме, хотя по термодинамическим расчетам и по литературным данным в насыщенной кислородом морской воде плутоний устойчив в высших степенях окисления (V, VI). Этот факт авторы объясняют влиянием фитопланктона.

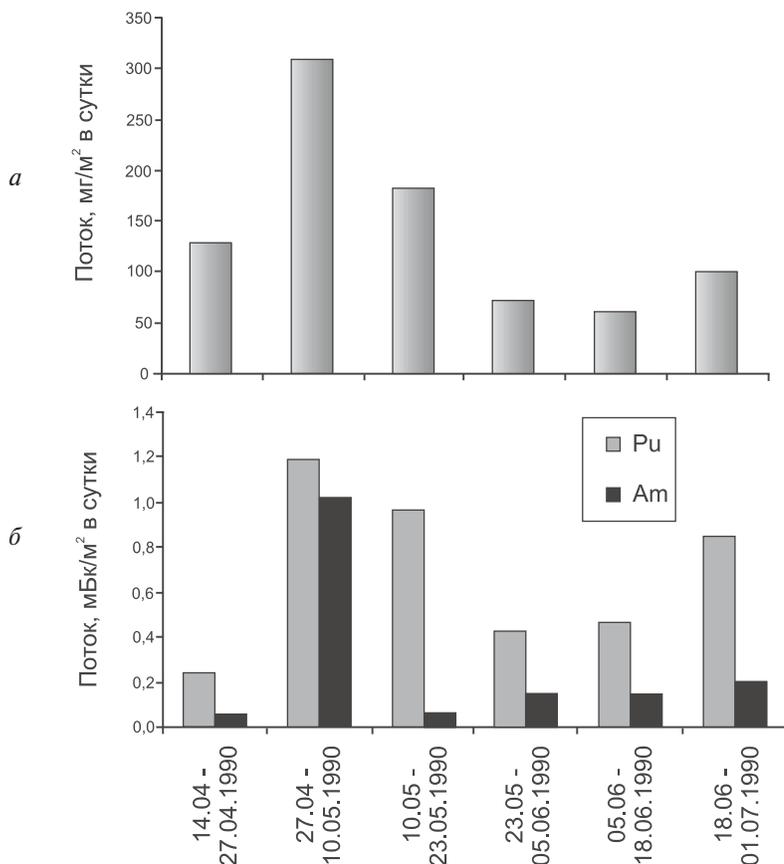


Рис. 4.8. Вертикальный поток взвеси (а) и потоки трансурановых элементов (б) в водах Лионского залива [22]

- В промежуточной зоне (50–90 м), где концентрации и кислорода, и сероводорода находятся на пределе обнаружения, преобладает плутоний в высших степенях окисления.
- С глубиной доля восстановленного плутония растет, и ниже 150 м плутоний в высших степенях окисления не обнаружен.
- Общее количество плутония уменьшается с глубиной.
- В одной из двух точек обнаружен максимум содержания окисленного плутония на глубине 150 метров, который авторы объясняют вертикальным переносом водных масс, поскольку окисление или диспропорционирование плутония в этих условиях невозможно. Таким образом, плутоний в высших степенях окисления может служить индикатором вертикального перемешивания водных масс [23].

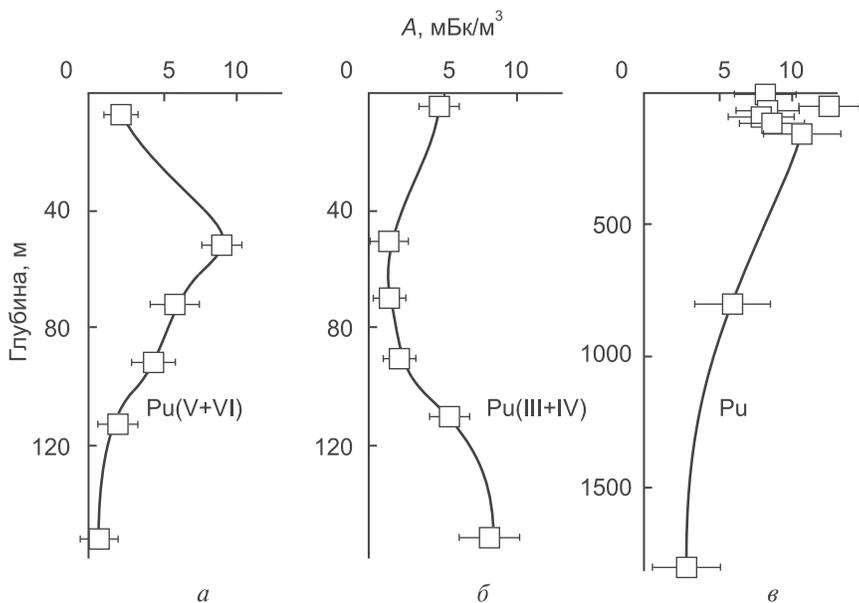


Рис. 4.9. Вертикальное распределение восстановленной (а) и окисленной (б) форм плутония, а также общего его содержания (в) в водах юго-западной части Черного моря [23]

Вертикальное распределение плутония на одной из станций ($41^{\circ} 51'$ с. ш. $30^{\circ} 21'$ в. д., максимальная глубина 1963 м) в юго-западной части Черного моря показано на рис. 4.9.

Развитие в начале 1990-х гг. новых методов пробоотбора, в частности фильтрационных технологий, позволяющих обрабатывать большие объемы проб, предоставило новую информацию о распределении плутония по фракциям. Работа была выполнена на Атлантическом шельфе Северной Америки (залив Мэн). Плутоний был разделен по трем фракциям — взвешенной (>1 мкм), коллоидной (>1 кД) и растворенной. Было обнаружено, что плутоний присутствует в основном в растворенной форме, доля коллоидного плутония относительно невелика (рис. 4.10). Таким образом, плутоний проявляет консервативное поведение в морской воде, что, возможно, обусловлено его окисленным состоянием.

Вертикальное распределение форм плутония в шельфовой зоне характеризуется рядом особенностей. Общее содержание плутония растет с глубиной. Такая закономерность может объясняться смешением менее соленых поверхностных вод с более глубинными слоями, имеющими большую соленость и большее содержание плутония. Это предположение подтверждается корреляцией между содержанием растворенного плутония и соленостью. Коллоидная фракция составляет около 8% в поверхностных водах и менее 1% на глубине 250 м. Интересно, что обнаружена отрицательная корреляция между растворенным органическим углеродом

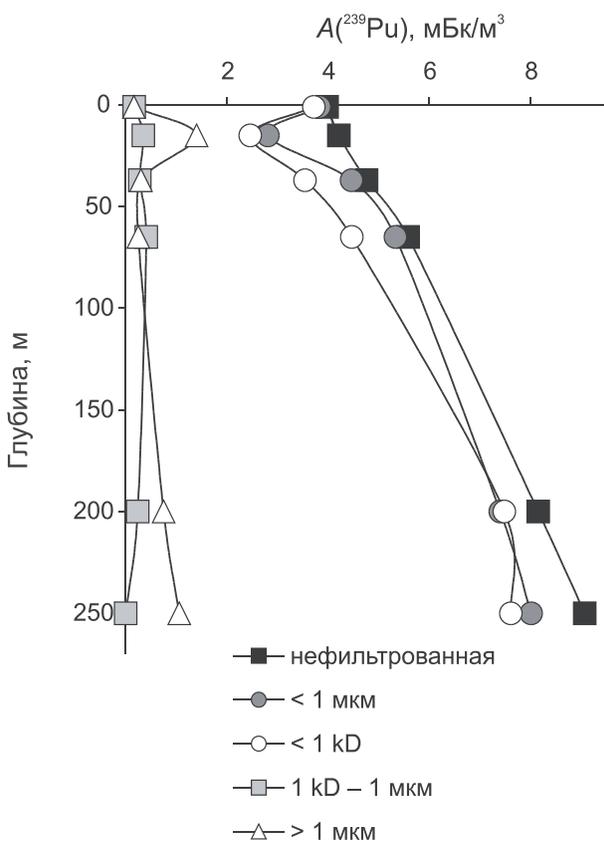


Рис. 4.10. Вертикальный профиль активности плутония и распределение его по фракциям в заливе Мэн [24]. Максимум взвешенного плутония соответствует скачку солёности

и растворенным плутонием в водной толще ($r^2 = 0,94$), что также говорит о том, что при формировании вертикального профиля плутония процессы перемешивания играют большую роль по сравнению с процессами связывания со взвесью.

Имеющиеся в литературе сведения о содержании нептуния, формах его нахождения и закономерностях поведения крайне скудны. Это объясняется сравнительно низкой удельной активностью нептуния в природных объектах и методическими трудностями, возникающими при его определении. Коэффициент распределения нептуния в морской среде между водой и взвешенным веществом составляет 10^3 – 10^4 (Ирландское море). По способности сорбироваться взвесью нептуний занимает промежуточное положение между цезием и плутонием [25]:

$$\text{Cs} < \text{Np} < \text{Pu} \approx \text{Am}$$

Таким образом, искусственная радиоактивность распределена в океане весьма неравномерно. Однако максимумы, наблюдаемые в вертикальных профилях концентраций искусственных радионуклидов в водной толще, по абсолютным величинам невелики по сравнению с уровнями активности естественных радионуклидов. Исключения составляют места, непосредственно примыкающие к полигонам испытаний ядерного оружия или сбросов радиоактивных отходов, где уровни загрязнения, особенно в донных осадках, могут быть значительными.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Santschi P. H., Honeyman B. D.* Radionuclides in aquatic environment. — *Radiat. Phys. Chem.*, 1989, v. 34, p. 213.
2. *Перцов Л. А.* Ионизирующее излучение биосферы. — М.: Атомиздат, 1973. 228 с.
3. *Garner E. L., Murphy T. J., Gremlish J. W. et al.* Absolute isotopic abundance ratios and the atomic weight of a reference sample of potassium. — *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)*, 1975, v. 79A, p. 713.
4. *Понов Н. И., Федоров К. Н., Орлов В. М.* Морская вода. — М.: Наука, 1979. 327 с.
5. *Виноградов А. П.* Введение в геохимию океана. — М.: Наука, 1967. 215 с.
6. *Батраков Г. Ф., Еремеев В. Н., Земляной А.* Радиоактивные изотопы в океанографических исследованиях. — Киев: Наукова думка, 1979. 180 с.
7. *Okubo T.* Radium in oceans and seas. — In: IAEA Tech. Repts. Ser. 1990. P. 429.
8. *Sarin M. M., Krishnaswami S., Tarun K. Dalai, Ramaswami V., Ittekkot V.* Settling fluxes of U- and Th-series nuclides in the Bay of Bengal: results from time-series sediment trap studies. — *Deep-Sea Res. I*, 2000, v. 47, p. 1961.
9. *Громов В. В., Москвин А. И., Сапожников Ю. А.* Техногенная радиоактивность Мирового океана. — М.: Энергоатомиздат, 1985. 272 с.
10. *Kanivets V. V., Voitkevich O. V., Simov V. G., Golubeva Z. A.* The post-Chernobyl budget of ^{137}Cs and ^{90}Sr in the Black Sea. — *J. Environ. Radioact.*, 1999, v. 43, p. 121.
11. *Гедеонов Л. И., Гритченко З. Г., Иванова Л. М., Орлова Т. Е., Тишков В. П., Топорков В. П., Прокopenko В. Ф.* Радионуклиды стронция и цезия в низовье Дуная в 1985–1990. — *Атомная энергия*, 1993, т. 74, № 1, с. 58.
12. *Sansone U., Belli M., Voitkevich O. V., Kanivets V. V.* ^{137}Cs and ^{90}Sr in water and suspended particulate matter of the Dnieper River-Reservoirs System (Ukraine). — *Sci. Total Environ.*, 1996, v. 186, p. 257.
13. *Buesseler K. O., Livingston H. D.* Time-series profiles of ^{134}Cs , ^{137}Cs and ^{90}Sr in the Black Sea. — In: *Sensitivity to Change: Black Sea, Baltic Sea and North Sea/E. Özsoy, A. Mikaelyan* (eds). Kluwer Academic Publishers. Netherlands, 1997. P. 239.
14. *Polikarpov G. G., Kulebakina L. G., Timoshchuk V. I., Stokozov N. A.* ^{90}Sr in Surface Waters of the Dnieper River, the Black Sea and Aegean Sea in 1987 and 1988. — *J. Environ. Radioact.*, 1991, v. 13, p. 25.
15. *Лукшине Б. И., Стыро Б. И., Шпиркаускайте Н. К.* Исследование накопления радионуклидов в поверхностном микрослое Балтийского моря. — *Физика атмосферы*, 1988, № 12, с. 155.
16. *Pattenden N. J., Cambray R. S., Playford K. et al.* Atmospheric measurements on radionuclides previously discharged to sea. — In: IAEA-SM-248/ 138, p. 201.
17. *Holm E., Ballestra S., Aarkrog A., Dohlgard H.* Origin and isotopic ratios of Plutonium in the Barents and Greenland seas. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1986, v. 79, p. 27.
18. *Folsom T. R., Hansen N.* Recent improvements in methods for concentrating and analyzing. — *J. Radiat. Res.*, 1975, v. 16, p. 19.

19. *Choppin G. R., Bond A. H., Hromadka P. P.* Redox speciation of plutonium. — J. Radioanal. Nucl. Chem., 1997, v. 219, p. 203.
20. *Choppin G. R., Wong P. J.* The chemistry of actinide behavior in marine systems. — Aquatic Geochem., 1998, v.4, p. 77.
21. *Mitchel P. I., Baille J. V., Downes A. B., Condren O. M., Leyn Vintry L., Sánchez-Cabeza J. A.* Recent observations on the physico-chemical speciation of Plutonium in the Irish Sea and the Western Mediterranean. — Appl. Radiat. Isot., 1995, v. 46, p. 1175.
22. *Baxter M. S., Fowler S. W., Povinec P. P.* Observations on Plutonium in the Oceans. — Appl. Radiat. Isot., 1995, v. 46, p. 1213.
23. *Sanchez A. L., Gastaud J., Noshkin V., Buesseler K. O.* Plutonium oxidation states in the southwestern Black Sea: evidence regarding the origin of the cold intermediate layer. — Deep-Sea Res., 1991, v. 38, Suppl. Issue N. 2A, p. S845.
24. *Dai M. H., Buesseler K. O., Kelley J. M., Andrews J. E., Pike S., Wacker J. F.* Size-fractionated plutonium isotopes in a coastal environment. — J. Environ. Radioact., 2001, v. 53, p. 9.
25. *Assinder D. J.* A review of the occurrence and behaviour of neptunium in the Irish Sea. — J. Environ. Radioact., 1999, v. 44, p. 335.

5. РАДИОНУКЛИДЫ В ЛИТОСФЕРЕ

В горных породах и грунтах повсеместно присутствуют радионуклиды уранового и ториевого рядов, калий-40 и некоторые другие естественные радионуклиды.

Калий — щелочной металл 1 группы Периодической системы элементов, доля которого в составе земной коры составляет около 2,5 вес. %. Как типичный биогенный элемент он входит в состав всего живого на Земле.

Во внеземном веществе (в железных метеоритах и в космической пыли) в результате реакции скалывания (спалляции) на ядрах железа под действием космического излучения доля ^{40}K может быть на 2–3 порядка выше, чем в земных породах.

Естественный радиоактивный изотоп ^{40}K вносит наибольший вклад в радиоактивность биоты, земной коры и вод океана, а выделяющаяся при распаде ядер ^{40}K энергия играет заметную роль в тепловом балансе Земли. На долю калия приходится 16–18% средней эффективной эквивалентной дозы, получаемой человеком на уровне моря.

При распаде ядер ^{40}K во вмещающих породах и минералах происходит накопление дочернего аргона-40. По соотношению $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ можно судить о возрасте исследуемых пород (калий-аргоновый метод определения возраста пород и минералов, сыгравший важную роль в изучении истории Земли).

В ходе эволюции Земли калий, как и другие естественные радиоактивные элементы, сосредоточился главным образом в земной коре, в основном в кислых породах в составе полевых шпатов и слюд.

Общее содержание калия в осадочном слое земной коры составляет не менее $3,8 \cdot 10^{18}$ т, в том числе около $2 \cdot 10^{10}$ т калия находится в виде солей, накопившихся в определенные эпохи в солеродных эвапоритовых бассейнах. Калийные соли, к которым относятся сильвин (KCl), сильвинит (смесь KCl и галита — NaCl), карналлит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), интенсивно используются для производства калийных удобрений. Содержание калия в этих минералах в пересчете на K_2O составляет 12–30%. Над поверхностью слоев калийных солей мощность дозы может достигать 50 мкР/ч.

Общий запас калийных солей (в пересчете на K_2O) составляет не менее 110 млрд т, в том числе в странах бывшего СССР — 25, в Канаде — 62, в Германии — 10, в США — 12 млрд т соответственно. Наиболее значительное месторождение в России — Соликамское на Урале. Мировое производство калийных удобрений достигает 26,5 млн т/год (в пересчете на

K_2O), в том числе на долю бывшего СССР приходится 6,6 млн т/год. Более 95% добываемого калия идет на производство удобрений, остальное — на производство моющих средств и разных химических реактивов.

Запас калия в культивируемых почвах восполняется (при внесении калийных удобрений до 40–50 кг калия/га), в то время как концентрации калия в почвах колеблются от 1 до 3,6%, составляя в среднем 1,4 вес. %. В богатых микроорганизмами поверхностных слоях почв, являющихся как питательной средой для произрастания флоры, так и средой, где происходит разложение отмирающих организмов, концентрация калия обычно в 2–3 раза выше, чем в нижележащих слоях.

Для вычисления мощности дозы при известной концентрации калия в почве можно воспользоваться соотношением $3,64 \cdot 10^{-3} C$ (рад/сутки) или $1,35 C$ (рад/год), где C — концентрация природной смеси изотопов калия в г/г почвы. Мощность дозы γ -излучения на поверхности горных пород ($h = 0$) составляет 1,6–1,9 мкР/ч (зимой уменьшается из-за ослабления слоем снега).

Содержание калия в магматических породах меняется от 0,03% в ультраосновных породах (дуниты) до 3,34% в кислых породах (граниты, гранофиориты); в осадочных породах от 0,1% (галит, ангидрит, гипс) до 3,2% в сланцах и глинах; в почвах от 0,3% в болотных до 2,3% в серо-бурых.

Геохимия урана и тория изучена достаточно подробно, и вопросы, связанные с поведением урана и тория в земной коре, выходят за рамки данной книги. Ниже рассмотрено поведение главным образом техногенных радионуклидов в почве и перенос их в системе почва — растения, так как именно эта тематика представляет основной интерес ввиду потенциальной опасности техногенных радионуклидов для здоровья человека.

5.1. МИГРАЦИЯ ИСКУССТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВЕ И ПЕРЕНОС ПОЧВА — РАСТЕНИЕ

Скорость миграции радионуклидов в почве и способность усваиваться растениями определяются следующими факторами:

- физико-химической формой радионуклида, путем поступления и вертикальным распределением радионуклида в почве;
- свойствами почвы (минеральным составом, кислотностью, содержанием ионов, вступающих в конкурирующие реакции, ионообменной емкостью, содержанием гуминовых веществ, влажностью);
- особенностями строения и метаболизма растения.

Для количественного описания процесса переноса радионуклидов из почвы в растения используют коэффициент переноса K_D , равный отношению активности радионуклида в растении (Бк/кг сухого веса) и в почве (Бк/кг почвы). Однако выраженный в таких единицах K_D не отражает осо-

бенностей вертикального распределения радионуклида в почве. Дело в том, что различные растения имеют различную глубину корневой системы, поэтому при расчете K_D следует определять активность радионуклида в соответствующем слое почвы. Так, по рекомендациям Международного союза радиозкологов (IUR) используют активность в слое 0–10 см для злаковых культур и 0–20 см для остальных. Если речь идет о поверхностном загрязнении почвы, например при аварийных ситуациях, используют K_D в единицах $\frac{\text{Бк} / \text{кг}}{\text{Бк} / \text{м}^2}$.

Поведение радионуклидов в экосистеме во многом определяется формой их поступления. Так, в результате аварии на Чернобыльской АЭС (ЧАЭС) цезий-137 поступал на поверхность Земли в двух основных формах — конденсированных частиц и частиц ядерного топлива («горячих» частиц). Конденсированные частицы имели малый размер, содержали преимущественно летучие радионуклиды и по своим свойствам напоминали продукты выпадений после атмосферных ядерных взрывов. От 30 до 40% цезия-137, попавшего в атмосферу в результате аварии, поступило в виде топливных частиц. Эти частицы имели больший размер (0,5–150 мкм) и в основном выпадали в пределах тридцатикилометровой зоны, хотя довольно часто обнаруживались на больших расстояниях от источника. Так, топливные частицы размером 0,7–2 мкм, содержащие изотопы урана, плутония, америция и кюрия, обнаруживались в Вильнюсе. В тридцатикилометровой зоне большая часть радиоактивности обусловлена именно «горячими» частицами. Таким образом, исследования «горячих» частиц, возникающих при аварийных выбросах, необходимы для построения долгосрочных прогнозов миграции радионуклидов. «Горячие» частицы размером до 200 мкм обнаруживали в 1989 г. на расстоянии до 5 км к северо-западу от ЧАЭС. В 1986–1990 гг. частицы размером до 100 мкм обнаруживали в пределах тридцатикилометровой зоны. Таким образом, частицы не разрушились в окружающей среде по крайней мере в течение этого периода. Скорость растворения «горячих» частиц зависит от состава частицы, влажности и pH почвы. Янаси с соавторами [1] методом автордиографии детально исследовали «горячие» частицы в 30-километровой зоне спустя 11 лет после аварии. «Горячие» частицы обнаруживали по радиальным кластерам α -треков, хорошо заметным на фоне равномерно распределенных треков, обусловленных α -излучателями, сорбированными на почвенных частицах. Соотношение изотопов урана определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Формы нахождения радионуклидов определяли, используя последовательную экстракцию различных физико-химических форм. «Горячие» частицы разделили на три класса в соответствии с их размером, формой, радиоактивностью и химическим составом.

1. Высокоактивные сферические большие по размерам (>20 мкм) частицы на основе урана и циркония.

2. Высокоактивные сферические частицы диоксида урана меньших размеров (<10 мкм).
3. Частицы конструкционных материалов нерегулярной формы с низкой активностью; их основу составляют Вi, Fe, Ni.

Максимальная α -активность частиц составила 1,8 Бк. Информацию о скорости растворения «горячих» частиц можно получить по отношению активности «горячих» частиц к общей радиоактивности почвы. Эта величина в четырех проанализированных образцах поверхностного слоя почвы (0–1 см) изменялась от 7,5 до 71%. По-видимому, частицы на основе урана и циркония имеют большую устойчивость в окружающей среде по сравнению с частицами на основе диоксида урана. Так, в пробе, отобранной к западу от ЧАЭС, даже через 11 лет 71% общей радиоактивности почвы был обусловлен «горячими» частицами. На долю частиц первого типа приходилось 42%, тогда как на долю частиц второго типа только 2,3%. Вероятно, скорость разрушения «горячих» частиц сильно увеличивается с ростом влажности почвы.

Результаты, полученные методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа и трековым методом, хорошо коррелируют с результатами последовательного выщелачивания (см. ниже в данном разделе). Значительная часть урана и америция в остаточной фракции, растворимой в смеси HF и HNO₃, обусловлена «горячими» частицами первого типа. Существенная доля америция, урана и цезия связана с глинистыми минералами и диоксидом урана. Таким образом, последовательная экстракция является эффективным способом определения физико-химической формы радионуклида в почве. Оба подхода (последовательная экстракция и методы неdestructивного локального анализа) показали значимое различие физико-химических форм радионуклидов в пробах, отобранных к западу и к северу от ЧАЭС. По мере удаления от источника выпадения были обогащены летучими радионуклидами: так, в Мюнхене 1 мая 1986 г. отношение $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ в воздухе составило 110.

В некоторых типах почв неорганическое вещество может составлять более 99%. Минеральный и гранулометрический состав почвы в значительной мере определяет ее сорбционные свойства, а значит, и биодоступность содержащихся в ней радионуклидов. Глинистые почвы обладают существенно большей способностью сорбировать радионуклиды, особенно изотопы цезия и плутония, по сравнению с песчаными почвами. Чем меньше размер частиц почвы, тем выше ее сорбционная емкость. Увеличение кислотности подавляет сорбцию, следовательно, перенос радионуклидов из кислых почв в растения происходит легче, чем из щелочных. Влажность почвы, как правило, способствует поступлению радионуклидов в растения. Конкурирующие ионы также могут влиять на биодоступность радионуклидов. Так, введение калийных удобрений часто подавляет усвоение цезия растениями. Схема процессов, приводящих к переносу радионуклидов в системе почва — растение, показана на рис. 5.1.

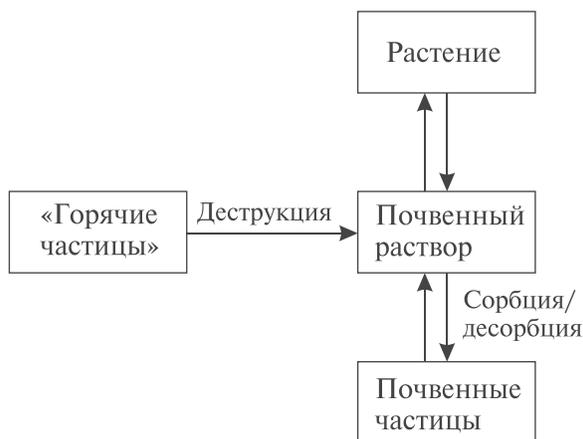


Рис. 5.1. Схема процессов, приводящих к перераспределению радионуклидов в системе почва–растение

Множество работ посвящено определению физико-химических форм радионуклидов в почве и изучению их подвижности. Как правило, исследовали почвы с высоким содержанием радионуклидов, загрязненные в результате аварийных выбросов, в частности после аварии на ЧАЭС. Эксперименты по исследованию подвижности обычно заключаются в последовательном выщелачивании радионуклида из почвы различными растворами. Обзор различных способов последовательного извлечения физико-химических форм радионуклидов проведен авторами работы [2]. Выполненный Луянене с коллегами анализ почв, отобранных в 1994 г. (мелкодисперсная аллювиальная песчаная почва) из зоны ЧАЭС [3], показал, что плутоний и америций в значительной степени связаны с гуминовыми кислотами и их комплексами с Ca, Fe, Al, а также с оксидами железа и алюминия, тогда как цезий связан с минеральной компонентой (рис. 5.2). Даже небольшое содержание иллита в почве приводит к прочному связыванию ^{137}Cs . Содержание стронция-90 в верхних горизонтах было ниже, чем можно было ожидать, исходя из соотношений активностей радионуклидов на момент аварии. Это объясняется тем, что стронций-90 обладает высокой подвижностью и быстро проникает вглубь почвы. Показано, что распределение радионуклидов по фракциям практически не меняется с глубиной. Для цезия и актинидов характерны крайне низкие скорости вертикальной миграции, практически весь запас радионуклидов был сосредоточен в верхних трех сантиметрах почвы.

Гуминовые вещества несколько повышают подвижность цезия, поскольку сорбируются на глинистых минералах. Так, в почвах, содержащих более 90% органического вещества, обменная фракция цезия может превышать 80% [4]. Модельные эксперименты показали [5], что прибавление гуминовых веществ к глинистым минералам существенно понижало K_D

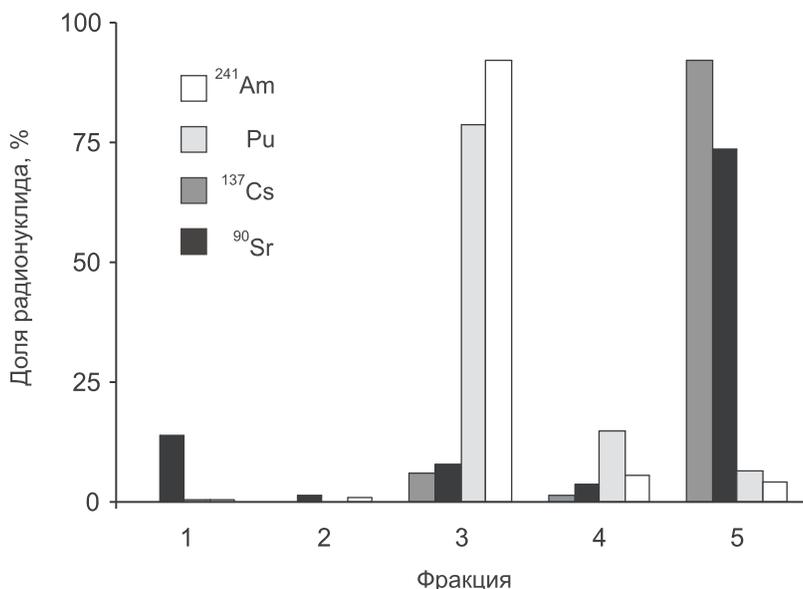


Рис. 5.2. Распределение радионуклидов по фракциям в почве, отобранной в районе ЧАЭС в 1994 г. [3]. Фракция 1 — обработка 0,05 М CaCl_2 (обменная фракция), 2 — обработка 0,5 М CH_3COOH (специфически сорбированная фракция), 3 — обработка 0,1 М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (фракция, связанная с органическим веществом), 4 — обработка 0,175 М $(\text{CO}_2\text{NH}_4)_2 / 0,1$ М HCOOH (оксидная фракция), 5 — обработка HF/HNO_3 (остаточная фракция)

цезия в системе почвенный раствор—почва. При постепенном удалении органического вещества из почвы K_D , напротив, увеличивался.

Поведение америция в значительной степени определяется природой органического вещества почвы. Предполагается, что он связывается с гуминовыми и фульвокислотами, имеющими относительно небольшой (< 100 000) молекулярный вес. Дополнительным фактором, уменьшающим подвижность плутония, по-видимому, служит восстановление его органическим веществом до низших степеней окисления, менее склонных к миграции. Данные об остаточной (прочно удерживаемой) доле актинидов противоречивы, что может быть обусловлено различиями в минеральном составе исследованных почв.

Анализ многочисленных данных по коэффициентам переноса радионуклидов из почвы во фрукты представлен в обзоре Карини [6]. Коэффициенты переноса (рассчитанные из общего веса фруктов) меняются в весьма широких пределах. Так, для ^{137}Cs диапазон изменений составляет пять порядков величины (от 10^{-4} до 10), для ^{90}Sr — два порядка (от 10^{-3} до 10^{-1}).

Подвижность радионуклида в растении определяется особенностями метаболизма. Скорость переноса калия через клеточные мембраны корневой системы выше, чем цезия. Тем не менее цезий имеет относительно

высокую подвижность в растениях. Как показали исследования сосен, срубленных в 1997 г. в Брянской области [7], в годичных кольцах не обнаруживалось максимума цезия, соответствующего 1986 г. Цезий-137 был распределен относительно равномерно в толще древесины вплоть до колец, соответствующих 1955 г. Наибольшее содержание цезия-137 было найдено в растущих частях деревьев (иголках).

Таким образом, к настоящему времени накоплен весьма обширный фактический материал, касающийся поведения радионуклидов в различных экосистемах. В немалой степени этому способствовали аварийные ситуации, особенно авария на ЧАЭС. Тем не менее, прогноз коэффициентов распределения в системе почва—почвенный раствор и коэффициентов переноса почва—растение представляет собой не решенную по сей день задачу. Причина проблем заключается в сложности учета всего многообразия факторов, влияющих на систему.

5.2. РОЛЬ ГУМИНОВЫХ И ФУЛЬВОКИСЛОТ В МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ

Одним из основных факторов, определяющих поведение радионуклидов в окружающей среде, является наличие органических веществ в почвах, природных водах, донных отложениях. Содержание растворенного органического углерода (РОУ) в морской воде изменяется от 0,5 до 1,2 мг/л и может быть существенно большим для поверхностных вод. Для пресных вод континентов концентрация РОУ меняется в широком диапазоне: от 0,1 мг/л до 50 мг/л для болотной воды.

Органические вещества, присутствующие в почвах, донных осадках, природных водах и т. д., подразделяют на гумусовые (ГВ) и негумусовые.

К негумусовым веществам относят жирные кислоты, аминокислоты, углеводы, липиды, протеины и некоторые низкомолекулярные соединения. В подземных водах с высоким содержанием солей можно ожидать значительные концентрации монокарбоновых кислот, среди которых преобладает уксусная [8]. Концентрация жирных кислот не превышает 0,5 мг/л для речных и 2,0 мг/л для озерных вод [9]. Основным источником аминокислот, липидов, протеинов и углеводов в окружающей среде является биологическая деградация животных и растений.

В состав ГВ входит 60–70% от всего органического углерода почв. Их классифицируют на гумин (нерастворим при любых значениях рН), гуминовые кислоты (ГК) (нерастворимы при рН < 3,0) и фульвокислоты (ФК) (растворимы во всем диапазоне рН). Вероятно, гумин является наиболее высокомолекулярной фракцией ГВ и нерастворим из-за того, что прочно сорбирован на минеральных частицах.

5.2.1. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И ФУЛЬВОКИСЛОТ

Гуминовые кислоты и фульвокислоты являются природными окрашенными соединениями с непостоянной структурой. Они содержат значитель-

ный набор функциональных групп, определяющих комплексообразование с металлами и радионуклидами в растворе. На рис. 5.3 приведены гипотетические химические формулы ГК и ФК.

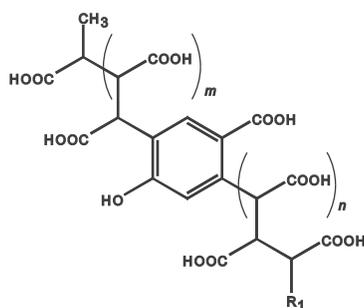
Существует несколько гипотез, объясняющих происхождение гумусовых веществ [9]. Однако во всех гипотезах сохраняется последовательность трансформации ГВ в природе: сначала образуются высокомолекулярные ГВ, которые окисляются в низкомолекулярные аналоги, причем ГК постепенно переходят в ФК.

Основу элементного состава ГВ составляет углерод (40–60%), кислород (30–50%), азот (1–3%) и сера (0,1–2%) (см. табл. 5.1). Молекулярную основу ГК и ФК составляют алифатические и ароматические фрагменты, ассоциированные с карбонильными, гидроксильными, фенольными, карбоксильными, аминными, амидными и другими функциональными группами (см. табл. 5.2). Относительное содержание кислорода и, соответственно, кислородсодержащих функциональных групп в ФК выше, а углерода и азота — ниже по сравнению с ГК.

Таблица 5.1

Элементный состав (в %) ГК, ФК и гумина [9]

Вещество	С	Н	Н	О
ФК водного происхождения	46,2	5,9	2,6	45,3
ГК из озерного донного отложения	53,7	5,8	5,4	35,1
Почвенный гумин	56,7	6,1	5,1	32,1



a

Рис. 5.3. Гипотетические структурные формулы фульвокислот (a) [10] и гуминовых кислот (б) [11]. См. с. 85

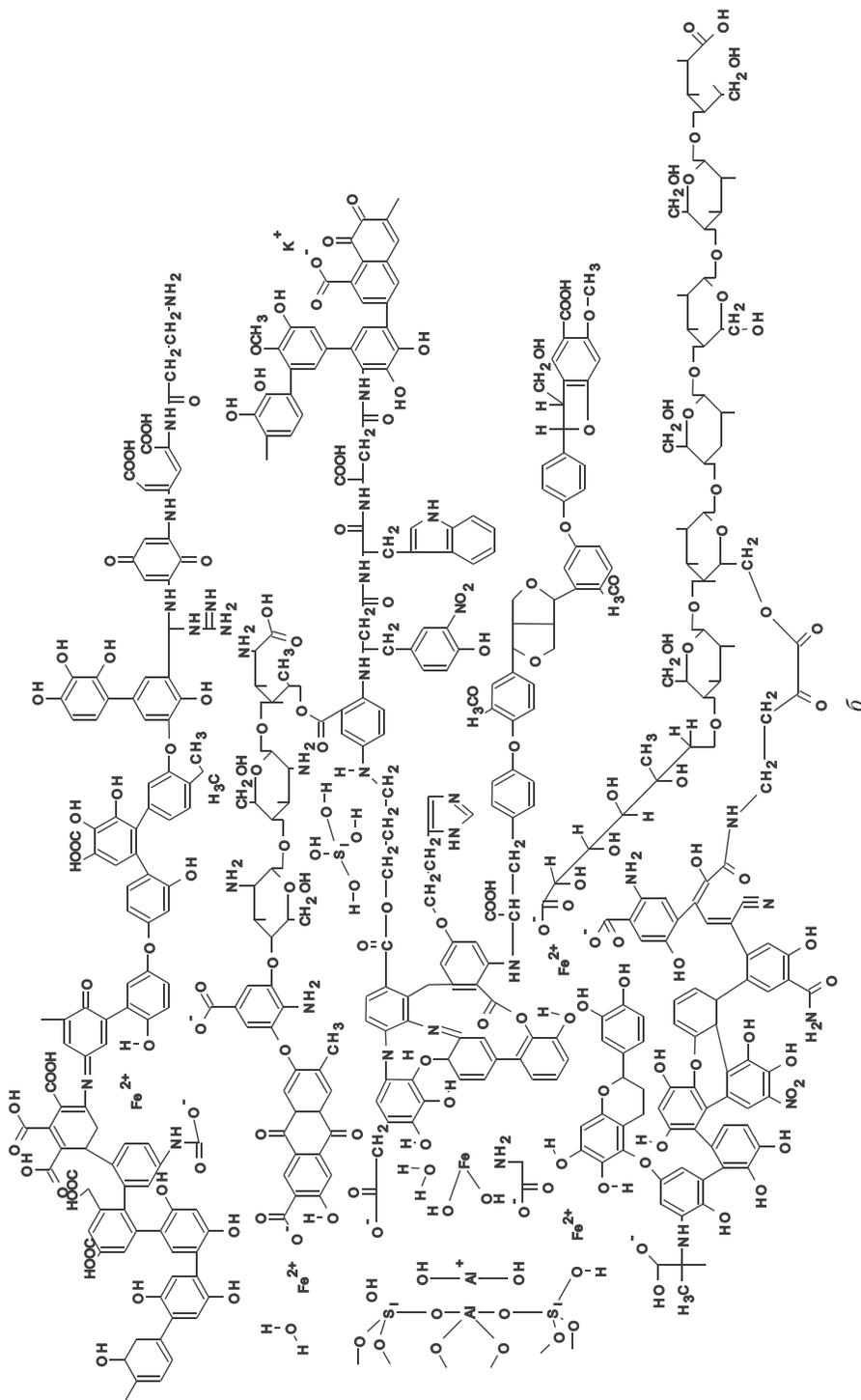


Рис. 5.3. (продолжение)

Таблица 5.2

**Содержание (в %) кислородсодержащих функциональных групп
в составе молекул ГК и ФК [9]**

Вещество	$-\text{CO}_2\text{H}$	$-\text{OH}$ (фенольная)	$-\text{OH}$ (спиртовая)	$-\text{C}=\text{O}$	$-\text{OCH}_3$	Другие группы
ГК	34–50	7–14	1–8	15–30	2–4	5–29
ФК	57–75	1–10	9–20	11–17	3–5	0–10

Структура ФК более алифатична и менее ароматична по сравнению с ГК, а молекулярные массы первых (300–2000 а. е. м.) меньше по сравнению с молекулярными массами ГК (1000–10 000 а. е. м. для ГК водного происхождения и 5000–100 000 а. е. м. для почвенной ГК). Соотношение различных функциональных групп и элементов в молекулах ГВ, а также распределение по молекулярным массам зависит от того, из какого препарата (тип почвы или природной воды, климатический пояс и т. п.) и каким химическим способом они выделены.

Молекулы ГК и ФК преимущественно гидрофильны, однако из-за присутствия гидрофобных ароматических и алифатических фрагментов и функциональных групп типа эфиров жирных кислот они проявляют свойства поверхностно-активных веществ, т. е. ГВ способны концентрироваться на границах раздела фаз.

Гуминовые вещества обладают восстановительными свойствами, которые определяются наличием в их составе хиноновых групп. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы ГВ составляют 0,5–0,7 В [12]. Кроме того, ГВ подвержены фотолизу с образованием пероксида водорода. Возможность восстановления ионов актинидов из высших (V и

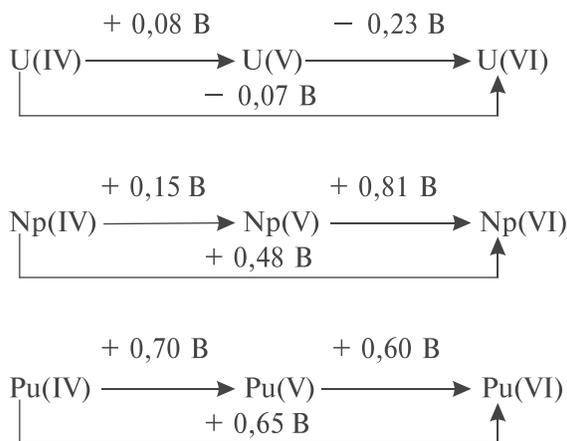


Рис. 5.4. Окислительно-восстановительные потенциалы для урана, нептуния и плутония при pH 8, вычисленные с учетом гидролиза [13]

VI) степеней окисления в четырехвалентное состояние может быть оценена из значений соответствующих окислительно-восстановительных потенциалов (см. рис. 5.4.).

Из приведенных данных следует, что ГВ не способны восстанавливать U(VI), однако Np(VI) и Pu(VI) могут быть восстановлены до Np(V), Np(IV) и Pu(V), Pu(IV) соответственно. Экспериментальные результаты свидетельствуют о восстановлении Pu(V) до Pu(IV) [14], тогда как для Np(V) данные противоречивы и, по-видимому, зависят от свойств препаратов [12, 15].

5.2.2. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Поскольку гуминовые кислоты и фульвокислоты содержат как «мягкие» донорные атомы (например, сера из серосодержащих функциональных групп), так и «жесткие» (прежде всего атомы кислорода карбоксильных групп), они образуют комплексные соединения с металлами различной «жесткости».

Ионы актинидов во всех степенях окисления представляют собой жесткие кислоты, что определяет их предпочтительное связывание с кислородсодержащими функциональными группами. Для определения констант устойчивости гуматов и фульватов радионуклидов используют различные экспериментальные методы, включающие как разделение свободного и связанного в комплекс металла (например, ультрафильтрация, форетические методы, жидкостная экстракция, ионный обмен), так и спектральные методы (например, спектрофотометрия в УФ, видимой и ближней ИК-областях, лазерная флуоресценция с разрешением во времени). Однако определение констант устойчивости гуматов и фульватов металлов представляет экспериментальные трудности, связанные со способностью ГК и ФК концентрироваться на границе раздела фаз, в том числе сорбироваться на стенках сосудов, электродах и ионообменных смолах. Из-за непостоянства структуры и свойств ГК и ФК значения констант устойчивости их комплексов также отличаются для разных препаратов.

Комплексообразование металлов с ГВ может быть описано или как взаимодействие с конкретными функциональными донорными группами, или со всей макромолекулой в целом. Существует несколько моделей описания комплексообразования металлов с ГВ, в которых различным образом выражается концентрация свободных центров в молекуле полиэлектролита. В модели «нейтрализации заряда» [16] концентрация свободных центров выражается через общую емкость, которую определяют экспериментально, а число реакционных центров, занимаемых ионом металла, эквивалентно его заряду. Рассчитанная таким образом константа устойчивости не зависит от pH, в отличие от константы устойчивости, рассчитанной в рамках «полиэлектролитной» модели [17, 18], в которой предполагается образование хелатных структур с участием большего числа функциональных групп, чем формальный заряд металла. Концентрацию

доступных центров связывания в последнем случае определяют методом потенциометрического титрования, выражая концентрацию свободной ГК в экв/г. Чаще всего эту модель используют при следовых концентрациях металла, существенно меньших полной емкости ГК.

Константы устойчивости гуматов некоторых актинидов, рассчитанные по полиэлектролитной модели, приведены в табл. 5.3.

Для ионов актинидов, у которых константы устойчивости гуматов относительно велики, связывание в комплексы с ГК является основной реакцией при нейтральных рН. На рис. 5.5 приведена доля тория, связанного в гуматный комплекс при различных содержаниях ГК.

Связывание металлов в гуматные комплексы определяет их миграционное поведение в окружающей среде. Так, сотрудниками лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН для проб донных осадков, отобранных в резервуаре В-10 на территории ПО «Маяк», установлена корреляция между содержанием ^{239}Pu и ^{241}Am и общим органическим углеродом [22] (см. рис. 5.6). Данные по вертикальным профилям концентрации ^{239}Pu в почвах из Хиросимы также указывают на важную роль ГВ в его миграции в окружающей среде. Наблюдается частичное проникновение ^{239}Pu на глубину до 2 м [23].

Гуминовые кислоты способны покрывать поверхность минеральных частиц, блокируя тем самым их сорбционные центры. В зависимости от химических свойств радионуклидов образование подобных псевдоколлоидных систем способно как уменьшать, так и увеличивать подвижность радионуклидов в окружающей среде. Так, подвижность ^{137}Cs , обладающего, с одной стороны, высокой склонностью к сорбции на глинах, а с другой стороны, низкими константами устойчивости гуматов, коррелирует с содержанием ГК (рис. 5.7). Для ^{90}Sr подобная корреляционная зависимость отсутствует, тогда как подвижность ^{239}Pu (для которого предпочтительнее связывание в гуматный комплекс, чем сорбция на глине) уменьшается при увеличении содержания ГК [24] (см. рис. 5.7).

Таблица 5.3

Константы устойчивости гуматов некоторых актинидов [19]*

Ион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	Условия проведения эксперимента
UO_2^{2+}	6,7	11,5	$I = 0,1$ моль/кг, 25°C , $\alpha = 0,5$
Th^{4+}	$11,8 \pm 0,1$	$17,3 \pm 0,2$	
Pu^{4+}	9,6	18,3	
Am^{3+}	$8,9 \pm 0,2$	$12,9 \pm 0,2$	
NpO_2^+	$2,34 \pm 0,01$		$I = 0,1$ моль/кг, 25°C , $\alpha = 0,94$

* β_1, β_2 — ступенчатые константы устойчивости комплексов, α — степень депротонирования, I — ионная сила.

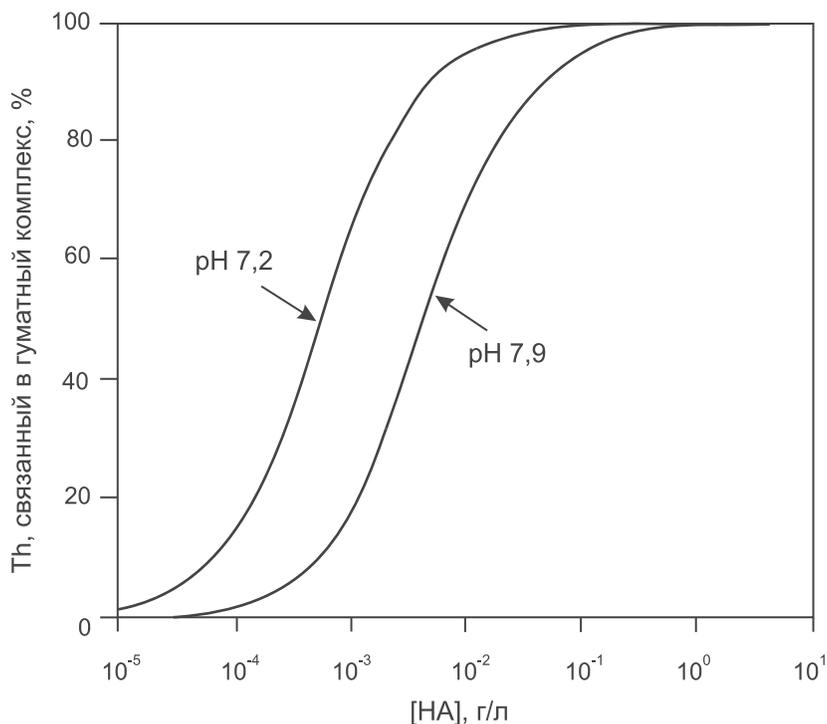


Рис. 5.5. Зависимость доли тория, связанного в гуматный комплекс, от концентрации ГК в растворе [20,21]

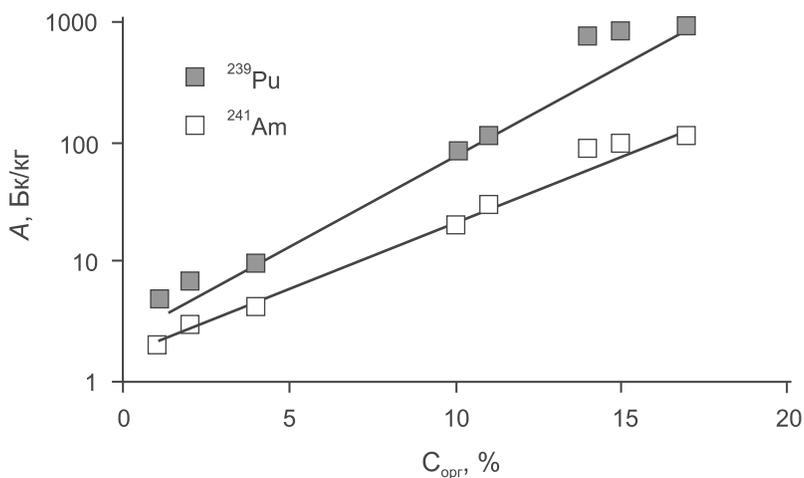


Рис. 5.6. Корреляция между содержанием ²³⁹Pu, ²⁴¹Am и органического углерода в донных осадках резервуара В-10 (ПО «Маяк») [22]

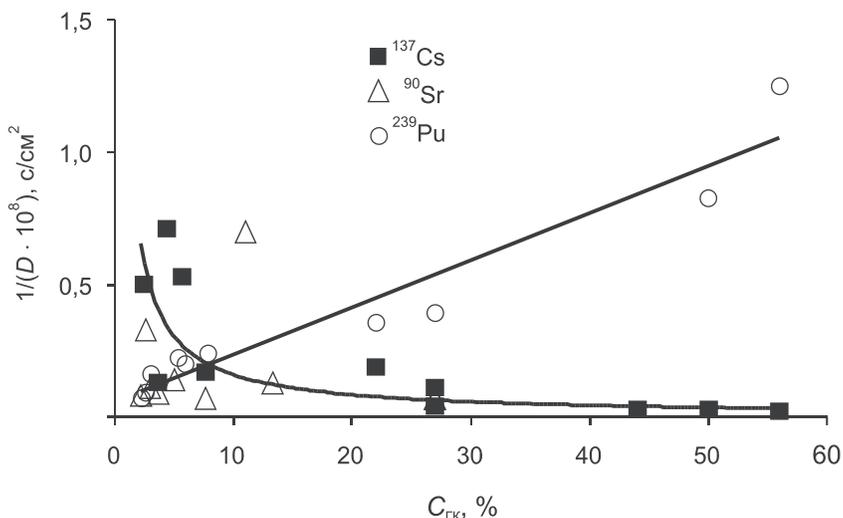


Рис. 5.7. Зависимость диффузной проницаемости почвы по отношению к разным радионуклидам от содержания ГК [24] (D — коэффициент диффузии)

ЛИТЕРАТУРА

1. Yanase N., Isobe H., Sato T., Sanada Y., Matsunaga T., Amano H. Characterization of hot particles in surface soil around the Chernobyl NPP. — J. Radioanal. Nucl. Chem., 2002, v. 252, p. 233.
2. Gleyzes C., Tellier S., Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. — Trends Anal. Chem., 2002, v. 21, p. 451.
3. Lujanienė G., Plukis A., Kimtyš E., Remeikis V., Jančėnaitė D., Ogorodnikov B. I. Study of ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu and ^{241}Am behavior in the Chernobyl soil. — J. Radioanal. Nucl. Chem., 2002, v. 251, p. 59.
4. Rigol A., Vidal M., Rauret G. An overview of the effect of organic matter on soil – radiocaesium interaction: implications in root uptake. — J. Environ. Radioact., 2002, v. 58, p. 191.
5. Staunton S., Dumat C., Zsolnay A. Possible role of organic matter in radiocaesium adsorption in soils. — J. Environ. Radioact., 2002, v. 58, p. 163.
6. Carini F. Radionuclide transfer from soil to fruit. — J. Environ. Radioact., 2001, v. 52, p. 237.
7. Fogh C. L., Andersson K. G. Dynamic behaviour of ^{137}Cs contamination in trees of the Briansk region, Russia. — Sci. Total Environ., 2001, v. 269, p. 105.
8. Schnitzer M., Khan S. U. Soil Organic Matter. Elsevier, Amsterdam, 1978. P. 1.
9. Schnitzer M., Khan S. U. Humic Substances in the Environment. Marcel Dekker, New York, 1972.
10. Planque G., Amekraz B., Moulin V., Toulhoat P., Moulin C. Molecular structure of fulvic acids by Electrospray with Quadrupole/Time-of-Flight Mass Spectrometry. — Rapid Commun. Mass Spectrom., 2001, v. 15, p. 827.
11. Kleinhempel D. Albrecht-Traer-Archiv. 1970, Bd. 14, H. 1, S. 3.
12. Choppin G. R. Characterization of redox properties of humic materials. — In: Binding models concerning natural organic substances in performance assessment. Proceedings of NEA Workshop, Bad Zurzach, Switzerland, 1994.
13. Choppin G. R. F-elements and environmental behavior. — Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 1991, v. 28, p. 319.

14. *Andre C., Choppin G. R.* Reduction of Pu(V) by humic acids. — *Radiochim. Acta*, 2000, v. 88, p. 613.
15. *Artinger R., Marquardt C. M., Kim J. I., Seibert A., Trautmann N., Kratz J. V.* Humic colloid-borne Np migration: influence of the oxidation state. — *Radiochim. Acta*, 2000, v. 88, p. 609.
16. *Kim J. I., Czerwinski K.* Complexation of metal ions with humic acid: metal ion neutralization model. — *Radiochim. Acta*, 1996, v. 73, p. 5.
17. *Torres R. A., Choppin G. R.* — *Radiochim. Acta*, 1984, v. 35, p. 143.
18. *Choppin G. R., Labonne-Wall N.* Comparison of two models for metal-humic interactions. — *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1997, v. 221, p. 67.
19. *Choppin G. R.* Role of humics in actinide behavior in ecosystems. In: *Chemical Separation Technologies and Related Methods on Nuclear Waste Management/Choppin G. R., Khankasayev M. Kh.* (eds). Kluwer Academic Publishers, 1999. P. 247.
20. *Reiller P., Moulin V., Casanova F., Dautel C.* On the study of Th(IV) – humic acids interactions by competition towards sorption onto silica and determination of global interaction constants. — *Radiochim. Acta*, 2003, v. 91, p. 513.
21. *Choppin G. R., Allard B.* Complexes of actinides with naturally occurring organic compounds. — In: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides/Freeman A. J., Keller C.* (eds). Elsevier, Amsterdam, 1985. Chap. 11.
22. *Новиков А. П., Павлоцкая Ф. И., Горяченкова Т. А. и др.* Радиохимия. — 1998, т. 40, с. 453.
23. *Mahara Y., Kudo A.* Plutonium released by the Nagasaki A-bomb: mobility in the environment. — *Appl. Radiat. Isot.*, 1995, v. 46, p. 1191.
24. *Myasoedov B. F., Novikov A. P.* Main sources of radioactive contamination in Russia and methods for their determination and speciation. — *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 1997, v. 229, p. 33.

6. ПРИРОДНАЯ И ТЕХНОГЕННАЯ РАДИОАКТИВНОСТЬ В ГОРОДСКОЙ СРЕДЕ

Большая часть населения развитых стран проживает в городах и проводит значительную часть своей жизни в жилых и производственных помещениях. Особенности поведения и путей распространения загрязняющих веществ, в том числе и искусственных радионуклидов, в больших и малых городах играют важную роль в формировании условий жизни человечества. О возрастающем интересе к подобным исследованиям свидетельствует рост числа конференций различного уровня, посвященных исследованию городских экосистем (см., например, [1,2]).

6.1. ОСОБЕННОСТИ ГОРОДСКОГО ЛАНДШАФТА

Городские массивы простираются, как правило, на многие километры и весьма неоднородны по характеру застройки, по соотношению так называемых проницаемых и непроницаемых поверхностей, по интенсивности дорожного движения и другим признакам.

Многие производственные сооружения в крупных городах и их пригородах являются источниками выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в виде аэрозолей и сбросов со сточными водами и т. п. Аэрозольные выбросы повышают концентрацию центров кристаллизации воды в атмосфере, способствуя тем самым увеличению количества атмосферных осадков, несущих загрязняющие вещества, и частоты грозových ливней [3]. Однако увеличение атмосферных осадков наблюдается только в городах с населением свыше 1 млн человек, т. е. для большинства городов этот эффект, очевидно, незначителен.

На уровне земли загрязняющие вещества неэффективно вымываются дождевыми осадками, и только когда выбрасываемые городом вещества достигают уровня облаков на некотором расстоянии от города по ветру, они действительно могут эффективно вымываться. И наоборот, загрязняющие вещества, образующиеся достаточно далеко от наветренных районов города, подвергаются эффективному внутриоблачному вымыванию над городскими комплексами [3]. Грозových ливни, несмотря на их малую продолжительность, вымывают загрязняющие вещества из больших объемов воздуха, и таким образом могут создавать локальные зоны высокой интенсивности выпадений.

В обычных условиях радиоактивные вещества не относятся к особо опасным загрязнителям городской среды, таким как диоксид серы, озон, оксиды азота, диоксид углерода, ртуть, свинец, монооксид углерода, асбест, пестициды, полициклические ароматические углеводороды, фреоны и др. [4]. Однако авария на Чернобыльской АЭС явилась серьезным стимулом исследований по радиоактивности городской среды.

6.2. ПРИРОДНЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ В ГОРОДСКОЙ СРЕДЕ

Определяющий вклад в радиоактивность городской среды, как и окружающей среды вообще, вносят повсеместно распространенные естественные радионуклиды уранового и ториевого рядов и калий-40. Наибольшую роль в дозовой нагрузке, получаемой населением, играет радон-222, образующийся в почвах и строительных материалах в результате радиоактивного распада радия-226, члена радиоактивного семейства урана-238. Благородный газ радон через трещины и поры грунта, асфальтовых покрытий, строительных материалов поступает в приповерхностный слой атмосферы, где он рассеивается главным образом по механизму турбулентной диффузии. Период полураспада радона составляет 3,8 сут, и одновременно с ним в воздухе находятся и продукты его распада (см. гл. 3).

Атмосферные концентрации радона и короткоживущих продуктов его распада, ассоциированных с частицами атмосферных аэрозолей, зависят от скорости эмиссии радона, периодов полураспада КППР и скорости оседания аэрозольных частиц, а также от разбавления в атмосфере. Граница перемешиваемого слоя атмосферы не определяется прямыми стандартными методами, но может быть оценена путем наблюдений за выпускаемым на уровне земли радоном и КППР, скорость поступления которых может быть принята постоянной в соответствующих масштабах пространства и времени.

Скорость эмиссии радона меняется в зависимости от состава почвы, содержания влаги, пористости и проницаемости, но ее колебания можно считать незначительными в масштабе нескольких дней на расстояниях в несколько километров. Таким образом, концентрации радона зависят главным образом от коэффициента разбавления, и КППР могут служить хорошими природными трассерами процессов перемешивания в нижних слоях атмосферы. В частности, в случае адвективного или конвективного перемешивания атмосферы концентрация радона в воздухе не может возрастать, в то время как в случае стабильности радон аккумулируется в нижних слоях атмосферы, и его концентрация повышается.

Перрино и соавторы [5] провели систематические определения концентраций КППР, а также монооксида углерода и бензола в качестве индикаторов интенсивности уличного движения в городской среде (г. Рим). Было показано, что временные изменения природной радиоактивности, а также концентраций монооксида углерода и бензола тесно связаны и подтверждают влияние метеорологических факторов на поведение загрязнителей.

Мониторингом потоков уличного движения в Риме было установлено [5], что в течение всего года интенсивность уличного движения повышается между 7 и 8 часами утра, остается высокой в течение всего дня и снижается между 8 и 10 часами вечера.

Сезонные и суточные изменения природной радиоактивности показывают, что летом нижняя атмосфера всегда хорошо перемешивается, когда транспортный поток возрастает, а стабильность наблюдается в ночное время, когда уличное движение снижается (рис. 6.1). В зимний период, наоборот, утреннее повышение уличного движения соответствует еще не сформировавшемуся слою перемешивания, а стабильность наблюдается вечером, когда интенсивность движения еще велика. В этих условиях обычная кривая концентраций первичных инертных поллютантов показывает первый пик утром, когда выхлопные газы городского автомобильного движения аккумулируются в стабильном слое, снижаясь в течение теплых часов, когда выхлопные газы разбавляются, и второй более сильный пик вечером, когда поток выхлопных газов опять накладывается на атмосферную стабильность (рис. 6.1). Атмосферное перемешивание сильно зависит от продолжительности дня и силы солнечного света (конвективное перемешивание).

По результатам наблюдений [5] для облегчения восприятия и интерпретации информации был введен термин «индекс атмосферной стабильности» (ИАС). ИАС позволяет охарактеризовать каждый день наблюдений с точки зрения метеорологической предрасположенности к тому или иному поведению первичных поллютантов и различать два показателя, определяющих атмосферную концентрацию первичного инертного поллютанта, — коэффициенты эмиссии и разбавления.

ИАС состоит из двух слагаемых: утреннего индекса, относящегося к интервалу с 6 часов утра до 6 часов вечера, и вечернего индекса, относящегося к интервалу с 6 часов вечера до 6 часов утра следующего дня. Расчет обоих слагаемых был выполнен на основе многократного регрессионного анализа значений природной активности, концентрации бензола и других зависящих от времени величин на фоновой городской станции. Например, вечерний индекс для зимнего периода был рассчитан из значений уровней радиоактивности в 2-часовой период, начинающийся с 18 часов, и двух производных по времени (периоды с 18 до 20 и с 20 до 22 часов). Временные производные природной активности в два последовательных периода могут быть использованы, в частности, для описания процессов перемешивания в нижнем граничном слое. Высокое и положительное значение временной производной показывает быструю стабилизацию атмосферы, в то время как отрицательная производная показывает повышение высоты слоя перемешивания. Наиболее значительные временные производные для вечернего индекса обнаружены между 18 и 20 и между 20 и 22 часами для зимнего периода, между 20 и 22 и между 22 и 24 часами для летнего периода. Для утреннего индекса наиболее значительными параметрами являются производные, рассчитанные между 6 и 8 и между

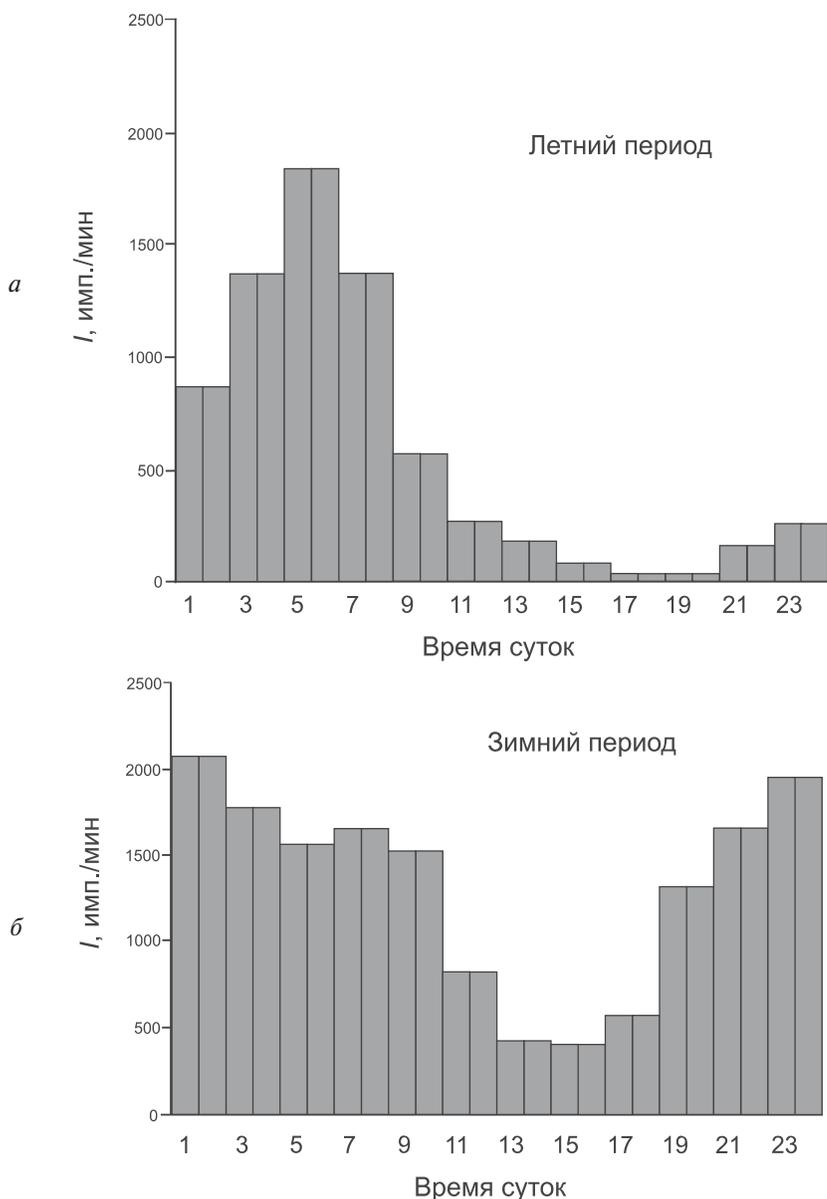


Рис. 6.1. Типичный суточный ход уровня атмосферной радиоактивности в летний (а) и в зимний (б) периоды [5]

8 и 10 часами для зимнего периода, между 8 и 10 и между 10 и 12 часами для летнего периода.

Слагаемые, выраженные как относительные единицы, были нормализованы для сезонных средних значений концентрации бензола, получен-

ных на городской фоновой станции. Линейной комбинацией двух параметров, составляющих ИАС, был получен комбинированный индекс (КИАС), позволяющий более легко классифицировать дни по атмосферному перемешиванию.

Данные показывают, что перемешивание нижнего слоя атмосферы, хорошо описываемое с помощью КИАС, в первую очередь относится к определению средней концентрации инертных первичных поллютантов в городской среде.

Концентрация короткоживущего изотопа радона ^{220}Rn ($T_{1/2} = 54,5$ с), члена радиоактивного семейства тория-232, в городской среде существенно ниже (разница до двух порядков) концентрации радона-222. Суточный ход концентрации радона-220 и такого сравнительно долгоживущего продукта его распада, как ^{212}Pb ($T_{1/2} = 10,64$ ч), подобен суточному ходу концентрации радона-222. Однако концентрации ^{220}Rn и ^{212}Pb в городской среде характеризуются существенно большей изменчивостью под действием таких метеорологических факторов, как атмосферные осадки, ветер и т. д., чем концентрация ^{222}Rn [6]. Причина в том, что более долгоживущий радон-222 имеет бóльшую вероятность выйти из пор и трещин грунта, дорожных покрытий и строительных материалов, чем короткоживущий радон-220, успевающий в большей степени распасться, еще не выйдя на поверхность. Любое внешнее воздействие (роса, дождь) существенно изменяет вероятность его эмиссии. За время своего пребывания в воздухе радон-222 успевает распространиться на сравнительно большие расстояния от источника его поступления в воздух. Радон-220 (исторически называвшийся тороном) успевает преодолеть значительно меньшие расстояния.

В местностях с аномально высокими концентрациями природных радионуклидов уранового и ториевого рядов, где концентрации радона-222 и радона-220 особенно велики, расположено не слишком много больших городов. Однако город Гуарапары (штат Эшпирито Шанто, Бразилия) находится в местности, богатой монацитовым песком с высоким содержанием тория и урана. Исследования уровня естественной γ -радиоактивности в этом городе проводятся с 1960-х гг. За это время облик бывшего маленького городка на Атлантическом побережье сильно изменился. В конце 1950-х гг. его население составляло немного более 12 000 человек, занималось оно в основном рыболовством и добычей полезных ископаемых. Основным видом дорожных покрытий был утрамбованный грунт. В настоящее время в Гуарапары постоянно проживают более 73 000 человек, и, так как основным источником благосостояния горожан стал туризм, во время летних отпусков число туристов в городе достигает 400 000. Если в конце 1950-х гг. основу жилого фонда города составляли оштукатуренные дома из местных строительных материалов, то большая часть современных зданий построена из привозных материалов (кирпича и бетона) и покрыта черепичными крышами. Улицы замостили бетонными блоками и асфальтом. Исследования показали, что за прошедшие годы уровень γ -радиоактивности в этом городе практически повсеместно снизился на

25–89%. Таким образом, современная урбанизация с повышением непроницаемых площадей и заменой местных строительных материалов, богатых торием и ураном, на привозные положительно повлияла на радиационную обстановку в городе, расположенном в заведомо неблагоприятных природных условиях [7].

6.3. ТЕХНОГЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ В ГОРОДСКОЙ СРЕДЕ

Основным источником загрязнения городской среды техногенными радионуклидами в глобальных масштабах были испытания ядерного оружия в атмосфере, максимум интенсивности которых пришелся на начало 60-х годов XX в. После аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 г. уровни радиоактивного загрязнения в некоторых городах оказались весьма значительными. Изучение последствий этой аварии позволило выявить многие особенности поведения техногенных радионуклидов в городской среде.

Однако первые признаки радиоактивного загрязнения городской среды появились уже в 1930–1950-е гг., когда во многих научно-исследовательских институтах крупных городов — Москвы, Ленинграда и других — стали использовать различные радиоактивные источники. В те годы правила обращения с такими источниками еще не были в достаточной степени разработаны. Радиоактивные отходы частично сбрасывались на пригородные свалки, которые позже рекультивировались и где были построены новые микрорайоны. Часть отходов была утеряна. Разрушения во время войны 1941–1945 гг. усугубили проблемы [4].

Одним из наиболее эффективных методов, применяемых для быстрого поиска источников загрязнений и построения общей картины региональной экологической ситуации, является аэрогаммасъемка, которая позволяет создавать карты распределения концентраций естественных и техногенных γ -излучающих радионуклидов, уровней доз и идентифицировать источники излучений. Так, на исследованных территориях вокруг Санкт-Петербурга ($> 700 \text{ км}^2$) было обнаружено более 120 местных аномалий радиоактивности. Большинство из них было связано с увеличением использования природных строительных материалов с повышенными концентрациями радионуклидов (например, гранитов) [4]. Аэрогаммасъемка широко применялась и для оценки загрязнения европейской территории СССР после Чернобыльской аварии. В некоторых регионах ликвидация последствий Чернобыльской аварии до сих пор является главной экологической проблемой.

Техногенные радионуклиды поступают из атмосферы на городские комплексы с сухими и мокрыми атмосферными выпадениями.

По результатам исследования сухих выпадений чернобыльских радионуклидов на различные строительные материалы и городские поверхности установлено, что скорости осаждения для отдельных радионуклидов и поверхностей практически одинаковы независимо от того, где они

измерялись — на открытых участках, на окраине города или в плотно застроенных районах. Однако скорости осаждения большинства радионуклидов на кровельные материалы выше, чем на поверхность дорог, что связано с увеличением скорости ветра и турбулентности на уровне крыш. Зафиксировано также различие между скоростями осаждения радиоактивного цезия на стены и на дороги, хотя для изотопа ^{131}I этого не наблюдалось. Скорости осаждения чернобыльского радиоактивного иода были обычно выше, чем радиоактивного цезия, что объяснялось присутствием в атмосферных выпадениях различных форм иода (взвешенных, газообразных, метилиода). В пригородных районах скорости осаждения ^{137}Cs на деревья и кустарники в среднем оказались выше, нежели на поверхности крыш, тогда как при осаждении на газон они были почти пропорциональны массе травы на единицу площади [3]. Установлено, что каждая поверхность в городских условиях характеризуется своей скоростью осаждения радионуклидов, зависящей от природы поверхности и ее положения в пределах ветрового поля города. Влияние неоднородностей представляется незначительным и, следовательно, значения скоростей осаждения могут распространяться на всю поверхность данного типа [3].

Мокрые выпадения наиболее эффективно удаляют из атмосферы загрязняющие вещества (особенно твердые частицы), но сухие выпадения происходят практически постоянно, и для непрерывного осаждения загрязняющих веществ оба процесса, по-видимому, имеют значение. Однако при мгновенных выбросах радионуклидов в атмосферу важную роль играет вероятность попадания радиоактивного облака в зону действия дождя. Особенно наглядно это проявилось после аварии на Чернобыльской АЭС, когда, например, значительные территории северо-западной Англии получили более высокие количества радиоактивных выпадений благодаря обильным дождям [3]. Увеличение частоты выпадения дождей в больших городах может нарушить баланс выпадений в сторону увеличения доли мокрых выпадений, особенно в случаях, когда присутствуют загрязненные аэрозольные частицы. В связи с этим при оценках последствий аварий необходимо учитывать расположение ядерных установок и больших городов по отношению к направлениям преобладающих ветров.

Вследствие более интенсивного транспортного движения механический перенос пыли и связанных с ней загрязняющих веществ имеет большее значение для городских территорий, чем для сельской местности. Однако, по всей видимости, еще большую роль он играет внутри помещений, где в качестве движущей силы выступают люди. Производство ядерного топлива и заводы по его переработке — это два возможных источника поступления радионуклидов в городскую среду. Радиоактивная пыль может механически переноситься на шинах большегрузных заводских автомобилей и оседать на прилегающих к предприятиям дорогах. Кроме того, транспортируемый грузовиками материал может случайно рассеиваться и смешиваться с уличной пылью. Например, было установлено повышенное содержание ^{234}Th в пыли вблизи проходных заводов по производству

ядерного топлива (Спрингфилд, Великобритания), а также на дорогах, используемых транспортными средствами предприятия [3].

Радиоактивное загрязнение домов в прибрежной деревне Рейвенгласс (вблизи Селлафилда) было вызвано механическим переносом (на обуви) тонкозернистой пыли эстуария р. Эск [3]. Этот вывод основывался на существенном увеличении содержания в пыли плутония в тех домах, жители которых часто посещали прибрежную зону, тогда как в домах жителей, никогда не посещавших ее, концентрации плутония были ниже. Было также отмечено сходство гранулометрического состава домашней пыли и почвы. Это позволило сделать вывод, что механический перенос почвенных частиц на обуви является основным способом их попадания в дом.

После выпадения на подстилающую поверхность значительная часть загрязняющих веществ быстро теряет свою подвижность, сорбируясь многочисленными почвенными частицами. В то же время городская пыль и связанные с ней загрязняющие вещества подвержены воздействию разнообразных природных и антропогенных процессов выведения. Основными путями переноса являются ресуспензия, механическая очистка или смыв.

Непосредственная оценка различных видов ресуспензии загрязняющих веществ в условиях города затруднительна, так как необходимо разделять ветровой подъем с различных твердых и мягких поверхностей и влияние механической ресуспензии. Интенсивность ресуспензии фактически является неопределимой из-за сложности городского ветрового поля, что обуславливает резкую зависимость коэффициента ветрового подъема от специфики конкретного места.

Многочисленные данные об обусловленной транспортными средствами ресуспензии с поверхности асфальтированной дороги были получены с использованием в качестве индикатора сульфида цинка [3]. При однократном прохождении транспортного средства по только что осажденному индикатору доля ресуспензированного материала находилась в пределах 10^{-5} – 10^{-2} . Наблюдалось увеличение этой доли с увеличением размеров транспортного средства, а также в зависимости от квадрата скорости автомобиля. Это объяснялось усилением турбулентности, хотя определенное значение имела и интенсивность давления шин на поверхность дороги. Было также обнаружено, что с увеличением времени нахождения индикатора на дороге доля ресуспензии уменьшалась. Загрязненные частицы могут связываться с поверхностью дороги или оседать в трещинах, что также снижает вероятность их вторичного подъема. Интенсивность движения на главных автомагистралях может достигать одного транспортного средства в секунду, поэтому интенсивность «автомобильной» ресуспензии загрязняющих веществ может изменяться от 10^{-5} до 10^{-2} с⁻¹, т. е. относительно высокого значения по сравнению со скоростью ветрового подъема. Однако пространственные размеры зоны механического подъема значительно меньше, нежели поверхностей, подверженных ветровому подъему частиц.

Из анализа данных по ресуспензии, обусловленной движением пешеходов, было установлено, что значения доли подъема в данном случае изменялись от $1 \cdot 10^{-5}$ до $7 \cdot 10^{-4}$ на один проход. По-видимому, движение пешеходов не оказывает существенного влияния на образование городских аэрозолей, однако оно может иметь значение для отдельного пешехода [3].

Ветровой подъем с городских территорий, покрытых растительностью, по всей видимости, при равных скоростях ветра мало отличается от темпов ресуспензии в сельских районах. Сложнее предсказать вторичный подъем пыли и загрязняющих веществ с твердых поверхностей, поскольку их способность к быстрому высыханию заметно увеличивает продолжительность действия ресуспензии. Однако выпавшие на асфальтовые дороги вещества менее подвержены влиянию процессов выветривания, к тому же они постепенно перемещаются в различного рода углубления или полностью удаляются с поверхности дорог дождевым стоком и при уборке улиц [3].

Удаление загрязняющих веществ движущейся водой может осуществляться посредством двух различных механизмов: при миграции с инфильтрующимися водами и в составе поверхностного дождевого стока. Под миграцией обычно понимается процесс переноса растворенных или коллоидных форм. Однако непосредственное удаление загрязняющих веществ с поверхностей может осуществляться как в твердом, так и в растворенном состоянии.

В сельских районах основным механизмом удаления воды с поверхности почв считается инфильтрация, причем в регионах Северной Европы, обладающих хорошо развитым растительным покровом, поверхностный дождевой сток не имеет существенного значения. Однако процесс урбанизации приводит к увеличению доли непроницаемых площадей (покрытых асфальтом улиц и площадей, крыш зданий и т. п.). Это существенно изменяет гидрологический режим территорий, в результате чего поверхностный сток все более преобладает над инфильтрацией [3]. С поверхностным стоком с так называемых непроницаемых городских территорий выносятся обычно 30–80% (редко более 90%) общего количества дождевых осадков [3]. Наблюдаемый дефицит объясняется не только способностью дорог задерживать дождевые осадки, но и их потерями при просачивании на стыках дорог и тротуаров, при разбрызгивании транспортными средствами и в результате прямой инфильтрации через поверхность [3]. Таким образом, в городской среде преобладают следующие процессы удаления загрязняющих веществ:

- а) миграция в растворенном виде сквозь проницаемые поверхности в грунтовые воды;
- б) смыл твердых частиц и растворенных загрязняющих веществ с непроницаемых поверхностей в придорожные дренажные канавы (водосточные колодцы);
- в) десорбция загрязняющих веществ с твердых частиц и поверхностей с последующим смывом в водосточные колодцы или миграцией сквозь покрытия и субстраты в грунтовые воды.

Значимость различных путей миграции радионуклидов зависит от их физико-химических форм и от того, в каком виде (сухом или мокром) они первоначально поступили. Через сутки или около этого сухие выпадения ведут себя так же, как если бы они выпали в мокром состоянии. По всей вероятности, это объясняется влиянием влаги, скопившейся на поверхности от слабого дождя, тумана или росы [3]. Дождевые осадки удаляют значительную часть сухих выпадений. Весьма характерный и важный для городской среды механизм удаления выпавших на поверхность дорог загрязняющих веществ — это их смыв. Относительно тонкодисперсный состав выпадений и крутые наклоны крыш обеспечивают хорошую смываемость загрязняющих веществ, хотя не исключено, что водосточные желоба могут выполнять роль временных ловушек.

Радионуклиды, удаляемые с городских территорий в ходе гидрологических процессов, в конце концов попадают в природные водотоки и водоемы. Однако наблюдаемое при этом снижение уровня радиоактивного загрязнения городской среды может быть сведено на нет в результате поступления загрязняющих веществ городскому населению, например, с питьевой водой или через пищевые цепи.

Один из распространенных способов удаления пыли и связанных с ней загрязняющих веществ — это уборка городских территорий и помещений. Установлено, что эффективность уборки обычными ротационными и вакуумными уборочными машинами зависит от гранулометрического состояния уличной пыли [3]. В частности, достаточно эффективно удаляются крупные частицы пыли (более 2 мм), включая мусор (до 80%), тогда как производительность удаления тонких и более загрязненных частиц невысока (15% для фракции менее 43 мкм). Это потребовало применения других способов удаления тонких частиц. Так, гидросмыв, проводимый после механической уборки улиц ротационными уборочными машинами, хотя и не дает большого эффекта в отношении грубых частиц (более 250 мкм), но с его помощью дополнительно удаляются частицы размером 30–250 мкм [3]. Несмотря на имеющиеся разногласия в оценках относительной эффективности удаления поллютантов при одноразовой уборке улиц, показано [3], что решающими факторами эффективности очистки улиц является частота уборки и сильных дождей.

Накопление загрязняющих веществ в городской среде, естественно, зависит от соотношения скоростей их поступления и удаления, определяемых рассмотренными выше процессами. Имеется ряд исследований по удержанию радионуклидов непроницаемыми городскими поверхностями, в том числе выполненных после Чернобыльской аварии. Достаточно хорошо изучена также миграция загрязняющих веществ в пористых материалах [3], однако мало известно о роли непроницаемых поверхностей в удержании загрязняющих веществ, связанных с частицами.

Миграция радионуклидов сквозь почву зависит в основном от интенсивности их адсорбции компонентами почв (например, глинистыми минералами, цеолитами, гидроксидами железа, гумусовыми веществами)

и скорости поровой воды. Существенное значение имеют также молекулярная диффузия, всасывание корневой системой растений и испарение. Поэтому скорость миграции может быть весьма различной; например, для $^{239,240}\text{Pu}$ она изменяется в пределах 0,6–17,9 см/год [3].

Для оценки эффективности методов дезактивации незадолго до Чернобыльской аварии были проведены эксперименты по изучению естественного и искусственного удаления радионуклидов с различных городских поверхностей [3]. Мощность дозы излучения от бетонных и асфальтовых экспериментальных площадок, загрязненных ^{86}Rb (внесенным в виде раствора), характеризовалась экспоненциальным уменьшением во времени [3]. Было установлено, что дождь — наиболее эффективный фактор удаления ^{86}Rb , при этом вынос радионуклида с поверхностным стоком был более значительным по сравнению с миграцией сквозь поверхность. Как правило, интенсивность его удаления зависела от продолжительности периода, прошедшего с момента начального загрязнения. Так, более интенсивный вынос поллютанта наблюдался с только что загрязненных участков. Около 30% ^{86}Rb удалялось с асфальта с периодом полувыведения (не включающим радиоактивный распад) от 10 до 200 дней, тогда как при удалении с бетонной поверхности для 50% начального количества период полувыведения менялся от 80 до 200 дней. Оставшееся количество радионуклида может быть удалено за более длительный период времени (период полувыведения — 92 года) [3]. При проведении экспериментов применялись три технических приема дезактивации территорий: смыв при помощи шланга, внесение калийных удобрений, вакуумная чистка. Только первый способ дал приемлемые результаты. Так, если смыв с помощью шланга осуществлялся не позднее, чем через 1–14 дней с момента начального загрязнения, удалялось до 50% поллютанта. Однако эффективность этого способа резко снижалась (менее 10%), если обработку производили через 40 дней после внесения радионуклида. Изучение особенностей ситуации над мощными улицами в Мюнхене сразу же после Чернобыльской аварии [3] показало, что снижение уровня экспозиционной дозы подчиняется экспоненциальному закону.

Изучение соотношения глобальных выпадений ^{137}Cs от испытаний ядерного оружия и космогенного ^7Be на различные кровельные материалы позволило установить, что наклон крыш и тип кровельного материала одинаково важны для удержания радионуклидов [3]. Так, обработанный силиконом этернит (асбоцементные плиты) при наклоне крыши 45° отличается наименьшей способностью к удержанию ^{137}Cs (22% поступившего радионуклида), тогда как необработанный этернит обладал наибольшей удерживающей способностью (87% поступившего). Другие чернобыльские радионуклиды характеризовались сходным поведением. Исключение составил лишь ^{131}I , который удерживался только красной черепицей.

Изучение влияния последующего выветривания на адсорбированные радионуклиды показало, что, например, ^{137}Cs очень прочно удерживается поверхностями. Так, с августа по декабрь 1986 г. было удалено менее 5%

этого радионуклида. Имеются сообщения о более высоких скоростях удаления загрязняющих веществ с различных строительных материалов [3]. В частности, было показано, что снижение активности зависит от общего количества дождевых осадков, т. е. удерживающая способность поверхностей зависит от количества выпавших осадков.

Установлено, что непористые материалы, например стекло, отличаются несущественным удержанием цезия, т. е. их дезактивация может быть достигнута при обработке чистой водой. Пористые же материалы проявляют в отношении цезия очень высокую удерживающую способность, причем процессы захвата и удержания радионуклида во многом обуславливаются доступностью и селективностью позиций ионного обмена. Это наблюдение подтверждается тем, что применение для дезактивации нитрата аммония особенно хорошие результаты дает для бетона (более 90% удаления за 20 ч), но менее эффективно для керамической плитки (40% за 20 ч).

Были рассчитаны естественный период полувыведения и среднее время нахождения пыли, загрязненной радиоактивным цезием чернобыльского происхождения, в английском городе Барроу-ин-Фернесс [3]. Наблюдаемые уровни радиоактивного цезия в пыли характеризовались с течением времени экспоненциальным убыванием с периодом полувыведения для различных типов среды внутри и вне зданий в пределах 190–370 дней. Среднее время пребывания пыли, рассчитанное на основе приводимых значений периодов полувыведения, варьировало от 150 до 250 дней. В совершенно различных районах города наблюдались очень близкие периоды полувыведения радионуклида, что свидетельствует об общей природе пыли и связанных с ней загрязняющих веществ и указывает на универсальность процессов, контролирующих их поведение в городской среде [3].

6.4. РАДИОНУКЛИДЫ В ПОМЕЩЕНИЯХ

Большую часть времени городское население проводит в жилых, учебных, производственных или других помещениях. Уже в ранних работах по определению природной радиационной нагрузки было установлено, что радиационный фон внутри зданий заметно выше, чем на открытой местности [8, 9]. Радиационный фон внутри помещений определяется вторичным космическим излучением (ВКИ), γ -излучением строительных материалов и радиоактивностью аэрозолей. О природе и амплитуде колебаний первой составляющей, несмотря на ее неземное происхождение, накоплено значительно больше сведений, чем о двух других. Внутри одноэтажного здания ВКИ мало отличается от уровня, наблюдаемого на открытой местности, но перекрытия многоэтажных зданий вызывают заметное ослабление ВКИ. Так, в нижнем этаже четырехэтажного строения доза ВКИ уменьшается примерно на 33%. Это свидетельствует о том, что доза ВКИ, воздействующая на жителя того или иного населенного пункта, находится в прямой связи с географическим местоположением этого пункта, его высотой над уровнем моря и типом строения.

Мощность дозы γ -излучения интерьера строений тесно связана с удельной активностью строительных материалов, содержащих уран, торий и калий и способных испускать радон и торон. Эти параметры практически невозможно оценить без специальных исследований. Поэтому проводятся измерения уровней γ -излучения и интенсивности образования в них радона в зданиях различных населенных пунктов. На территории бывшего Советского Союза обследованию были подвергнуты города и поселки, расположенные в различных физико-географических зонах страны.

Было установлено, что мощность дозы γ -излучения в строениях различных населенных пунктов изменяется в широких пределах: иногда мощность дозы внутри строений одного населенного пункта отличается от таковой другого населенного пункта в 5 и более раз. Особенно низкий γ -фон интерьера был обнаружен в зданиях Севастополя и Симферополя, что объясняется использованием в городах Крымского полуострова в качестве строительного материала известняков из пещер Инкермана. Напротив, в зданиях городов, расположенных на Карельском перешейке, обнаружена относительно высокая мощность дозы γ -излучения, что объясняется залеганием под ними верхнепротерозойских кислых кристаллических пород гранитов, характеризующихся сравнительно высокой концентрацией природных радионуклидов. По-видимому, продукты векового разрушения этих пород составили существенную добавку в строительное сырье, вследствие чего γ -фон в строениях Выборга оказался хорошо измеримым. Дозовая нагрузка на жителей различных городов, обусловленная внешним γ -облучением, может различаться почти на порядок.

Исследования концентрации радона в воздухе жилищ и служебных помещений некоторых городов показали, что величина этой составляющей радиационного поля зданий не всегда обнаруживает прямую зависимость от концентраций природных радионуклидов в строительных материалах. Иногда при относительно высоких концентрациях радионуклидов в строительных материалах содержание радиоактивных аэрозолей в воздухе помещений бывает существенно ниже, чем в помещениях, где концентрации природных радионуклидов в строительных материалах существенно меньше. Часто более высокие концентрации радона обнаруживалась в глинобитных (саманных) (0,4 Бк/л) и шлакоблочных строениях (0,3 Бк/л), в которых уровень γ -излучения был, как правило, невысок. По-видимому, накопление радона и его дочерних продуктов в воздухе таких зданий связано с более легким выходом эманации из толщи строительных материалов этих типов. В воздухе других строений содержание эманаций колеблется от 4 до 40 мБк/л. Самый низкий уровень активности наблюдается в зданиях, возведенных из известняка (0,4–1,6 мБк/л) [8].

Большое влияние на содержание радона, торона и продуктов их распада в воздухе помещений оказывает скорость воздухообмена между внешней средой и помещением. При эффективной вентиляции концентрация эманаций и продуктов их распада в воздухе помещений приближается к их концентрации на открытом воздухе.

В 1960-х гг. был выполнен ряд исследований по определению коэффициента ресуспензии техногенных радионуклидов внутри помещений, в частности в рабочих помещениях операторов атомных электростанций. Его значения для кафельного пола изменялись от $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^{-1}$ при «облегченной» работе до $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$ при повышенной активности обслуживающего персонала. Изучалось также вторичное поступление загрязняющих веществ с различных покрытий [3]. Было установлено, что с увеличением частоты передвижения людей наблюдается соответствующее увеличение коэффициента ресуспензии. Отмечена заметная связь между количеством обслуживающего персонала в комнатах и уровнями находящихся в воздухе загрязняющих веществ.

Были измерены скорости осаждения чернобыльских радионуклидов внутри зданий [3]. Результаты этих измерений использовались для определения отношения аэрозольных концентраций радионуклидов внутри и вне помещений (0,25 для ^{137}Cs и 0,4 для ^{131}I). Снижение концентраций внутри помещений объяснялось фильтрующим эффектом трещин, щелей и пор в строительных конструкциях, причем из-за меньшего размера частиц более высокое отношение наблюдалось для ^{131}I .

Эффективность методов, используемых для уборки внутренних городских помещений, изучена слабо. Известен эксперимент по применению промышленного (серийного) пылесоса для очистки пропитанных флуоресцентным индикатором (размер частиц 0,6 мкм) ковровых покрытий [3]. Установлено, что при обработке ковров, по которым никто не ходил, пылесосами удалялся 61% индикатора. Из ковров, которые пересекались людьми 60 раз, было удалено всего лишь 37% индикатора. Дальнейшая более интенсивная обработка пылесосом в течение 5 мин позволила в конечном счете удалить 72 и 52% индикатора соответственно.

Основной вклад в дозовую нагрузку, получаемую населением, вносит радон-222, поступающий в приземный слой атмосферы через трещины и поры грунта, асфальтовых покрытий, строительных материалов. Поведение радона и продуктов его распада подчиняется тем же закономерностям, что и поведение других инертных загрязнителей (таких как CO).

Техногенные радионуклиды в основном поступают в городскую среду с сухими и мокрыми атмосферными выпадениями и перераспределяются благодаря процессам ресуспензии, механического переноса и смыва дождевыми водами, а также при уборке улиц и помещений. На открытой сельской местности мокрое выпадение загрязняющих веществ обычно приводит к достаточно однородному загрязнению. В городах же в результате смыва загрязняющих веществ с непроницаемых поверхностей происходит их перераспределение, обуславливающее неоднородность загрязнения. Мокрые выпадения, возможно, отличаются большей интенсивностью в крупных городах с населением свыше 1 млн человек, где чаще выпадают дождевые осадки.

Техногенные радионуклиды, поступающие в городскую среду, по-видимому, позволят более полно исследовать закономерности удержания

загрязняющих веществ в городской среде с целью дальнейшего совершенствования прогностических моделей поведения поллютантов в городских условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Walbridge M.* Growing Interest in Urban Ecosystems. — *Urban Ecosystems*, 1998, v. 2, p. 3.
2. *Nilon Ch. H., Berkowitz A. R., Hollweg K. S.* Understanding Urban Ecosystems: A New Frontier for Science and Education. — *Urban Ecosystems*, 1999, v. 3, p. 3.
3. *Аллотт Р. У., Келли М., Роуд Дж., Андерссон К.* Поведение и дезактивация искусственных радионуклидов в городской среде. — В кн.: Пути миграции искусственных радионуклидов в окружающей среде. Радиоэкология после Чернобыля / Под ред. Ф. Уорнера и Р. Харрисона. Пер. с англ. — М.: Мир, 1999. С. 376.
4. *Mashyanov N. R., Reshetov V. V.* Geochemical ecological monitoring using the remote sensing technique. — *Sci. Total Environ.*, 1995, v. 159, p. 169.
5. *Perrino C., Pietrodangelo A., Febo A.* An atmospheric stability index based on radon progeny measurements for the evaluation of primary urban pollution. — *Atmos. Environ.*, 2001, v. 35, p. 5235.
6. *Marcazzan G. M., Caprioli E., Valli G., Vecchi R.* Temporal variation of ^{212}Pb concentration in outdoor air in Milan and a comparison with ^{214}Bi . — *J. Environ. Radioact.*, 2003, v. 65, p. 77.
7. *De Affonseca M. S., Alves R. N., Junior J. T., De Almeida C. E.* The influence of urbanization on natural radiation levels in anomalous areas. — *J. Environ. Radioact.*, 2002, v. 63, p. 65.
8. *Перцов Л. А.* Ионизирующее излучение биосферы. — М.: Атомиздат, 1973. 288 с.
9. *Бабаев Н. С., Демин В. Ф., Ильин Л. А. и др.* Ядерная энергетика, человек и окружающая среда. — М.: Энергоатомиздат, 1981. 296 с.

7. ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В КАЧЕСТВЕ ТРАССЕРОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Природные и искусственные радионуклиды широко применяются для исследования потоков вещества в окружающей среде, в частности для изучения вертикального и горизонтального движения водных и воздушных масс, процессов переноса вещества через такие геохимические барьеры, как река—море, океан—атмосфера, стратосфера—тропосфера, морская вода—донные отложения. С помощью радионуклидов решают проблемы определения возраста водных и воздушных масс, слоев донных осадков, времени пребывания взвешенного вещества в воде и аэрозольных частиц в атмосфере. Возможность применения того или иного радионуклида в качестве трассера определяется его источником и функцией поступления, особенностями геохимического цикла и периодом полураспада. Находят применение радионуклиды космогенного происхождения, такие как ^{14}C ($T_{1/2} = 5730$ лет), ^7Be ($T_{1/2} = 53,3$ сут), ^{10}Be ($T_{1/2} = 1,60$ млн лет), ^{32}Si ($T_{1/2} = 172$ года¹), ^{26}Al ($T_{1/2} = 720$ тыс. лет) и другие. Эти радионуклиды, постоянно поступающие из атмосферы, имеют периоды полураспада, различающиеся в широких пределах, что позволяет изучать как быстрые, так и медленные процессы. Исследуя распределение этих радионуклидов в воде, взвешенном веществе и донных осадках, можно судить о возрасте объектов и скорости процессов вертикального перемешивания и седиментации. Наибольшее распространение получил метод определения возраста геологических и археологических объектов по соотношению $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ (радиоуглеродный метод датирования). На рис. 7.1 показаны временные ограничения применимости некоторых радионуклидных трассеров.

Практически повсюду в окружающей среде встречаются родоначальники радиоактивных семейств — ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . Элементы, входящие в радиоактивные ряды, весьма различны по своим химическим свойствам и обладают различным геохимическим поведением. Поэтому процессы, протекающие в окружающей среде, могут приводить к нарушению векового радиоактивного равновесия в рядах. Таким образом, соотношение радиоактивности членов естественных рядов может служить источником

¹ Литературные данные о периоде полураспада кремния-32 противоречивы. Оценки колеблются в интервале 100–200 лет.

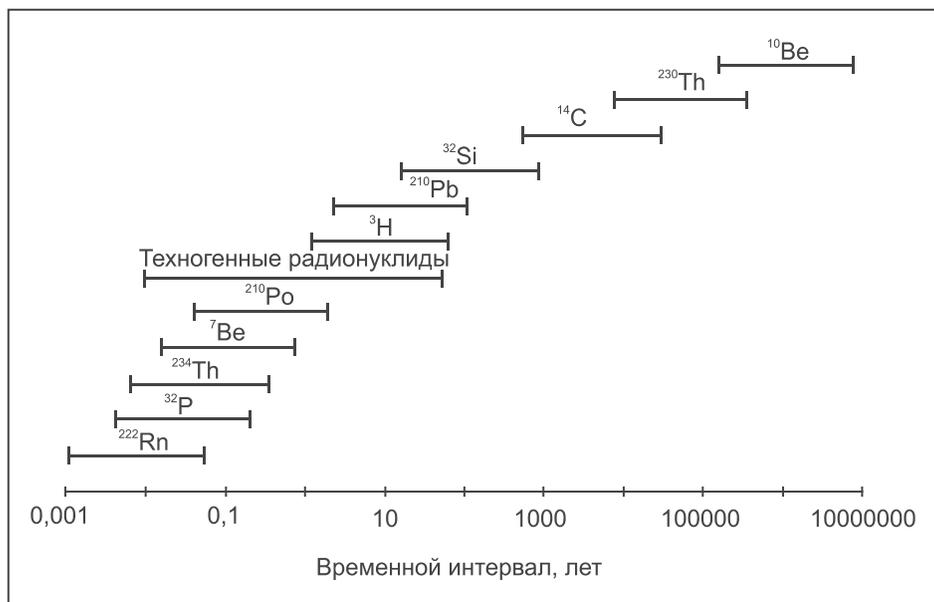


Рис. 7.1. Приблизительные временные интервалы применимости некоторых радионуклидных трассеров

полезной информации. Голдбергом [1] предложен метод датирования по ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22,3$ года), основанный на нарушении равновесия между ^{226}Ra и дочерним радоном. Метод широко применяется для определения скорости современного осадконакопления и изучения динамики техногенного загрязнения окружающей среды. Соотношение $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ используется как индикатор захвата металлов взвесью и для определения скорости вертикального переноса взвешенного вещества в поверхностном слое морей и океанов. Отношение $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ применяется для оценки скоростей океанической седиментации, определения возраста морских биогенных карбонатов и железомарганцевых конкреций. Применение пар уран–торий основано на различном поведении этих элементов в морской среде. Уран обладает консервативным поведением, образуя прочные растворимые карбонатные комплексы, тогда как торий склонен к гидролизу и соосаждению со взвешенными частицами и коллоидными гидроксидами Fe и Mn. Сходным с торием поведением обладает и протактиний, поэтому в донных осадках наблюдается избыточное по сравнению с материнским ураном-235 содержание протактиния-231. Использование отношения активностей радионуклидов $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$, обладающих сходными химическими свойствами, но различными периодами полураспада, позволяет существенно повысить надежность определения возраста осадков.

Радон и торон применяют для исследования движения континентальных воздушных масс, для оценки обмена вещества на границе океан—атмосфера. Увеличение скорости поступления изотопов радона в атмосферу с суши может служить косвенным признаком приближающегося землетрясения.

Применение искусственных радионуклидов в качестве трассеров возможно в том случае, когда известен источник радионуклида и изменение его интенсивности со временем (функция источника). Возможности существенно расширяются, когда имеется пара изотопов с различными периодами полураспада. Например, изменение соотношения $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$ по мере удаления от источника позволило определить скорости горизонтального перемещения водных масс, содержащих радионуклиды, сбрасываемые по трубопроводам в Ирландское море (см. разд. 7.2). Импульсное поступление искусственных радионуклидов в окружающую среду в 1986 г. в результате аварии на ЧАЭС позволяет датировать донные осадки, в частности в Черном и Балтийском морях. Другими характерными временными реперными точками являются начало ядерных испытаний и максимум их интенсивности (см. рис. 7.15). Помимо изотопов цезия в качестве трассеров используются и другие радионуклиды искусственного происхождения. Продукты деления, которые возникали в результате атмосферных ядерных взрывов небольшой мощности, применяли в качестве трассеров для изучения тропосферного переноса. Так, показано, что время переноса продуктов ядерного взрыва, проведенного в Китае, вокруг земного шара составило 10–14 суток. Через 16–22 суток после взрывов в Южном полушарии (Полинезия) продукты деления достигали западного побережья Индии [2].

В ряде случаев при исследовании путей миграции радионуклидов решается обратная задача — идентификация источника загрязнения по радионуклидному составу объектов окружающей среды. Наиболее перспективным представляется исследование изотопных соотношений плутония и других трансурановых элементов, представляющих своего рода «отпечатки пальцев» (см. разд. 7.3).

Ниже рассмотрены некоторые примеры применения природных и искусственных радиоактивных трассеров для исследования процессов, протекающих в окружающей среде. Подробное описание классических методов геохронологии, таких как калий-аргоновый и рубидий-стронциевый методы, можно найти во многих монографиях, например Титаевой [3] и Фора [4].

7.1. ПРИРОДНЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ

7.1.1. ТОРИЙ-234

Торий-234 — радионуклид, образующийся при распаде урана-238, который присутствует в морской воде в растворенной форме в виде карбо-

натных комплексов уранила. Содержание урана (C , мкг/кг) в океанической воде пропорционально солености S и составляет 3,3 мкг/кг при солености 35 ‰ [5]:

$$C(^{238}\text{U}) = 0,089S + 0,20$$

Благодаря способности быстро связываться со взвесью, ^{234}Th успешно применяется в качестве трассера при исследовании процессов захвата взвесью во временных пределах от нескольких дней до нескольких недель. Для эстуарных зон коэффициент распределения тория между водой и взвешенным веществом составляет 10^5 – 10^6 , а время пребывания в водной толще — от 1,5 до 15 дней [6]. ^{234}Th находит применение при оценках вертикального потока органического углерода и ассоциирующихся со взвесью элементов.

Радиоактивность ^{234}Th меняется в широких пределах. Низкие уровни содержания тория наблюдаются в поверхностных водах вблизи побережья, особенно в период цветения планктона. Это объясняется захватом ^{234}Th биогенной взвесью. На рис. 7.2 представлена модель поведения ^{234}Th в толще воды.

При составлении баланса ^{234}Th , как правило, пренебрегают процессами адвекции и ресуспензии. В таком случае уравнения баланса, состав-

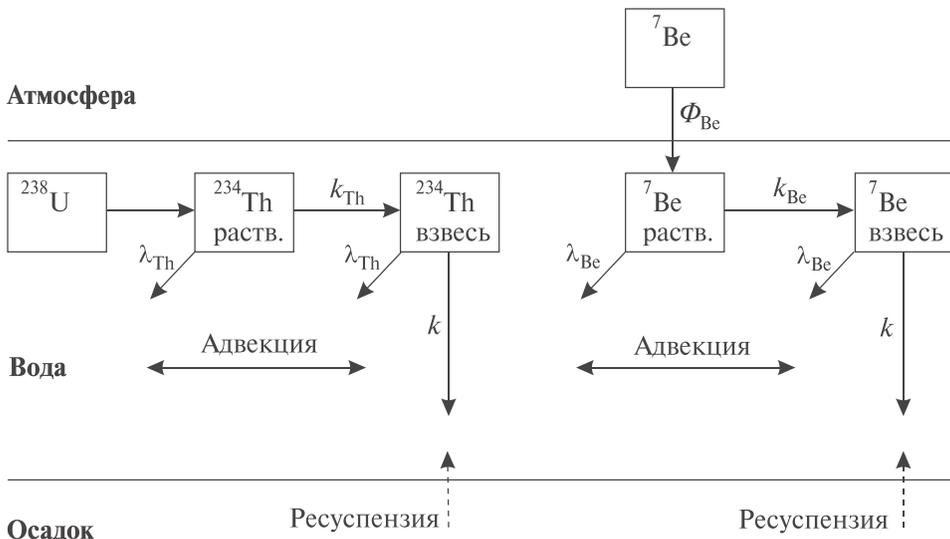


Рис. 7.2. Модель поведения ^{234}Th и ^7Be в водной толще.

Обозначения: λ — постоянная радиоактивного распада (сут^{-1}),
 k_{Be} , k_{Th} — соответствующие константы скорости процесса захвата взвесью (сут^{-1}),
 k — константа скорости погружения частиц взвеси (сут^{-1}),
 Φ_{Be} — поток ^7Be из атмосферы ($\text{Бк}/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$)

ленные отдельно для взвешенного и растворенного тория-234, имеют следующий вид:

$$\frac{dA_{\text{Th}}^{\text{раств}}}{dt} = \lambda_{\text{Th}} A_{\text{U}} - \lambda_{\text{Th}} A_{\text{Th}}^{\text{раств}} - k_{\text{Th}} A_{\text{Th}}^{\text{раств}} \quad (7.1)$$

$$\frac{dA_{\text{Th}}^{\text{взвесь}}}{dt} = k_{\text{Th}} A_{\text{Th}}^{\text{раств}} - \lambda_{\text{Th}} A_{\text{Th}}^{\text{взвесь}} - k A_{\text{Th}}^{\text{взвесь}} \quad (7.2)$$

Обозначения в приведенных выражениях те же, что и на рис. 7.2, A — радиоактивность. В стационарных условиях уравнения упрощаются, так как производные в левой части можно приравнять нулю. Таким образом, определив радиоактивность тория в растворенной форме и сорбированного взвесью, можно решить систему уравнений (7.1) и (7.2) относительно неизвестных параметров k и k_{Th} .

7.1.2. СВИНЕЦ-210 И ПОЛОНИЙ-210

Наибольшее распространение при определении возраста современных донных осадков (до 100–150 лет) получил метод, основанный на измерении активности «избыточного» ^{210}Pb . При распаде радона-222 ($T_{1/2} = 3,82$ сут) — члена радиоактивного семейства урана-238, поступающего в атмосферу из почв и горных пород, — через цепочку короткоживущих радионуклидов образуется ^{210}Pb . Со временем ^{210}Pb выпадает на поверхность суши и водоемов и затем достигает донных осадков. Предполагается, что поток ^{210}Pb на земную поверхность постоянен во времени для данной широты. Подобное предположение подтверждается, в частности, анализом ледников Гренландии и Антарктиды. Широтное распределение атмосферных выпадений ^{210}Pb имеет два максимума, соответствующие примерно 30° – 50° северной и южной широты [7]. В северных широтах поступление ^{210}Pb с атмосферными выпадениями в среднем выше, поскольку большая часть суши сосредоточена именно в северном полушарии. Распределение ^{210}Pb в поверхностных водах Мирового океана определяется атмосферным поступлением. Среднее время пребывания ^{210}Pb в поверхностных водах варьируется от десятков дней до нескольких лет. Исследования, проведенные с помощью седиментационных ловушек в северо-восточной тропической Атлантике [8], показали отрицательную корреляцию между радиоактивностью ^{210}Pb и содержанием карбонатной фракции, т. е. карбонатные осадки слабо захватывают ^{210}Pb . Напротив, корреляция между содержанием литогенной фракции взвешенного вещества и радиоактивностью ^{210}Pb положительная, т. е. ^{210}Pb захватывается преимущественно алюмосиликатами. Наиболее высокие концентрации «избыточного» ^{210}Pb наблюдаются в поверхностных слоях донных осадков. В толще донных осадков активность ^{210}Pb постепенно снижается по мере радиоактивного распада до тех пор, пока не дойдет до значения, равновесного с присутствующим в донных осадках радием-226. Таким образом, анализируя дон-

ные осадки послойно, можно определить возраст того или иного горизонта. Как правило, при этом помимо ^{210}Pb определяют ^{226}Ra , для того чтобы учесть долю ^{210}Pb , находящуюся в равновесии с ^{226}Ra . Существует ряд моделей расчета возраста донных осадков по неравновесному ^{210}Pb , в том числе **модель постоянной начальной концентрации** и **модель постоянного потока**, подробнее с ними можно ознакомиться, например, в монографии Купцова [9]. При расчетах по обеим моделям необходимо вычесть активность равновесного ^{210}Pb . Распределение равновесного ^{210}Pb может отличаться от распределения ^{226}Ra , поскольку равновесная активность ^{210}Pb определяется активностью радона, который может диффундировать в объеме осадка. В обеих моделях принимается постоянным поток ^{210}Pb Бк/(см² · год) через границу раздела вода—осадок.

В модели постоянной начальной концентрации предполагается, что удельная активность осадка, отлагающегося за единицу времени [Бк/(г·год)], постоянна. Это требование подразумевает постоянство и потока ^{210}Pb , и скорости осадконакопления. Тогда спад активности избыточного ^{210}Pb с глубиной определяется только законом радиоактивного распада:

$$C(t, x) = C(0, 0)e^{-\lambda t}$$

где C — удельная активность горизонта, Бк/г; λ — постоянная радиоактивного распада ^{210}Pb ; t — возраст осадка.

Отсюда следует, что

$$t = \lambda^{-1} \ln \frac{C(0, 0)}{C(t, x)} \quad (7.3)$$

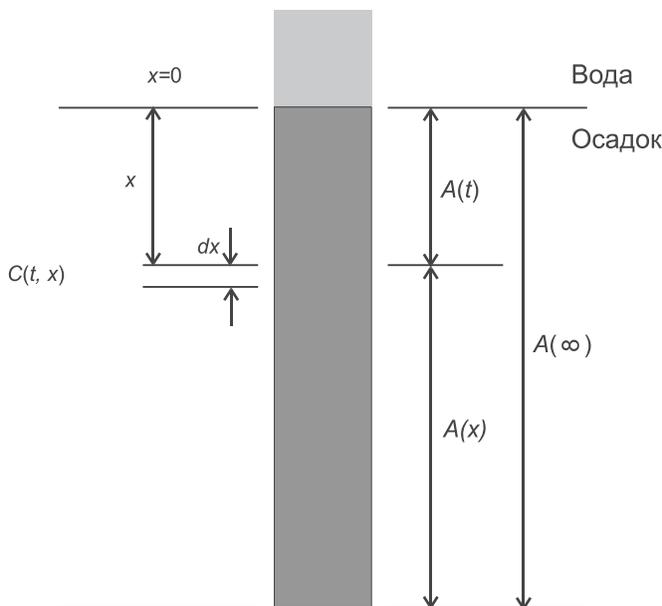


Рис. 7.3. Иллюстрация к выводу формул для расчета возраста донного осадка

С течением времени донные осадки уплотняются, для более точного расчета скоростей седиментации необходимо в выражение (7.3) ввести поправку, учитывающую изменение пористости осадка с глубиной [9].

В модели постоянного потока не требуется предположение о постоянстве скорости осадконакопления, при расчетах используется интегральная активность неравновесного ^{210}Pb ниже исследуемого горизонта $A(x)$. Вывод формул для расчета возраста приведен в работах Джоши [10, 11]. Изменение активности неравновесного ^{210}Pb в толще осадка выше исследуемого горизонта задается выражением

$$\frac{dA}{dt} = -\lambda A(t) + \Phi \quad (7.4)$$

где $A(t)$ — запас неравновесного ^{210}Pb выше горизонта (t, x) , Бк/см² (см. рис. 7.3); Φ — поток ^{210}Pb через границу раздела вода–осадок, Бк/(см² · год).

Решение уравнения (7.4) с учетом начальных условий $A(t) = 0$ при $t = 0$ дает

$$A(t) = \Phi(1 - e^{-\lambda t})/\lambda \quad (7.5)$$

Если $t \rightarrow \infty$, получаем

$$A(\infty) = \Phi/\lambda \quad (7.6)$$

Поделив (7.5) на (7.6), получаем

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(\infty)}{A(x)}$$

В тех случаях, когда скорость осадконакопления меняется в течение исследуемого времени, модель постоянного потока дает более достоверные результаты.

Метод датирования донных осадков по неравновесному ^{210}Pb применим в тех случаях, когда скорости осадконакопления достаточно высоки (десять доли миллиметра в год и более), так как иначе нет возможности отобрать послойно осадки, накопившиеся за последние 100–150 лет. Метод успешно применяют для озерных донных осадков, а также во внутренних морях, эстуарных и шельфовых зонах океана. Датирование по ^{210}Pb позволяет реконструировать динамику антропогенного загрязнения водоемов, для этого параллельно с ^{210}Pb определяют различные загрязнители — тяжелые металлы, искусственные радионуклиды, хлорорганические соединения. В качестве примера можно привести работу, выполненную в 1985–1987 гг. Джоши и Мак-Нили, которые изучали загрязнение канадского озера Мак-Кэй продуктами деления и активации [12]. Некоторые результаты, приведенные в этой работе, представлены на рис. 7.4.

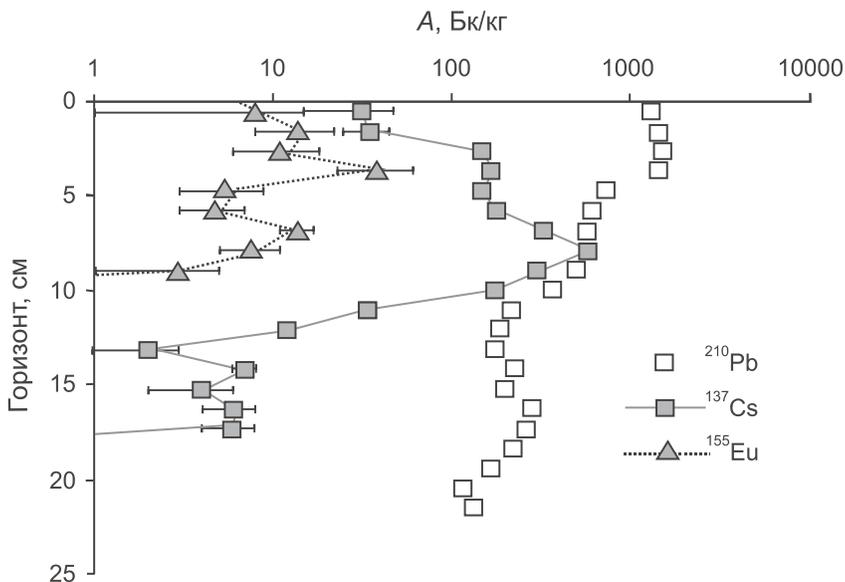


Рис. 7.4. Вертикальное распределение неравновесного ^{210}Pb , ^{137}Cs и ^{155}Eu в донных осадках озера Мак-Кэй (Канада) (март 1985 г.) [12]

Часто вертикальное распределение искусственных радионуклидов в донных осадках используют для подтверждения датирования по ^{210}Pb [13].

Метод датирования осадков по ^{210}Pb был применен при исследовании антропогенного загрязнения Великих Озер. Проведенные датировки позволили оценить динамику поступления тяжелых металлов [14], ^{137}Cs и хлорорганических соединений [15]. Максимальное поступление ^{137}Cs приходится на начало 1960-х гг., что соответствует максимуму атмосферных радиоактивных выпадений после испытаний ядерного оружия. Максимум загрязнения хлорорганическими соединениями (дихлорбензолы, трихлорбензолы, тетрахлорбензолы, пентахлорбензол, гексахлорбензол, гексахлорбутадиеи, трихлортолуолы и др.) приходится на 60-е и 70-е гг. XX в. Полученные данные по динамике загрязнения хорошо коррелируют с объемами производства.

Методом неравновесного ^{210}Pb часто определяют скорость накопления озерных осадков. Так, рассчитаны скорости осадконакопления в озере Байкал. В осадках обнаружено значительное содержание ^{137}Cs (>600 Бк/кг). Предполагается, что ^{137}Cs попал в озеро с водами реки Селенга, бассейн которой мог подвергнуться загрязнению при испытаниях ядерного оружия, проведенных в Китае. Активность ^{137}Cs монотонно падает с глубиной, слой с наибольшей активностью соответствует 1994 г. [16].

Полоний-210 в большей степени склонен к выведению из водной толщи, чем свинец-210, поэтому соотношение $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ в поверхностных водах, как правило, меньше единицы. В открытом океане это отношение

в среднем составляет 0,5, что соответствует времени пребывания полония в поверхностных водах 0,6 года, т. е. в 2–3 раза меньше, чем для свинца. Полоний является активным участником морских пищевых цепей и способен накапливаться в мягких тканях морских организмов в большей степени, нежели ^{210}Pb . В насыщенных кислородом поверхностных водах преобладающим механизмом выведения полония является биогенный захват, тогда как для свинца, напротив, решающее значение имеет сорбция на минеральных частицах. На глубинах больше 100 м, где биологический захват не играет существенной роли, соотношение $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ близко к единице. Таким образом, коэффициент фракционирования ^{210}Po и ^{210}Pb , равный отношению коэффициентов распределения, может дать полезную информацию о природе взвеси. Доля ^{210}Pb и ^{210}Po , связанных со взвесью, быстро растет по мере увеличения содержания взвеси. В тех случаях, когда в литре морской воды содержится более 10 мг взвеси, ^{210}Pb и ^{210}Po (а также другие радионуклиды, имеющие сродство к взвешенному веществу) практически полностью находятся в связанной форме. Обнаружена прямая зависимость коэффициентов распределения от содержания взвешенного вещества [17]. Такой же эффект ранее наблюдался для ^{234}Th и ^7Be и пока не нашел общепринятого объяснения.

В результате корейско-американской экспедиции в 1993 г. были получены данные по вертикальному распределению форм ^{210}Pb и ^{210}Po на

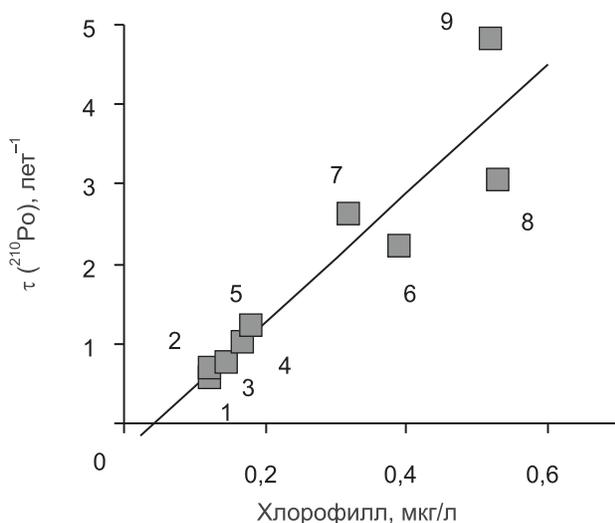


Рис. 7.5. Взаимосвязь между константой скорости выведения $\tau(^{210}\text{Po})$ и содержанием хлорофилла *a* в различных регионах: 1 — северная часть Тихого океана, 2 — Северная Атлантика, 3 — Южно-Китайское море, 4 — Карибское море, 5 — Бенгальский залив, 6 — Средиземное море, 7 — Тихий океан к западу от Мексики, 8 — Аравийское море, 9 — Красное море [18]

семи океанографических станциях в Желтом море и исследовано влияние общего содержания взвешенного вещества на выведение свинца и полония из водной толщи [17]. Обнаружено, что в центральной части Желтого моря время пребывания полония составляет около двух месяцев, тогда как в западной мелководной части — около месяца. Коэффициенты распределения ^{210}Pb , рассчитанные в этой работе, различаются от точки к точке в 4 раза ($1,7 \cdot 10^5$ – $7,2 \cdot 10^5$ л/кг), тогда как соответствующая величина для полония имеет разброс в пределах двух порядков ($3,9 \cdot 10^4$ – $3,3 \cdot 10^6$ л/кг). Такое различие может свидетельствовать о том, что захват полония в большей степени зависит от природы взвеси, чем захват свинца.

Аналогичные выводы сделаны по результатам японской кругосветной экспедиции 1989–1990 гг. Обнаружена прямая взаимосвязь ($r^2 = 0,87$) между содержанием хлорофилла и скоростью выведения полония (см. рис. 7.5). Для ^{210}Pb такой корреляции не наблюдается ($r^2 = 0,28$). Таким образом, выведение полония происходит в основном путем усвоения биотой. Минимальное время пребывания полония наблюдается в Красном море, которое отличается высокой биопродуктивностью [18].

7.1.3. БЕРИЛЛИЙ-7

Космогенный ^7Be ($T_{1/2} = 53$ сут) является полезным трассером, применяемым для оценки времени пребывания взвешенного вещества в воде и аэрозолей в тропосфере. При исследовании атмосферы часто используют пару радионуклидов $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$, а при исследовании поверхностного слоя вод морей и океанов — пару $^7\text{Be}/^{234}\text{Th}$.

Около 75% ^7Be образуется в стратосфере, однако время пребывания его в стратосфере (около 1 года) велико по сравнению с периодом полураспада. Поэтому ^7Be , поступающий с выпадениями, имеет в основном тропосферное происхождение. Тем не менее возможны импульсные поступления стратосферного воздуха в тропосферу, вызывающие резкое повышение содержания космогенных радионуклидов. Как правило, такие процессы происходят весной или летом. Таким образом, ^7Be и другие космогенные радионуклиды являются индикаторами поступления компонентов стратосферы — озона, продуктов деления, некоторых продуктов вулканической активности. Скорость образования ^7Be в тропосфере практически не зависит от широты, тогда как стратосферная скорость образования на полюсах на порядок выше, чем на экваторе.

Показано, что бóльшая часть ^7Be в атмосфере связана с аэрозольными частицами размером не более 1,1 мкм. В основном ^7Be поступает на подстилающую поверхность с осадками. Менее 10% ^7Be выводится из атмосферы сухим путем. Как правило, наблюдается положительная корреляция между поступлением ^7Be и общим количеством осадков. Так, коэффициент корреляции (r^2) для дождевой воды, отобранной в Швейцарии, составил 0,66. Напротив, чем больше количество выпавших осадков, тем ниже в них удельная активность ^7Be . Показано, что удельная активность осад-

ков при длительных снегопадах существенно уменьшается по мере вымывания ^7Be из атмосферы. Наблюдалась также положительная корреляция между содержанием ^7Be и ^{210}Pb в выпадениях ($r^2 = 0,91$) [19]. Среднее время пребывания ^7Be в тропосфере оценивается в 22–48 суток.

Силкером [20] были проведены детальные исследования вертикального распределения ^7Be в морской воде, исследованы временные и широтные изменения содержания ^7Be в воздухе и поверхностных водах. Типичный профиль активности бериллия-7 в океанических водах представлен на рис. 7.6. Предложено использовать ^7Be для оценки скоростей вертикальной диффузии в области пикноклина. Интегрированием кривых вертикального распределения получен запас ^7Be в водной толще. Период полураспада ^7Be относительно невелик, поэтому можно предположить, что распределение бериллия в водной толще имеет стационарный характер. Тогда скорость распада бериллия-7 равна его потоку через границу раздела вода–воздух. Скорость оседания аэрозолей на поверхность океана можно определить из соотношения

$$V(\text{см/с}) = \frac{\Phi(\text{атомов/см}^2 \cdot \text{с})}{C(\text{атомов/см}^3)}, \quad (7.7)$$

где Φ — поток ^7Be через границу раздела вода–воздух, а C — концентрация ^7Be в атмосфере.

Соотношение (7.7) может быть использовано для оценки потоков многих веществ, связанных с аэрозольными частицами, в том случае, если известно содержание вещества в атмосфере и скорость оседания ^7Be [21].

Широтное распределение бериллия в поверхностных водах, по-видимому, неоднородно. Подобно торию-234, бериллий-7 может быть успеш-

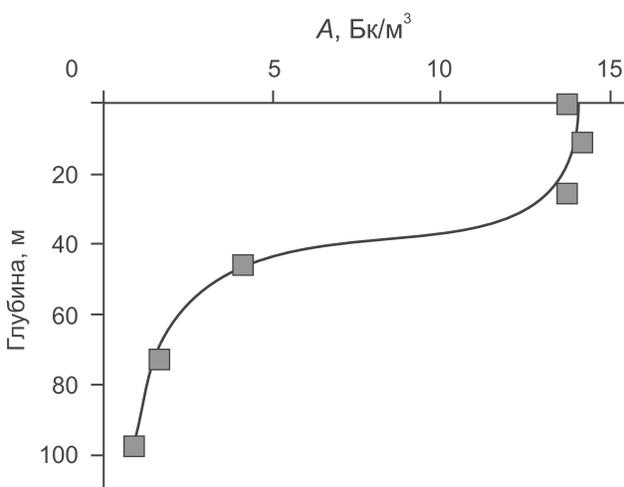


Рис. 7.6. Вертикальное распределение ^7Be в поверхностном слое вод Атлантического океана (36° с. ш. 68° з. д.) [20]

но применен для исследования процессов седиментации. Бериллий-7 поступает из атмосферы преимущественно в растворенной форме, однако, как и торий, легко захватывается взвешенным веществом. Поведение бериллия-7 в водной толще проиллюстрировано на рис. 7.2. Коэффициент распределения бериллия между водой эстуарных и прибрежных зон и взвешенным веществом составляет около 10^5 [6].

7.1.4. ФОСФОР-32 И ФОСФОР-33

Космогенные изотопы фосфора ^{32}P и ^{33}P представляют интерес как потенциальные трассеры для исследования процессов, происходящих в тропосфере, а также для исследования биологического цикла фосфора, главным образом в поверхностных водах океана. Образование и поведение этих радионуклидов в атмосфере подчиняется в целом тем же закономерностям, которые выше были описаны для бериллия-7. Однако имеется весьма ограниченное количество работ, в которых приводятся оценки потоков космогенных изотопов фосфора (особенно ^{32}P) из атмосферы. По-видимому, это обусловлено методическими трудностями, связанными с определением низких активностей изотопов фосфора в природных объектах.

Васером и Бэконом [22] проведены длительные исследования выпадений космогенных изотопов фосфора на Бермудских островах. На рис. 7.7 показаны сезонные изменения удельной активности ^{32}P и ^{33}P в атмосферных выпадениях. Отношение активностей $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ менялось в довольно узких пределах (0,66–1,22). Показано, что изменения изотопного соотношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ статистически значимы. Среднее отношение за год составило 0,96. В этой работе проведен анализ имеющихся в литературе данных по соотношению $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$. Несмотря на большой разброс содержания обоих изотопов в выпадениях и в воздухе, их соотношение сохраняет относительное постоянство. В подавляющем большинстве работ, выполненных на различных широтах в обоих полушариях, оно находится в пределах 0,40–1,24.

Соотношение $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ может дать информацию о времени жизни аэрозолей. Так, в стратосфере, где время пребывания аэрозолей велико, активности ^{33}P и ^{32}P достигают равновесных значений, соотношение $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ максимально, поскольку ^{33}P имеет больший период полураспада. С увеличением времени пребывания тропосферных аэрозолей растет также доля относительно долгоживущего фосфора-33. Для оценки времени пребывания аэрозолей предложена простая модель, в которой предполагается, что оба изотопа образуются с постоянной скоростью и полностью вымываются из атмосферы во время дождя. Тогда радиоактивность каждого изотопа в воздушной массе (A) должна определяться скоростями его распада и образования (Q), а также временем облучения («возрастом») воздушной массы (t):

$$A = Q(1 - e^{-\lambda t})$$

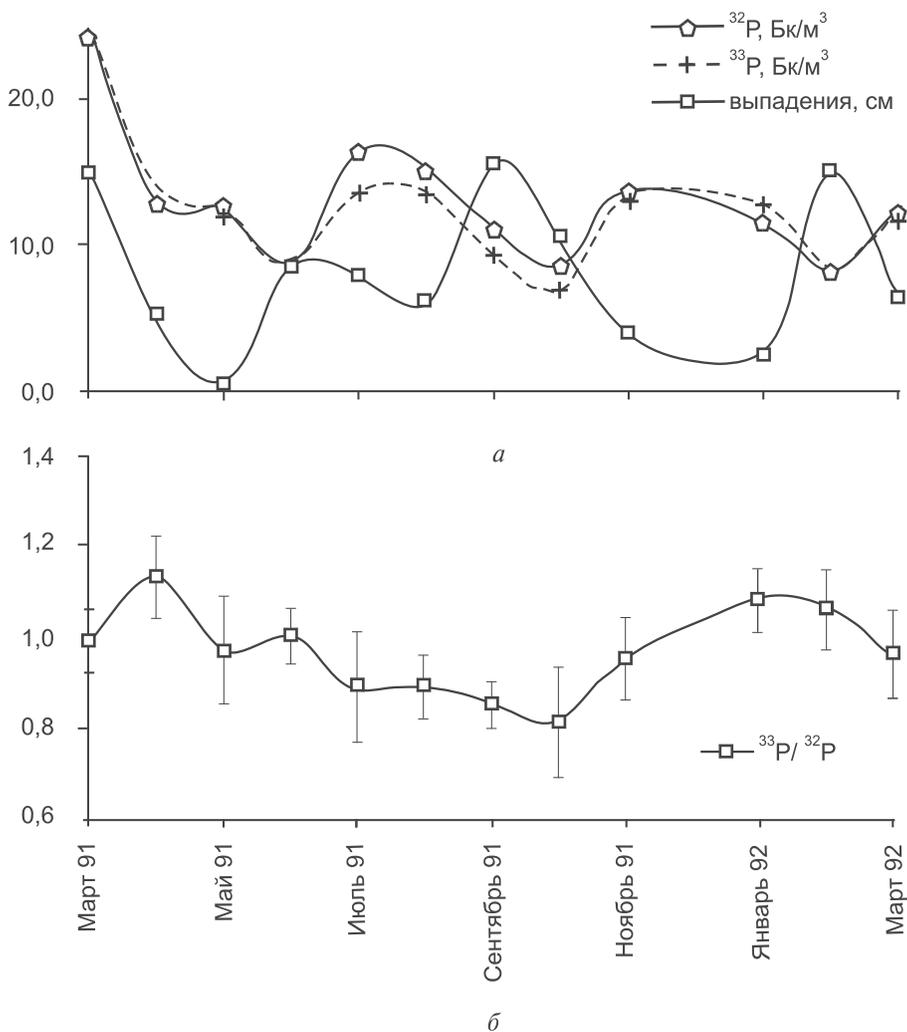


Рис. 7.7. Сезонные изменения удельной активности изотопов фосфора и общего количества атмосферных выпадений (а) и изменчивость соотношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ на Бермудских островах [22]

Следовательно, соотношение активностей изотопов определяется выражением

$$R = \frac{A_{33}}{A_{32}} = \frac{Q_{33}}{Q_{32}} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda_{33}t})}{(1 - e^{-\lambda_{32}t})} \quad (7.8)$$

Пользуясь выражением (7.8), можно определить нижний и верхний предел для соотношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$:

$$R_0 = \frac{Q_{33}}{Q_{32}} \cdot \frac{\lambda_{33}}{\lambda_{32}}$$

$$R_e = \frac{Q_{33}}{Q_{32}} = 1,77R_0$$

где R_0 — первоначальное соотношение активностей при $t = 0$, т. е. сразу после промывания атмосферы, R_e — равновесное отношение, устанавливающееся при длительном (150–200 дней) облучении аэрозолей. Подобная модель хорошо описывает наблюдаемый диапазон значений изотопного соотношения (0,66–1,22), если принять первоначальное значение близкое к 0,7. На рис. 7.8. показаны изменения R в аэрозолях по мере облучения. Расчеты проводились по соотношению (7.8) для различных начальных условий.

Регулярные измерения активности стронция-90 в атмосферных выпадениях на Бермудских островах с 1967 по 1974 гг. показали, что, как правило, наблюдается сезонный пик в феврале–мае, обусловленный импульсным поступлением стратосферного воздуха. Это же явление может быть причиной высокого отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$. Время пребывания аэрозолей в тропосфере непостоянно и, в частности, увеличивается с высотой. Таким образом, интенсивное вертикальное перемешивание приводит к поступлению в нижние слои аэрозолей с больших высот, способствуя их удалению. Этим явлением может объясняться поступление аэрозолей, обедненных фосфором-33, в летнее время, когда процессы вертикального перемешивания существенно интенсивнее. Среднее время облучения,

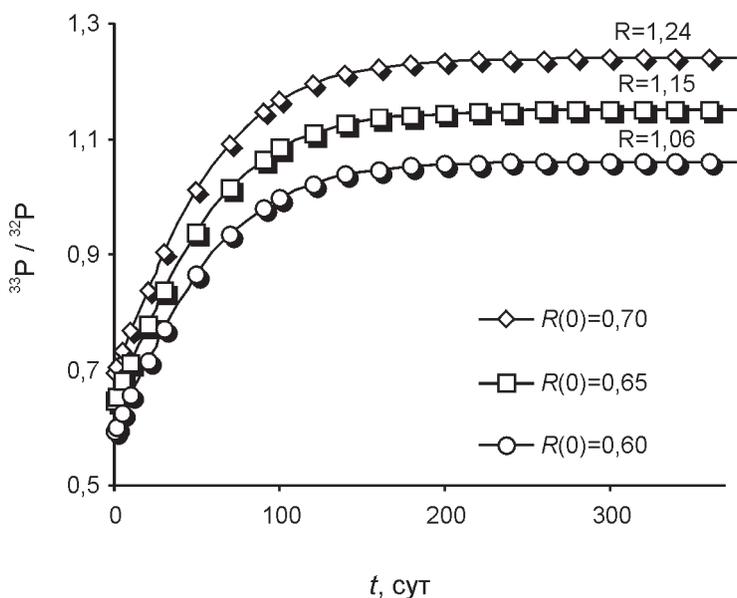


Рис. 7.8. Соотношение активностей $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$, рассчитанное при различных начальных условиях

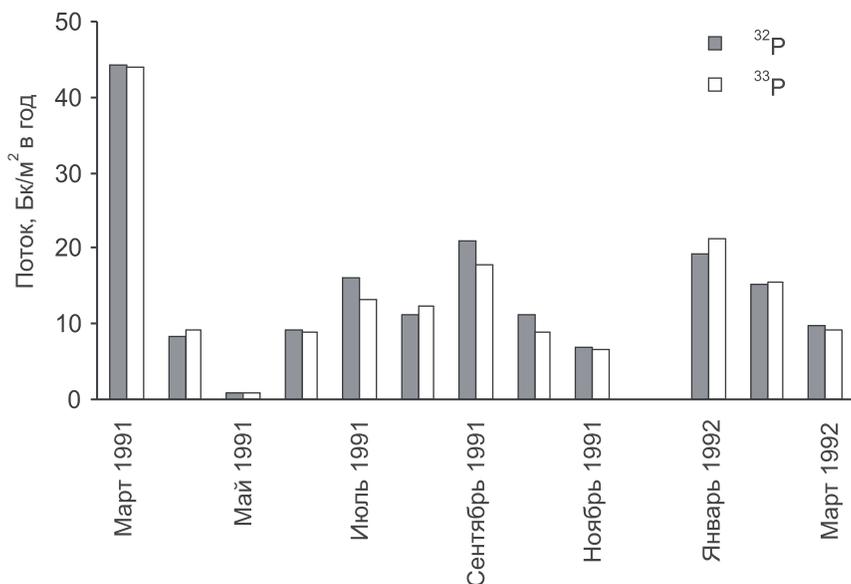


Рис. 7.9. Сезонная изменчивость потоков космогенных изотопов фосфора

рассчитанные по соотношению $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$, менялись в пределах от 27 ± 7 дней (июль—ноябрь 1991 г.) до 50 ± 10 дней (январь—март 1992 г.). Сезонная изменчивость потоков изотопов фосфора показана на рис. 7.9.

7.1.5. КРЕМНИЙ-32

Космогенный радионуклид ^{32}Si представляет интерес как потенциальный трассер для исследования процессов, время протекания которых измеряется столетиями. По своему периоду полураспада он занимает промежуточное положение между такими радионуклидами, как ^{210}Pb (22,3 года), ^3H (12,3 лет) с одной стороны и ^{14}C (5730 лет) — с другой (см. рис. 7.1). Потенциальные области применения этого трассера — гляциология и исследования океана. Однако содержание ^{32}Si в окружающей среде крайне низкое. Так, радиоактивность ^{32}Si в атмосферных выпадениях, как правило, не превышает 10 Бк на тонну. Атомное отношение $^{32}\text{Si}/\text{Si}$ также крайне невелико и часто находится на пределе возможностей даже такого чувствительного метода, как ускорительная масс-спектрометрия (УМС). Так, минимальное определяемое методом УМС соотношение $^{32}\text{Si}/\text{Si}$ равно $4 \cdot 10^{-15}$, а значения для атмосферных выпадений и ледников меняются в пределах 10^{-14} — 10^{-15} .

К настоящему времени получено относительно немного данных о содержании ^{32}Si в природных объектах, в основном определения ограничены северным полушарием. По-видимому, широтная и сезонная изменчивость поступления ^{32}Si подчиняется тем же закономерностям, что и для других космогенных радионуклидов. Так, выпадения ^{32}Si растут

к полюсам и достигают наибольших значений в Антарктике. В Северном полушарии максимум поступления ^{32}Si наблюдается ранним летом. Существенный вклад в современное соотношение $^{32}\text{Si}/\text{Si}$ внесли атмосферные испытания ядерного оружия. В начале 1960-х гг. наблюдался максимум выпадений ^{32}Si [23].

Таким образом, применение ^{32}Si ограничено крайне низким уровнем знаний о его геохимическом цикле и методическими проблемами, связанными с определением низких уровней радиоактивности.

7.2. ИСКУССТВЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ

Примером эффективного применения искусственных радионуклидов для исследования процессов вертикального перемешивания являются работы, проведенные американскими исследователями в Черном море [24]. После аварии на ЧАЭС основным путем поступления $^{134,137}\text{Cs}$ и ^{90}Sr в Черное море стали атмосферные выпадения в начале мая 1986 г. Эти радионуклиды в морской воде находятся преимущественно в растворенной форме, со взвесью связано менее 1% от общего их количества. Благодаря импульсному характеру поступления на поверхность и консервативному поведению эти радионуклиды явились идеальными трассерами для исследования вертикального перемешивания водных масс. В течение 1986–1992 гг. сотрудниками Вудсхоллского океанографического института проводились регулярные исследования вертикального распределения искусственных радионуклидов в водной толще [24]. Эти работы позволили оценить скорость проникновения поверхностных вод ниже границы сероводородного слоя. Соотношение $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ позволило определить долю радиоактивного цезия, имеющего Чернобыльское происхождение, и вычесть часть ^{137}Cs , обусловленную глобальными выпадениями. На рисунке 7.10 показано изменение активности цезия-137 за период с 1986 по 1992 гг. в зависимости от солёности. Уменьшение наклона кривой с течением времени характеризует динамику вертикального проникновения радионуклида в водную толщу. Нижняя граница кислородного слоя ($\text{O}_2 < 5$ мкмоль) соответствует солёности 20,5‰, верхняя граница сероводородного слоя ($\text{H}_2\text{S} > 5$ мкмоль) — солёности 21,0‰.

Соотношение $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ в морской воде также может дать ценную информацию о поведении, путях поступления и происхождении радионуклидов. Так, для дочернобыльских атмосферных выпадений характерно соотношение $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ равное 1,45 [24]. Такое соотношение наблюдается в поверхностных водах в открытом океане, в тех местах, где отсутствуют местные источники искусственных радионуклидов. По-видимому, в Черном море соотношение $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ до аварии на ЧАЭС составляло несколько менее 1 в поверхностных водах и несколько более 1 в глубинных, отличающихся большей солёностью [24]. Непосредственно после аварии в атмосферных выпадениях отношение $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ составляло 5–6, такие же значения наблюдались и в поверхностных водах Черного моря.

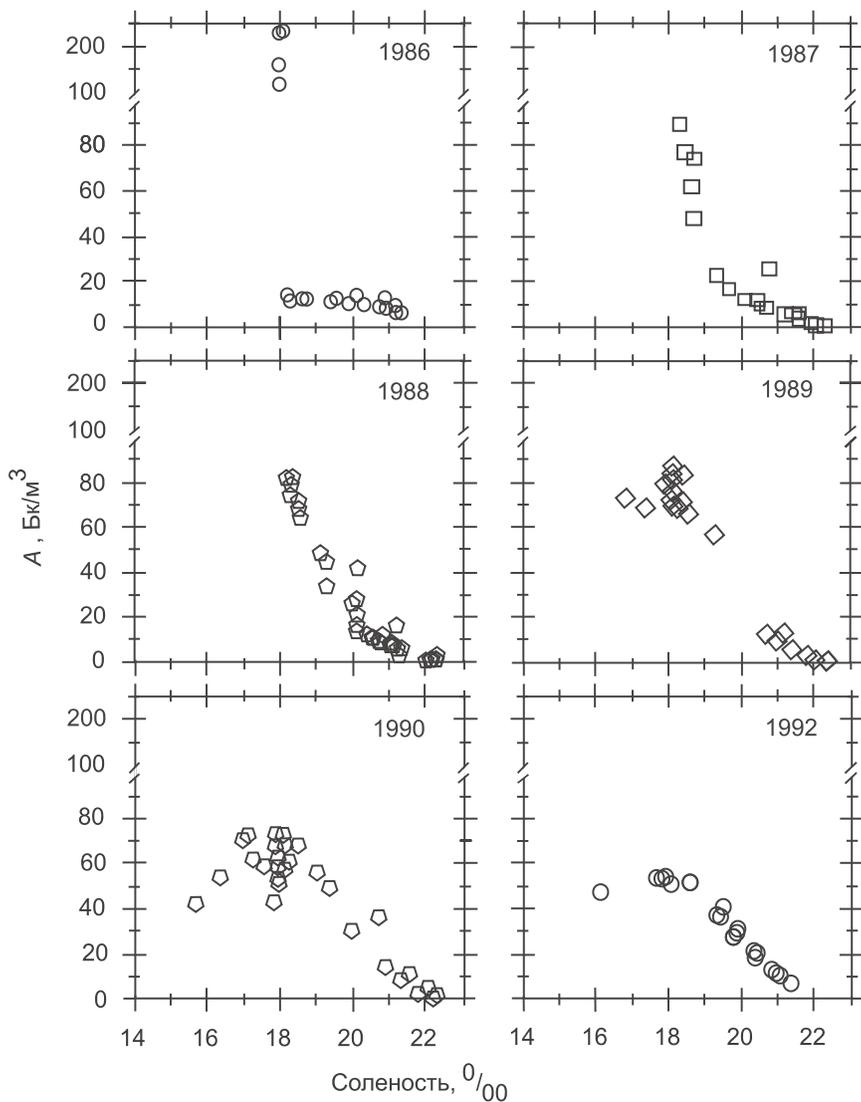


Рис. 7.10. Динамика вертикального проникновения ^{137}Cs в водную толщу [24, 25]

К 1987 г. это соотношение в поверхностных водах уменьшилось до $3,7 \pm 0,6$. Хотя соотношение $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ не дает новой информации о вертикальном перемешивании водных масс, оно может служить индикатором поступления речной воды, которая обогащена ^{90}Sr [24].

Соотношение изотопов $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ позволило оценить скорость и направление переноса вод в Северном море, Северной Атлантике и Арктике. Предполагалось, что основным источником ^{134}Cs и ^{137}Cs являлись

сбросы предприятия в Селлафилде. Вклад предприятия на мысе Аг не поддается точному учету, но им можно в большинстве случаев пренебречь, поскольку он в десятки раз меньше вклада Селлафилда (рис. 7.11). При расчете времен переноса водных масс учитывалось также содержание ^{137}Cs , поступившего с атмосферными выпадениями, которое в поверхностных водах Северной Атлантики составляло примерно 3 Бк/м^3 . Средние времена переноса вод от Селлафилда до северного побережья Норвегии, рассчитанные таким методом, составили 5–6 лет, до острова Медвежий — 6–7 лет, к северу от Шпицбергена — 7–8 лет.

Во второй половине 1990-х гг. Кершоу с сотрудниками применили ^{99}Tc в качестве трассера для определения скорости перемещения водных масс в Северной Атлантике и Арктике [27]. Такая возможность возникла благодаря импульсному поступлению технеция с жидкими сбросами Селлафилда в 1995 г. (см. рис. 2.10, б) и консервативному поведению технеция в морской воде. Для анализа отбирали поверхностную воду и водоросли *Fucus vesiculosus*, способные концентрировать технеций ($K_D \approx 1 \cdot 10^5$). Полученные таким образом скорости горизонтального переноса водных масс

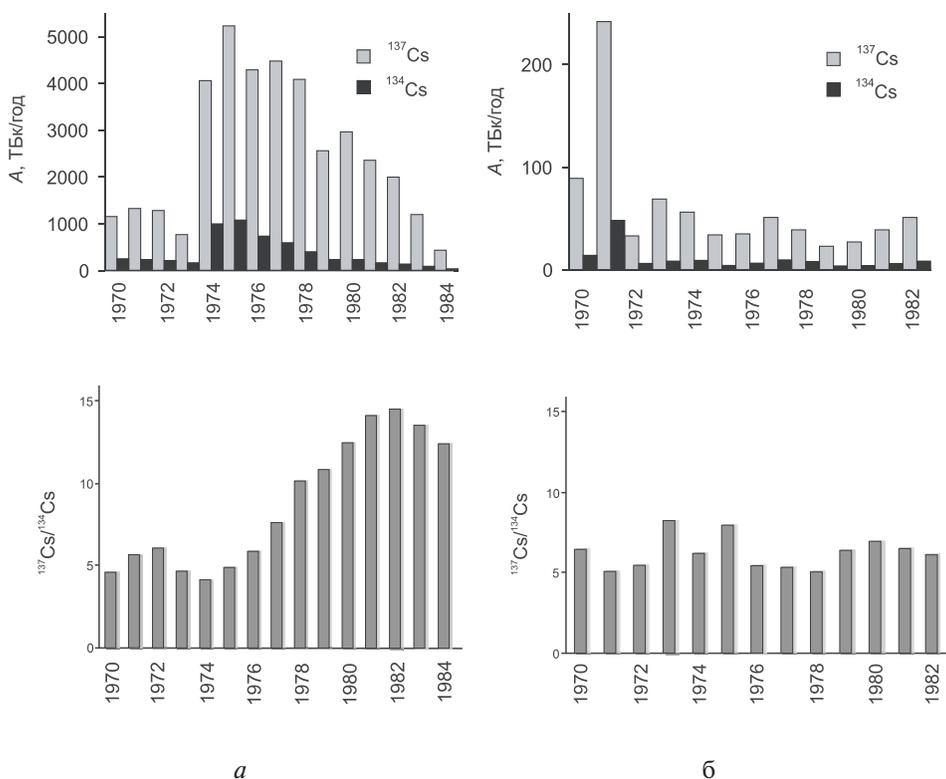


Рис. 7.11. Годовые сбросы изотопов цезия предприятиями в Селлафилде (а) и на мысе Аг (б) и соотношение $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$ [26].

оказались существенно выше ранее определенных с помощью изотопов цезия.

Развитие ускорительной масс-спектрометрии позволило активно использовать ^{129}I в качестве трассера для исследования переноса водных масс. В частности, ^{137}Cs и ^{129}I , а также их соотношение было применено для исследования взаимодействия атлантических и тихоокеанских вод в Центральной Арктике и для оценки времени переноса атлантических вод в Баренцево и Карское моря [28]. Оба эти радионуклида проявляют консервативное поведение в морской воде. Нет единого мнения относительно атомного соотношения $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ в глобальных выпадениях. По некоторым данным оно составляет 1,6 в пересчете на 1962 г., а по теоретическим расчетам, основанным на выходе продуктов деления ^{238}U под действием быстрых нейтронов, — 0,23. Это соотношение на несколько порядков выше для сбросов перерабатывающих предприятий, поскольку большая часть ^{137}Cs удаляется в процессе переработки. В пробах из Карского и Баренцева морей это соотношение колебалось в пределах 71 ± 5 – 186 ± 7 . Хотя источники ^{129}I и ^{137}Cs в Арктике одинаковы, динамика поступления этих радионуклидов существенно различается. Смит с соавторами предприняли попытку восстановить хронологию поступле-

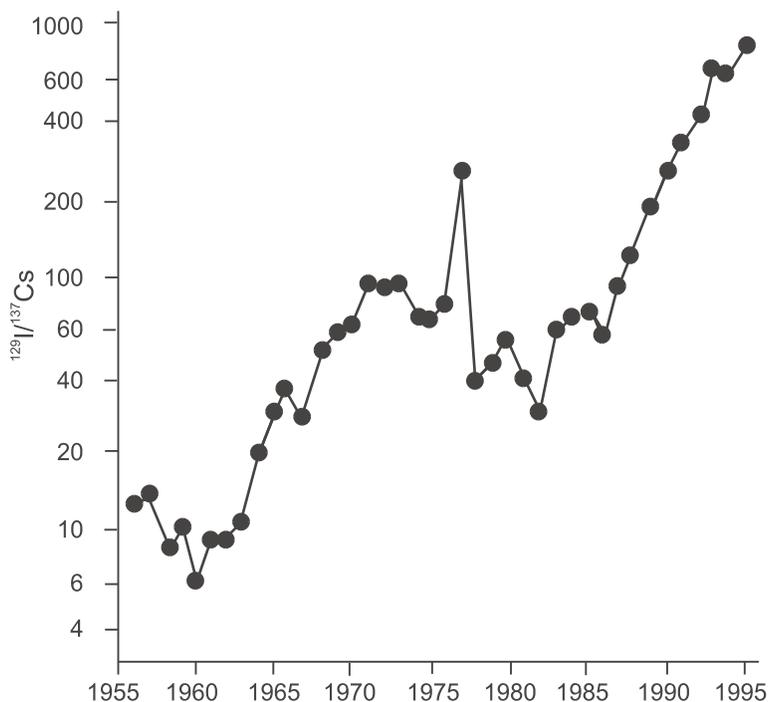


Рис. 7.12. Изменение атомного отношения $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ в водах Норвежского течения [28]

ния радионуклидов в воды Норвежского течения на основе имеющихся данных по сбросам предприятий в Селлафилде и на мысе Аг. Радиоактивность ^{137}Cs в водах Норвежского течения имеет два выраженных максимума, один из которых соответствует 1979 г., другой — аварии на ЧАЭС. Основным источником радиоактивного иода, напротив, является предприятие на мысе Аг, и радиоактивность вод Норвежского течения по ^{129}I возрастает с начала 1970-х гг. Данные приведены до 1995 г., когда наблюдалась наибольшая активность. Время переноса от мыса Аг до северного побережья Норвегии составляет около 15–17 месяцев. Отношение $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ в водах Норвежского течения менялось со временем достаточно сложным образом: пока основным источником радионуклидов были атмосферные ядерные взрывы (до 1963 г.), это отношение не превышало 10, затем в период с 1963 по 1986 гг. отношение постепенно росло (в диапазоне 10–100). С 1986 г. начался интенсивный рост отношения, поскольку сбросы ^{137}Cs (Селлафилд) сокращались, а ^{129}I (мыс Аг) — росли (рис. 7.12). По мере поступления атлантических вод в Арктику, отношение $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ постепенно уменьшается за счет разбавления. Для того чтобы оценить время переноса водных масс по отношению $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$, построено семейство кривых (рис. 7.13.), соответствующих перемешиванию вод Норвежского течения и вод, имеющих фоновое отношение $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$. Крайние точки кривой соответствует водам Норвежского течения (отсутствие разбавления) и разбавлению в 100 раз. Каждому времени переноса соответствует своя кривая. Таким образом, нанося на семейство кривых разбавления экспериментальные точки, можно оценить время переноса водных масс [28].

Такой подход имеет существенное ограничение, вызванное тем, что в период с 1968 по 1986 гг. отношение $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ менялось незначительно. Следовательно, для проб, отобранных в 1993 г., предельный определяемый возраст составлял 6–7 лет. Время переноса вод Норвежского течения в восточную часть Баренцева моря составило примерно 2 года, для глубины 175 метров — 3 года. Для поверхностных вод в области впадины Св. Анны и Новоземельской впадины этот период составил 3–5 лет, для глубинных вод Новоземельской впадины — 5–6 лет.

Роль биоты в вертикальном переносе взвешенного вещества исследовали с помощью короткоживущих продуктов деления [29]. Автоматическая седиментационная ловушка была установлена в северо-западной части Средиземного моря на глубине 200 метров в 15 милях от Корсики ($42^\circ 43,9' \text{ с. ш. } 08^\circ 31,3' \text{ в. д.}$) с 13 апреля по 21 мая 1986 г. Глубина моря в этой точке составляет 2200 м. Каждый из сосудов ловушки был заполнен формалином и улавливал частицы в течение 6,25 суток. 26 апреля произошла авария на Чернобыльской АЭС. В Монако (77 миль от места постановки ловушек) рост атмосферной радиоактивности наблюдался с 30 апреля и продолжался до 3 мая. В последующие два дня с дождями выпало 80% от общего количества радионуклидов, осевших в Монако. Через неделю техногенная радиоактивность атмосферы упала до 1% от пикового

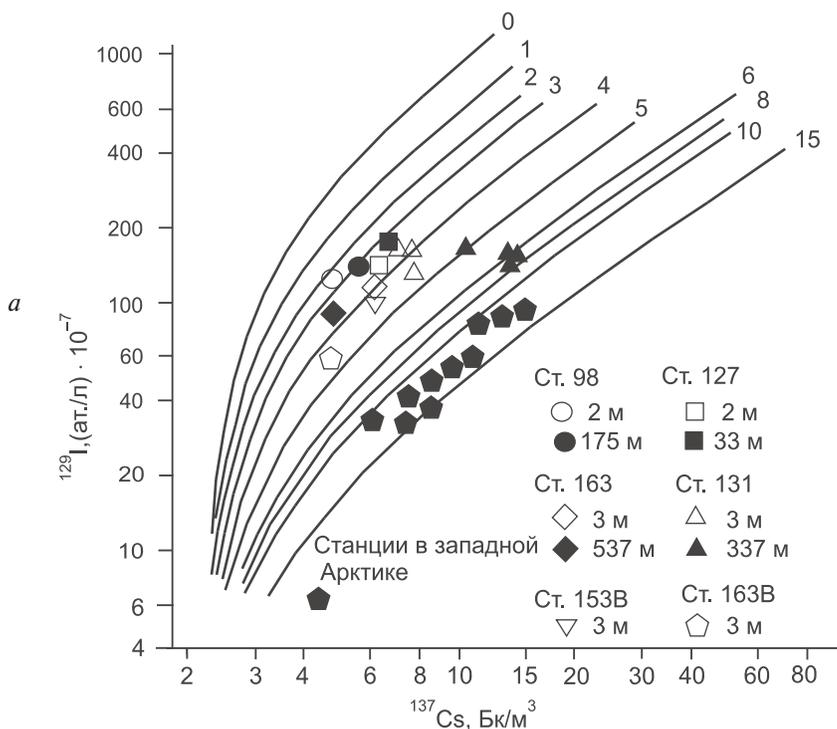


Рис. 7.13. Оценка времени переноса водных масс (*a*) и схема расположения станций (*б*). На рисунке *a* кривые смешивания соответствуют разному времени переноса [28]

значения. Таким образом, наблюдалось импульсное поступление радионуклидов 4–5 мая 1986 г.

Гамма-спектрометрический анализ материала из ловушек показал, что техногенные радионуклиды, поступившие в поверхностный слой воды, быстро проникли на глубину 200 м. Максимум радиоактивности в ловушках наблюдался между 8 и 15 мая, таким образом, среднее время вертикального переноса составило 7 суток, что соответствует средней скорости седиментации 29 м/сут (рис. 7.14).

Исследования, проведенные в начале 1960-х гг., показали наличие тех же короткоживущих продуктов деления в морских огурцах на глубине 2800 м в северо-восточной части Тихого океана. Эти факты не могут быть объяснены осаждением частиц, попавших из атмосферы, по закону Стокса. Тогда же было высказано предположение [30], что продукты деления в поверхностном слое связываются зоопланктоном в фекальные пеллеты, которые оседают значительно быстрее благодаря относительно крупному размеру и высокой плотности. Для проверки этой гипотезы был проведен отбор проб зоопланктона 6 мая в месте установки ловушек в слое 0–20 м. Зоопланктон, представленный преимущественно взрослыми копеподами *Centropages typicus* (97%), был помещен в специальный контейнер, заполненный фильтрованной морской водой и снабженный ловушкой для сбора пеллет. Гамма-спектрометрический анализ показал присутствие продуктов деления в пеллетах, соотношение продуктов деления соответствовало материалу из ловушек. Исследование под микроскопом взвеси, собранной в ловушках, показало высокое содержание фекальных пеллет (до 70% в пересчете на сухой вес вещества, отобранного 8–15 мая). Пеллеты существ-

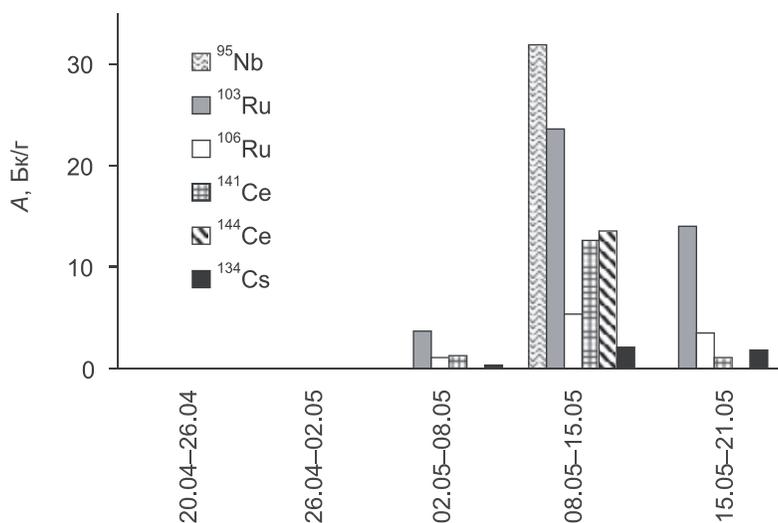


Рис. 7.14. Удельная радиоактивность материала из седиментационных ловушек, установленных в северо-западной части Средиземного моря весной 1986 г. [29]

Таблица 7.1

Соотношение активности продуктов деления в природных объектах [29]

Объект	Дата отбора	$^{137}\text{Cs}/^{141}\text{Ce}$	$^{103}\text{Ru}/^{141}\text{Ce}$	$^{103}\text{Ru}/^{137}\text{Cs}$
Воздух	03.05.1986	58	110	1,9
Морская вода	07.05.1986	11	8,0	0,73
Зоопланктон	06.05.1986	1,7	14	8,2
Свежие пеллеты	06.05.1986	7,0	18	2,5
Ловушечный материал с 200 м	11.05.1986	0,27	1,8	6,8

венно обогащены продуктами деления по сравнению с производящим их зоопланктоном, таким образом, эти радионуклиды, в частности изотопы Ru, Cs и Ce, практически не усваиваются копеподами.

Различное химическое поведение цезия, церия и рутения приводит к их фракционированию в процессе вертикального транспорта. Соотношения $^{137}\text{Cs}/^{141}\text{Ce}$, $^{103}\text{Ru}/^{141}\text{Ce}$ и $^{103}\text{Ru}/^{137}\text{Cs}$ в воздухе, в нефилтрованной воде, зоопланктоне, пеллетах и ловушечном материале приведены в табл. 7.1. Представленные данные позволяют сделать вывод, что церий имеет склонность связываться со взвешенным веществом, тогда как цезий и рутений ведут себя консервативно.

Искусственные радионуклиды успешно применяют для датирования донных осадков в тех случаях, когда скорости осадконакопления достаточно велики. Примером может служить проба, отобранная в восточном секторе Черного моря ($41^\circ 58,8'$ с. ш. $40^\circ 12,2'$ в. д., глубина моря — 1880 м) (рис. 7.15). Послойный анализ донного осадка показал наличие двух максимумов содержания ^{137}Cs . Верхний максимум активности ^{137}Cs соответствует Чернобыльской аварии, нижний можно соотнести с максимумом глобальных выпадений в 1963 г. Часто параллельно с датированием по цезию-137 проводят определение неравновесного свинца-210.

7.3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИСТОЧНИКОВ ПОСТУПЛЕНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ

Сейлс, Ливингстон и Пантелеев [31] применили соотношения $^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ и $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ для идентификации источников загрязнения эстуария реки Обь. Предполагалось, что локальным источником радионуклидов могло служить старейшее советское предприятие по переработке облученного ядерного топлива — ПО «Маяк», расположенное на реке Теча, принадлежащей системе Оби. Для сравнения были проанализированы донные отложения реки Таз, заведомо не имеющей местных источников загрязнения. Глобальным выпадениям соответствует соотно-

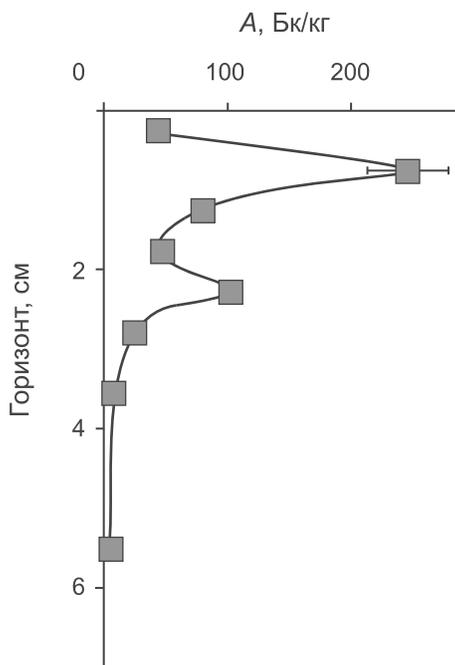


Рис. 7.15. Вертикальное распределение ^{137}Cs в донных осадках Черного моря — восточный сектор (данные получены авторами)

шение $^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$, равное 0,012 в 1962 г. Это отношение подтверждено многочисленными анализами почв. Близкие значения получены и для озер, не имеющих дополнительных источников радионуклидов. Для илов реки Теча соотношение $^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ меняется в довольно широких пределах, но всегда существенно меньше значения, установленного для глобальных выпадений, и в среднем составляет $0,0033 \pm 0,002$ [32]. Таким образом, соотношение $^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ может служить чувствительным индикатором источника поступления радионуклидов. Результаты данной работы говорят о том, что радионуклиды поступили в эстуарии Оби и Таза преимущественно в результате атмосферных ядерных взрывов. Существенных отклонений от глобального соотношения $^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ в пробах из Оби и Таза не выявлено. Однако соотношение $^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ сложно интерпретировать однозначно, поскольку геохимическое поведение цезия и плутония существенно различается, коэффициенты распределения этих элементов между водой и осадками меняются в довольно широких пределах (до двух порядков) в зависимости от гранулометрического и минерального состава осадков, солености воды и концентрации растворенного углерода.

Более надежный индикатор, который может дать информацию об источнике радионуклидов, — соотношение $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$. Это соотношение

исследовано в зависимости от широты [33], и для 60–70° с. ш. принимает значение $0,040 \pm 0,005$. Для илов реки Теча получено значение $0,012$ [32]. В исследованных пробах из Оби и Таза не выявлено значимых отличий соотношения $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ от глобального. Таким образом, по мнению авторов цитируемой работы [31], преобладающий источник техногенных радионуклидов в нижнем течении реки Обь — атмосферные ядерные испытания.

Кохран с коллегами [34] применили графический метод идентификации источников поступления радионуклидов. Графики строили в координатах $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ — $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ и $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ — $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$. Было обнаружено, что точки, соответствующие осадкам Оби, лежат на прямой, соединяющей точки, соответствующие сбросам ПО «Маяк» и стратосферным выпадениям после ядерных взрывов. Таким образом, по крайней мере два источника вносят вклад в загрязнение региона радионуклидами (рис. 7.16).

Нептуний-237 образуется при взрыве мощных термоядерных боеприпасов, наибольшее атомное отношение $^{237}\text{Np}/^{239}\text{Pu} = 0,48 \pm 0,07$ характерно для атмосферных выпадений северного полушария. Следовательно, это отношение можно использовать для идентификации источника радионуклидов. Однако существенные различия в химических свойствах плутония и нептуния могут приводить к их фракционированию, поэтому, отношение $^{237}\text{Np}/^{239}\text{Pu}$ может меняться по мере удаления от источника.

В работе Купера с соавторами [35] обобщен обширный материал по соотношению изотопов плутония и нептуния различного происхождения (см. табл. 7.2). Следует отметить, что изотопное отношение плутония, поступавшего в окружающую среду при ядерных взрывах, сильно менялось в зависимости от мощности и типа боезаряда. Например, при взрыве мощностью около 4 кт в атмосферных выпадениях наблюдаются атомные соотношения изотопов плутония $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ и $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, равные $0,0326$ и $0,0011$ соответственно. При взрыве более мощного заряда (31 кт) эти соотношения составляют $0,0355$ и $0,0011$. Результатом американских атмосферных ядерных взрывов на островах Тихого океана (взрыв «Майк» 31.10.1952, взрыв «Браво» 28.02.1954) стало поступление плутония с повышенными изотопными соотношениями $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ и $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ и пониженным соотношением $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$. Таким образом, эти изотопные соотношения могут служить индикаторами поступления тихоокеанских вод. Напротив, при взрывах малой мощности образуется лишь незначительное количество тяжелых изотопов плутония (^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu).

Соотношения $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ и $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ существенно различаются для сбросов Селлафилда и глобальных выпадений, и этот факт можно использовать для идентификации основных источников техногенных радионуклидов в Арктике. Однако в пробах донных осадков, отобранных в Оби, обнаружено повышенное содержание ^{238}Pu по сравнению с глобальными выпадениями продуктов атмосферных испытаний ядерного оружия (с учетом аварии спутника SNAP-9A). Отношение активностей $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$

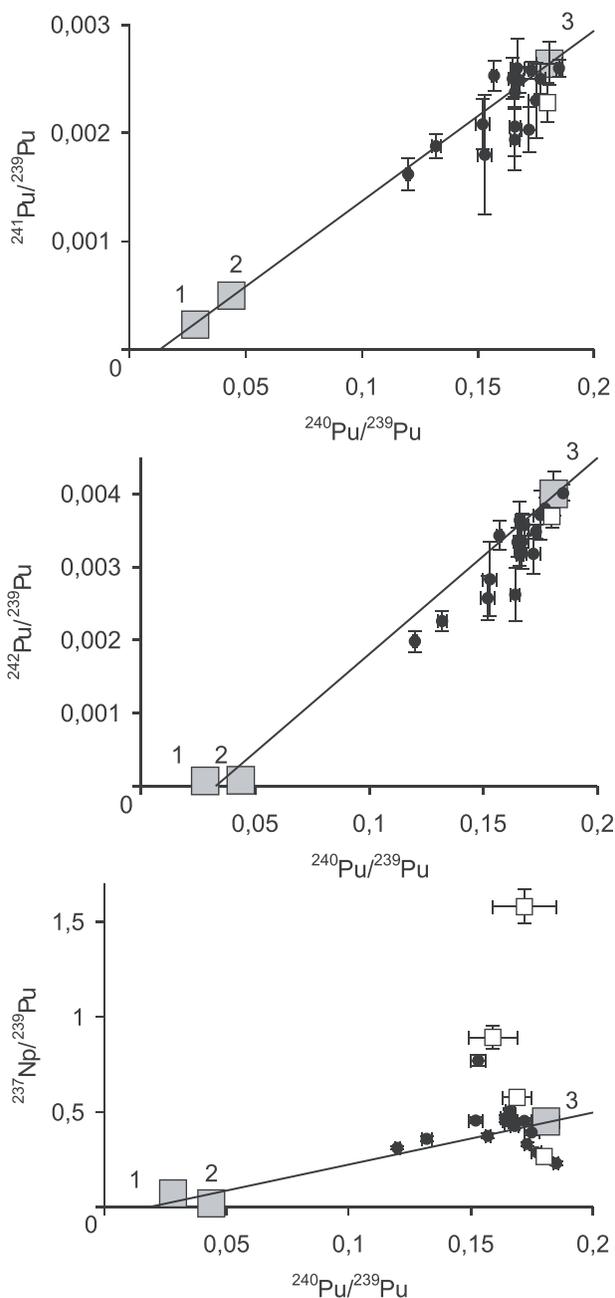


Рис. 7.16. Изотопные отношения плутония и отношение $^{237}\text{Np} / ^{239}\text{Pu}$ в пробах взвеси и донных осадков р. Обь с притоками (Иртыш, Тобол, Таз) [34].

Цифрами обозначены точки, соответствующие Кыштыму (1), Семипалатинску (2), глобальным выпадениям в Северном полушарии (3) [35]. Незакрашенные квадраты — донные осадки, черные точки — взвесь

Таблица. 7.2

Атомные отношения изотопов трансурановых элементов на 1.01.95 [35]

Источник поступления	$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{237}\text{Np}/^{239}\text{Pu}$
Глобальные выпадения (Северное полушарие)	$(1,77 \pm 0,32) \cdot 10^{-4}$	$0,1808 \pm 0,0057$	$(2,64 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	0,45
Взрывы мощностью менее 100 кт (Семипалатинск, Новая Земля)	$(1,57 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	$(4,38 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	$(4,99 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	$(7,89 \pm 0,26) \cdot 10^{-5}$	$(2,08 \pm 0,13) \cdot 10^{-2}$
Взрыв «Майк» (Энвенток)	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$0,363 \pm 0,004$	$(5,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	
Взрыв «Браво» (Бикини)	$(7,91 \pm 0,92) \cdot 10^{-6}$	$0,32 \pm 0,03$	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$		$0,42 \pm 0,04$
Кыштым	$(3,34 \pm 0,89) \cdot 10^{-5}$	$(2,82 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	$(2,31 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	$(7,15 \pm 0,26) \cdot 10^{-5}$	$(7,27 \pm 0,29) \cdot 10^{-2}$
Селлафилд	$1,18 \cdot 10^{-3}$	0,1838	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	1,69
Авария на ЧАЭС	$3,34 \cdot 10^{-3}$	0,563	0,140	$4,29 \cdot 10^{-2}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$

в этих образцах составило 0,05, что превышает величину, характерную для глобальных выпадений. Наиболее вероятная причина — переработка на ПО «Маяк» судовых реакторов, топливо которых значительно обогащено ^{235}U . При захвате тепловых нейтронов ядрами ^{235}U образуется ^{236}U , затем ^{237}U , который распадается с образованием ^{237}Np . При дальнейшем захвате тепловых нейтронов получается ^{238}Np , который является предшественником ^{238}Pu [35].

Анализ проб донных осадков Оби и Енисея, проведенный Купером с коллегами, также показал влияние двух источников — атмосферных ядерных взрывов и перерабатывающих предприятий.

По сравнению с другими изотопами ^{241}Pu имеет небольшой период полураспада (14,3 года), поэтому соотношение $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ существенно меняется со временем.

В том случае, когда радиоактивное загрязнение обусловлено более чем двумя источниками (например, помимо перерабатывающих предприятий Сибири и глобальных выпадений присутствует вклад Селлафилда), интерпретация изотопных соотношений плутония может оказаться затруднительной. Изотопные отношения плутония в сбросах Селлафилда менялись со временем, что еще более осложняет идентификацию источников. Несовременная методика вскрытия проб донных осадков может исказить результат, поскольку плутоний, поступающий из различных источников, может находиться в разных физико-химических формах и при кислотной обработке пробы в разной степени переходит в раствор. Возможно, для идентификации сбросов предприятия в Селлафилде окажется перспективным использование соотношений $^{243}\text{Am}/^{239}\text{Pu}$ и $^{243}\text{Am}/^{245}\text{Cm}$ [35].

Изотопное соотношение $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$ было применено в 1985 г. для установления преобладающих источников радионуклидного загрязнения Белого моря [36]. В качестве трассера промышленных радиоактивных отходов использовали ^{134}Cs , отсутствующий в глобальных выпадениях. Промышленным загрязнением была охвачена вся акватория моря, распределение ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr однородно как в поверхностных, так и в глубинных водах. Уровни загрязнения поверхностных вод несколько ниже ввиду разбавления реками. Поскольку водообмен Белого и Баренцева морей достаточно интенсивный, можно считать, что транспорт радионуклидов от мест сброса занимает около 6 лет. Соотношение $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$ в 1978–1979 гг. в сбросах Селлафилда составляло $10,5 \pm 0,5$. К моменту поступления в Белое море это соотношение достигло 65. Средняя удельная активность воды Белого моря по ^{134}Cs составляла $0,15 \pm 0,01$ Бк/м³, а по ^{137}Cs получена удельная радиоактивность для поверхностной воды $12,6 \pm 0,3$, а для глубинной 19 ± 1 Бк/м³ соответственно. Таким образом, около 50% ^{137}Cs в глубинных водах и около 70% в поверхностных обусловлено промышленными сбросами предприятия в Селлафилде. Соотношение $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ в сбросах Селлафилда составляло в 1978–1979 гг. $8,5 \pm 1,7$. Однако из-за перехода цезия в донные осадки это соотношение сильно меняется по мере

удаления от источника, поэтому его сложно использовать для оценки поступления ^{90}Sr .

Авария на ЧАЭС привела к поступлению в окружающую среду значительных количеств ^{134}Cs . Этот изотоп отсутствует в глобальных выпадениях, поэтому в течение ряда лет соотношение $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$ использовали для идентификации радионуклидов чернобыльского происхождения. Первоначально это соотношение составляло 1,89. В настоящее время чернобыльский ^{134}Cs распался практически полностью (период полураспада его составляет 2,06 года). В качестве примера можно привести уже упоминавшуюся работу Бюсселера и Ливингстона [24, 25], которые использовали соотношение $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$ для определения доли чернобыльского цезия в Черном море.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Goldberg E. G.* Geochronology with Lead-210. — In: Radioactive Dating. IAEA. Vienna, 1963. P. 121.
2. Пути миграции искусственных радионуклидов в окружающей среде. Радиоэкология после Чернобыля / Под ред. Ф. Уорнера и Р. Харрисона. Пер. с англ. — М.: Мир, 1999. 512 с.
3. *Тумаева Н. А.* Ядерная геохимия. — М.: Изд-во МГУ, 2000. 336 с.
4. *Фоп Г.* Основы изотопной геологии. — М.: Мир, 1989. 590 с.
5. *Кунцов В.М.* ^{234}Th в водах Карского моря. — Геохимия, 1994, с. 1346.
6. *Huang Feng J., Cochran K., Hirschberg D. J.* ^{234}Th and ^7Be as tracers for the transport and dynamics of suspended particles in a partially mixed estuary. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, v. 63, p. 2487.
7. *Schell W. R.* Concentration, physico-chemical states and mean resident times of ^{210}Pb and ^{210}Po in marine and estuarine waters. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1977, v. 41, p. 1019.
8. *Legeleux F., Reyss J.-L., Etcheber H., Khripounoff A.* Fluxes and Balance of ^{210}Pb in the tropical Northeast Atlantic. — *Deep-Sea Res. I*, 1996, v. 43, p. 1324.
9. *Кунцов В. М.* Абсолютная геохронология донных осадков океанов и морей. — М.: Наука, 1986. 271 с.
10. *Joshi S. R., Shukla B. S.* Ab initio derivation of formulations for ^{210}Pb dating of sediments. — *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 1991, v. 148, p. 73.
11. *Joshi S. R., Shukla B. S., McNeely R.* The calculation of Lead-210 dates for McKay lake sediments. — *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 1988, v. 125, p. 341.
12. *Joshi S. R., McNeely R.* Detection of fallout ^{155}Eu and ^{207}Bi in ^{210}Pb -dated lake sediment core. — *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 1988, v. 122, p. 183.
13. *Krishnaswami S., Lal D., Martin J. M., Meybek M.* Geochronology of lake sediments. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1971, v. 11, p. 407.
14. *Nriagu J. O., Wong H. K. T., Snodgrass W. J.* Historical records of metal pollution in sediments of Toronto and Hamilton harbors. — *J. Great Lake Res.*, 1983, v. 9, p. 365.
15. *Durham R. W., Oliver B. G.* History of Lake Ontario contamination from the Niagara River by sediment radiodating and chlorinated hydrocarbon analysis. — *J. Great Lake Res.*, 1983, v. 9, p. 160.
16. *Carroll J., Williamson M., Lerche I., Karabanov E., Williams D. F.* Geochronology of Lake Baikal from ^{210}Pb and ^{137}Cs radioisotopes. — *Appl. Radiat. Isot.*, 1999, v. 50, p. 1105.
17. *Hong G.-H., Park S.-K., Bashkaran M., Kim S.-H., Chung C.-S., Lee S.-H.* Lead-210 and polonium-210 in the winter well-mixed turbid waters in the mouth of the Yellow Sea. — *Continental Shelf Res.*, 1999, v. 19, p. 1049.

18. *Nozaki Y., Dobashi F., Kato Y., Yamamoto Y.* Distribution of Ra isotopes and the ^{210}Pb and ^{210}Po balance in surface seawaters of the mid Northern Hemisphere. — *Deep-Sea Res. I*, 1998, v. 45, p. 1263.
19. *Caillet S., Arpagaus P., Monna F., Dominik J.* Factors controlling ^7Be and ^{210}Pb atmospheric deposition as revealed by sampling individual rain events in the region of Geneva, Switzerland. — *J. Environ. Radioact.*, 2001, v. 53, p. 241.
20. *Silker W. B.* Berillium-7 and fission products in the Geosecs II water column and application of their oceanic distribution. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1972, v. 16, p. 131.
21. *Young J. A., Silker W. B.* Aerosol deposition velocities on the Pacific and Atlantic oceans calculated from ^7Be measurements. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1980, v. 50, p. 92.
22. *Waser N. A. D., Bacon M. P.* Wet deposition fluxes of cosmogenic ^{32}P and ^{33}P and variations in the $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ ratios in Bermuda. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1995, v. 133, p. 71.
23. *Morgenstern U., Taylor C. B., Parrat Y., Gaggeler H. W., Eichler B.* ^{32}Si in precipitation: evaluation of temporal and spatial variation and as dating tool for glacial ice. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1996, v. 144, p. 289.
24. *Buesseler K. O., Livingston H. D.* Time-series profiles of ^{134}Cs , ^{137}Cs and ^{90}Sr in the Black Sea. — In: *Sensitivity to Change: Black Sea, Baltic Sea and North Sea/E.* Özsoy and A. Mikaelyan (eds). Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1997, p. 239.
25. <http://cafethorium.who.edu/>
26. *Kautsky H.* Determination of distribution processes, transport routes and transport times in the North Sea and the northern North Atlantic using artificial radionuclides as tracers. — In: *Radionuclides: a Tool for Oceanography*. London, New York, 1988. P. 271.
27. *Kershaw P. J., McCubbin D., Leonard K. S.* Continuing contamination of north Atlantic and Arctic waters by Sellafield radionuclides. — *Sci. Total Environ.*, 1999, v. 237/238, p. 119.
28. *Smith J. N., Ellis K. M., Kilius L. R.* ^{129}I and ^{137}Cs tracer measurements in the Arctic Ocean. — *Deep-Sea Res. I*, 1998, v. 45, p. 959.
29. *Fowler S. W., Buat-Menard P., Yokoyama Y., Ballestra S., Holm E., Huu Van Nguyen.* Rapid removal of Chernobyl fallout from Mediterranean surface waters by biological activity. — *Nature*, 1987, v. 329, p. 56.
30. *Osterberg C., Carey A. C. Jr, Curl, H. Jr.* — *Nature*, 1963, v. 200, p. 1276.
31. *Sayles F. L., Livingston H. D., Panteleev G. P.* The history and source of particulate ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ deposition in sediments of the Ob River Delta, Siberia. — *Sci. Total Environ.*, 1997, v. 202, p. 25.
32. *Trapeznikov A. V., Pozolotina V. N., Chebotina M. Ya.* Radioactive contamination of the Techa River, the Urals. — *Health Phys.*, 1993, v. 65, p. 481.
33. *Hardy E. P., Krey P. W., Volchok H. L.* Global inventory and distribution of fallout plutonium. — *Nature*, 1973, v. 241, p. 444.
34. *Cochran J. K., Moran S. B., Fisher N. S., Beasley T. M., Kelley J. M.* Sources and transport of anthropogenic radionuclides in the Ob River system, Siberia. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2000, v. 179, p. 125.
35. *Cooper L. W., Kelley J. M., Bond L. A., Orlandini K. A., Grebmeier J. M.* Sources of the transuranic elements plutonium and neptunium in arctic marine sediments. — *Marine Chem.*, 2000, v. 69, p. 253.
36. *Вакуловский С. М., Никитин А. И., Чумичев В. Б.* Загрязнение Белого моря радиоактивными отходами западноевропейских стран. — *Атомная энергия*, 1988, т. 65, № 1, с. 66.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ. ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ

Определение радионуклидов в объектах окружающей среды представляет многоступенчатый процесс, включающий отбор пробы, предварительное концентрирование, отделение определяемого компонента от мешающих, собственно количественное определение, например измерение радиоактивности, и обработку полученных результатов. В ряде случаев эта схема упрощается: так, при анализе донных осадков, как правило, нет необходимости в предварительном концентрировании. Многие методы не требуют обязательного растворения пробы и отделения определяемого радионуклида от сопутствующих компонентов (недеструктивные методы). К недеструктивным методам анализа относятся, в частности, гамма-спектрометрия и инструментальный нейтронно-активационный анализ. Другие методы, например полупроводниковая α -спектрометрия и жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия, как правило, требуют сложной подготовки препарата к измерениям.

Многие методы, используемые для определения радионуклидов в объектах окружающей среды, основаны на регистрации частиц или квантов, испускаемых ядрами при радиоактивном распаде. Эти методы можно разделить на радиометрические и ядерно-спектрометрические. Радиометрические устройства регистрируют частицы и/или кванты, не различая их по энергиям (например, счетчик Гейгера). Спектрометрические методы позволяют исследовать энергетическое распределение частиц или квантов. К ним относятся, например, γ -спектрометрия, жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия, полупроводниковая α -спектрометрия.

Для радионуклидов, которые имеют большие периоды полураспада и соответственно низкую собственную удельную радиоактивность (^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K , ^{129}I и другие), часто предпочтительнее использовать методы, не основанные на регистрации частиц/квантов, испускаемых при распаде. Так, для определения урана и тория широко применяют спектрофотометрию, ^{129}I можно определять методами ускорительной масс-спектрометрии и нейтронно-активационного анализа.

Правильность полученного результата определяется тем, насколько используемые методы анализа соответствуют принятым стандартам. В процессе разработки методики проводится своего рода «настройка» — анализ ряда сертифицированных стандартных образцов или материалов.

Содержание определяемого компонента в этих объектах установлено с высокой надежностью компетентными научными организациями с помощью методов, основанных на достоверно установленных физических законах. Таким образом, критерием правильности получаемого результата является согласие взглядов сообщества ученых и экспертов. Другими словами, можно сказать, что калибровка методики и регулярная проверка технологической цепочки с помощью сертифицированных стандартных материалов, контрольных образцов и межлабораторных сравнений позволяет устранить систематическую погрешность.¹ Подобные проверки являются неотъемлемой частью системы контроля качества и обеспечения качества анализа.

8.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

От того насколько корректно поставлена задача, целиком зависит применимость полученных результатов. При постановке задачи радиохимического анализа необходимо:

- Конкретизировать **объект анализа**. Например, перед исследователем может быть поставлена задача: определение поверхностного загрязнения территории цезием-137. Что, собственно, ему необходимо анализировать? Анализировать вместе или по отдельности грунт и растущие на нем растения? При анализе донных отложений в них часто попадают остатки раковин моллюсков различных размеров. Нужно ли проводить их отделение перед анализом — ведь они тоже вносят свой вклад в осадкообразование?
- Корректно задать **анализируемый компонент** системы, например: цезий-137 в почве, общая α - или общая β -активность питьевой воды. Иногда требуется определить физико-химическую форму нахождения радионуклида (например, степень окисления) или установить долю радионуклида, имеющую определенное происхождение (например, радиоактивность свинца-210, избыточного по отношению к материнскому радию-226).
- Конкретизировать метрологические требования к анализу — **минимальную детектируемую радиоактивность** и допустимую погрешность, иначе можно получить некорректный или не имеющий практической ценности результат. Корректный результат должен содержать помимо полученной оценки концентрации (или радиоактивности) соответствующий доверительный интервал и доверительную вероятность.

¹ Современные руководства Международной организации по стандартизации (ISO) и Международного агентства по атомной энергии (IAEA) не рекомендуют использовать понятие систематической погрешности. Все погрешности предлагается подразделять на два типа: 1) тип А — погрешности, которые могут быть оценены статистически, и 2) тип В — прочие погрешности. Независимо от вида погрешности рекомендуется представлять в виде стандартных отклонений.

8.2. ВЫБОР МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДА

При выборе метода определения радионуклида необходимо учитывать:

- **Схему распада** определяемого радионуклида и дочерних радионуклидов — **тип и энергию испускаемых частиц и/или квантов**, период полураспада. Активность радионуклида можно определять по активности дочерних радионуклидов (если в пробе имеет место радиоактивное равновесие). Так, ^{90}Sr , который испускает β -частицы с максимальной энергией 546 кэВ, определяют, регистрируя β -частицы дочернего ^{90}Y , имеющие более высокую энергию — 2284 кэВ. Свинец-210 испускает β -частицы с низкой энергией (16,5 и 63 кэВ), эффективность регистрации которых невелика, поэтому его часто определяют, регистрируя α -частицы ^{210}Po или высокоэнергетические β -частицы ^{210}Bi . На основе схем распада можно определить, какие ядерно-спектрометрические методы могут быть применены (с учетом аппаратурных возможностей лаборатории).
- Предположительный **диапазон содержания** определяемого радионуклида в объекте и соответственно объем пробы, достаточный для анализа; нужно ли предварительное концентрирование.
- Предположительный состав **матрицы**². Особое внимание следует уделить **радионуклидному составу пробы** и изотопам определяемого элемента, которые могут в ней содержаться. Исходя из этих данных, следует выбрать методику химического разделения компонентов пробы.
- Соотношение временных и финансовых затрат на различные виды анализа.

8.3. ПРИМЕНЕНИЕ НОСИТЕЛЕЙ

Обычно определяемый радионуклид присутствует в пробе в качестве микропримеси. Поведение микроколичеств сильно отличается от поведения того же элемента в макроколичествах. При работе с индикаторными количествами необходимо учитывать сорбцию микрокомпонента на стенках сосуда и границах раздела фаз, связывание с коллоидными частицами и случайными загрязнителями. Для того чтобы минимизировать потери на различных стадиях анализа, в анализируемую пробу вводят стабильный изотоп (если, конечно, определяемый элемент имеет стабильные изотопы) — так называемый **изотопный носитель**. Важно, чтобы используемый носитель не содержал измеряемого радионуклида. Так, при определении стронция-90 в качестве носителя используют стабильный стронций, при определении свинца-210 — стабильный свинец и т. д.

Как правило, носитель вводят на ранних стадиях анализа, при этом необходимо, чтобы определяемый компонент и носитель имели одну и ту же физико-химическую форму. Многие элементы (радий, полоний,

² Матрица — совокупность основных компонентов, входящих в состав анализируемого объекта.

технеций, трансурановые элементы и т. д.) не имеют стабильных изотопов. В этом случае можно использовать **неизотопный носитель**, т. е. другой элемент, который сходен по химическому поведению или способен прочно связывать определяемый радионуклид. Так, теллур применяют в качестве носителя для полония и астата, барий может служить носителем для радия. Часто при определении трансурановых элементов в природных водах в качестве носителей добавляют железо или марганец. Затем осаждают гидроксиды, с которыми эффективно соосаждаются многие микропримеси, в том числе и трансурановые элементы.

8.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЫХОДА

Если измерениям предшествует процедура выделения, концентрирования и разделения нуклидов, нельзя быть уверенным в том, что анализируемый радионуклид полностью переведен в препарат, подготовленный к измерениям. Для того чтобы учесть возможные потери, необходимо использовать метку химического выхода. **Химическим выходом** анализа называется отношение количества радионуклида, выделенного в процессе анализа, к общему количеству, изначально содержавшемуся в пробе. Как правило, в качестве метки используют какой-либо радиоактивный изотоп определяемого элемента, заведомо не содержащийся в исследуемом образце. Известное количество метки вводится перед началом химических процедур. Необходимо, чтобы метка находилась в той же физико-химической форме, что и определяемый радионуклид. Иначе из-за различий в формах нахождения анализируемого нуклида и трассера можно получить химический выход, не соответствующий действительности. Как правило, после прибавления метки анализируемый раствор выдерживается некоторое время, достаточное для установления изотопного равновесия. В некоторых случаях метку и определяемый радионуклид переводят в одну и ту же форму изменением окислительно-восстановительного потенциала системы. Так, плутоний часто переводят в четырехвалентное состояние добавлением нитрита натрия. После приготовления измеряемого препарата в нем определяют количество метки, чтобы определить, какая доля метки перешла в препарат. Поскольку химическое поведение изотопов тождественно, химический выход метки и измеряемого радионуклида одинаков. Например, при определении стронция-90 в качестве метки можно использовать стронций-85, активность которого удобно определять методом гамма-спектрометрии.

Метку следует выбирать таким образом, чтобы ее излучение практически не мешало регистрации частиц/квантов, испускаемых определяемым радионуклидом. Перспективно применение короткоживущих меток, для получения которых можно использовать изотопные генераторы³. Так, с помощью генератора $^{243}\text{Am}/^{239}\text{Np}$ получают ^{239}Np ($T_{1/2} = 2,35$ сут) — радионуклид, который можно использовать в качестве короткоживущей

³ Изотопные генераторы основаны на периодическом отделении накапливающегося короткоживущего дочернего радионуклида от относительно долгоживущего материнского.

метки в анализе ^{237}Np . При определении свинца-210 в качестве метки предложено использовать ^{212}Pb ($T_{1/2} = 10,64$ ч) и ^{212}Bi ($T_{1/2} = 1,0$ ч), получаемые из природного тория [8]. В таких случаях измерение радиоактивности определяемого радионуклида проводят после распада метки.

Для того чтобы учесть возможное влияние примеси определяемого радионуклида в добавленной метке и/или носителе, необходимо внести поправку, выполнив холостой опыт.

Иногда химический выход можно установить по стабильным изотопам определяемого элемента. Так, при определении стронция-90 в воде химический выход можно рассчитать по содержащемуся в воде стабильному стронцию, анализируя исходную пробу и конечный препарат [4]. В том случае, если проба не содержит значимых количеств стабильных изотопов определяемого элемента, в процессе анализа для определения выхода можно добавить изотопный носитель.

Таблица 8.1

Применение меток химического выхода в радиохимическом анализе

Определяемый радионуклид	Метод регистрации*	Метка химического выхода	Метод регистрации	Источник
^{90}Sr по ^{90}Y	ЖСС	^{85}Sr	γ -ППД	[9]
	β -ПС	Sr (стаб.)	Фотометрия пламени	[4]
$^{239,240}\text{Pu}$	α -ППД	^{236}Pu или ^{242}Pu	α -ППД	[7]
^{238}Pu	α -ППД	^{236}Pu или ^{242}Pu	α -ППД	[10]
^{241}Pu	ЖСС	^{236}Pu или ^{242}Pu	α -ППД	[10]
^{210}Pb	ЖСС	^{212}Pb	γ -ППД	[11]
	β -ПС	Pb (стаб.)	Гравиметрия	[12]
	ЖСС (по распаду ^{210}Bi)	^{207}Bi	γ -ППД	[5]
	ЖСС (по распаду ^{210}Bi)	^{212}Bi	ЖСС	[8]
^{210}Po	α -ППД	^{208}Po , ^{209}Po	α -ППД	[3]
^{234}U	α -ППД	^{236}U	α -ППД	[2]
^{234}Th	Пластиковый сцинтиллятор	^{230}Th	α -ППД	[6]
^{237}Np	γ -ППД (после активации нейтронами)	^{239}Np	γ -ППД	[8, 13]

* ПС — пропорциональный счетчик; ППД — полупроводниковый детектор; ЖСС — жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия.

В табл. 8.1 приведены примеры использования меток при определении многих природных и искусственных радионуклидов в объектах окружающей среды.

Нередки случаи, когда цель анализа — не определение общего количества радионуклида в образце, а установление изотопного состава пробы. Например, при радиоуглеродном датировании определяют долю радиоактивного углерода в общем его количестве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Choi M. S., Francois R., Sims K., Bacon M. P., Brown-Leger S., Fler A. P., Ball L., Schneider D., Pichat S. Rapid determination of ^{230}Th and ^{231}Pa in seawater by desolvated micro-nebulization Inductively Coupled Plasma magnetic sector mass spectrometry. — *Marine Chem.*, 2001, v. 76, p. 99.
2. Ching-Ling Wei, Murray J. W. $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibria in the Black Sea. — *Deep-Sea Res.*, 1991, v. 38, Suppl. 2A, p. S855.
3. Nozaki Y., Dobashi F., Kato Y., Yamamoto Y. Distribution of Ra isotopes and the ^{210}Pb and ^{210}Po balance in surface seawaters of the mid Northern Hemisphere. — *Deep-Sea Res. I*, 1998, v. 45, p. 1263.
4. Salbu B., Nikitin A. I., Strand P., Christensen G. C., Chumichev V. B., Lind B., Fjelldal H., Bergan T. D. S., Rudjord A. L., Sickel M., Valetova N. K., Фшун L. Radioactive contamination from dumped nuclear waste in the Kara Sea — result from the joint Russian — Norwegian expedition in 1992–1994. — *Sci. Total Environ.*, 1997, v. 202, p. 185.
5. Алиев Р. А., Сапожников Ю. А. Определение ^{210}Pb и ^{137}Cs в донных осадках Днепровско-Бугского лимана. Вестник МГУ. Сер. 2. Химия, 2000, т. 41, с. 264.
6. Кунцов В. М. ^{234}Th в водах Карского моря. — *Геохимия*, 1994, с. 1346.
7. Sanchez A. L., Gastaud J., Noshkin V., Buesseler K. O. Plutonium oxidation states in the southwestern Black Sea: evidence regarding the origin of the cold intermediate layer. — *Deep-Sea Res.*, 1991, v. 38, Suppl. 2A, p. S845.
8. Алиев Р. А., Блинова О. А., Сапожников Ю. А. Применение короткоживущих радионуклидов ^{212}Pb , ^{212}Bi и ^{239}Np в качестве меток химического выхода в радиохимическом анализе природных объектов. — Вестник МГУ. Сер. 2. Химия, 2003, т. 44, с. 271.
9. Сапожников Ю. А., Сапожникова Л. Д. Оптимизация совместного определения стронция-90, цезия-137 и радия-226 в пробах морской воды. Редколлегия журнала Вестник МГУ. Сер. 2. Химия, 1989. 12 с. Рукопись депонирована в ВИНТИ 10.11.1989, № 6758-В89.
10. Sapozhnikov Yu. A., Kalmykov St. N., Aliev R. A., Shimkus K. M. Some man-made and natural radionuclide profiles in the bottom sediments of the Black Sea. — In: *Radionuclides and Heavy Metals in Environment*. / M. V. Frontasyeva et al. (eds). Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2001. P. 121.
11. Biggin C. D., Cook G. T., MacKenzie A. B., Pates J. M. Time-efficient method for the determination of ^{210}Pb , ^{210}Bi , and ^{210}Po activities in seawater using liquid scintillation spectrometry. — *Anal. Chem.*, 2002, v. 74, p. 671.
12. Church T. M., Hussain N., Ferdelman T. G., Fowler S. W. An efficient quantitative technique for the simultaneous analyses of radon daughters ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po . — *Talanta*, 1994, v. 41, p. 243.
13. Kalmykov St. N., Aliev R. A., Sapozhnikov D. Yu., Sapozhnikov Yu. A., Afinogenov A. M. Determination of Np-237 by radiochemical neutron activation analysis combined with extraction chromatography. — *Appl. Radiat. Isot.*, 2004, v. 60, p. 595.

9. ОТБОР ПРОБ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

9.1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ПРОБООТБОРА

Как правило, анализируемый компонент распределен в окружающей среде неравномерно. Однако на практике исследователю приходится ограничивать количество отбираемых проб. Построение картины распределения на основе ограниченного набора экспериментальных данных является наиболее слабым звеном в анализе. Непредставительный или некорректный пробоотбор сводит на нет дальнейшую последовательность действий, лишает получаемый результат практической ценности. Планируя пробоотбор, необходимо решить следующие основные вопросы:

- Какие пробы и где следует отбирать?
- Сколько отбирать проб и какого объема?

Дать ответ на эти вопросы можно, руководствуясь следующими соображениями:

- Проба должна быть **представительной**, т. е. отражать состав исследуемого компонента окружающей среды. Для того чтобы сделать комплексную оценку состояния окружающей среды в месте пробоотбора, следует по возможности отобрать пробы из различных сред (например, вода, донные осадки, биота).
- Пробоотбор и дальнейший анализ объектов взаимосвязаны. Метрологические характеристики выбранного метода анализа и ожидаемые содержания анализируемого компонента определяют необходимый объем пробы. От того, как планируется анализировать пробу, зависят требования к условиям ее консервирования и хранения.

9.2. ПЛАНИРОВАНИЕ ПРОБООТБОРА

При планировании отбора проб с целью исследования аварийного загрязнения земной поверхности искусственными радионуклидами существенную помощь могут оказать результаты аэрогаммасъемки или замеры экспозиционной дозы на местности. Подобные рекогносцировочные исследования позволяют локализовать аномалии распределения радионуклидов («горячие пятна»). При исследовании донных отложений для выявления «горячих пятен» могут быть применены погружаемые γ -детекторы.

Планировать отбор проб воды для определения радионуклидов следует, опираясь на данные по температуре, солености, плотности, а также на распределение основных гидрохимических параметров. Эти данные позволяют определить координаты и горизонты отбора, оптимальные для решения поставленной задачи.

Неоднородность распределения определяемого компонента имеет особое значение для твердых образцов, например почвы и донных осадков. В этих случаях определяемые радионуклиды могут быть связаны с частицами некоторого конкретного минерального состава или размера. В ряде проб встречаются «горячие» частицы, т. е. частицы с высокой удельной радиоактивностью, образовавшиеся в результате ядерного взрыва или представляющие собой фрагменты ядерных установок (продукты коррозии тепловыделяющих элементов и т. д.). Для отделения «горячей» частицы можно воспользоваться методом последовательного деления пробы пополам — при наличии горячей частицы практически вся радиоактивность пробы сосредоточится в одной из частей пробы.

В тех случаях, когда целью анализа является установление среднего содержания определяемого компонента в твердых пробах большого объема, усреднение проводят механически, используя метод квартования. Пробу измельчают, перемешивают, делят на четыре части и отбрасывают две, расположенные напротив. Процедуру повторяют несколько раз.

Ниже кратко рассмотрен отбор проб различных компонентов окружающей среды для определения радионуклидов.

9.3. КОМПОНЕНТЫ АТМОСФЕРЫ

Радионуклиды могут присутствовать в воздухе либо в газообразном виде (например, радиоактивные благородные газы), либо связанными с аэрозольными частицами. В зависимости от постановки задачи, аэрозольные частицы разделяют по фракциям различного размера или отбирают интегральную пробу. Для отбора аэрозольных проб чаще всего применяют различные фильтровальные системы с высокой производительностью, снабженные измерителем объема пропущенного воздуха. Фильтрующие материалы, как правило, выпускают на основе синтетических полимеров, сочетающих такие достоинства, как эффективность захвата аэрозольных частиц, низкий уровень собственной радиоактивности, негигроскопичность, растворимость в органических растворителях. Для отбора различных фракций аэрозольных частиц используют набор последовательно установленных фильтров с разным размером пор.

Для отбора проб газов атмосферы чаще всего применяют различные поглотители, улавливающие тот или иной компонент. Так, радиоактивные благородные газы (РБГ) ^{85}Kr и ^{133}Xe концентрируют, пропуская поток фильтрованного воздуха через активированный уголь (размер зерен 0,3–0,5 мм) при температуре жидкого азота. Скорость потока составляет

Таблица 9.1

Необходимый объем пробы при определении радионуклидов в атмосфере

Радио- нуклид	Объемная активность, Бк/м ³	Объем пробы, м ³	Метод концен- трирования	Метод определения активности	Источ- ник
²²² Rn (по КППР)	3–9	1	Прокачивание через фильтр	α-ППД	[3]
⁸⁵ Kr	1,1–1,4	10	Сорбция на угле	β-ПС	[1]
¹³³ Xe	0,001–0,003	100 000	Фракционная перегонка жид- кого воздуха	γ-ППД	[2]
²¹⁰ Pb	0,0001–0,0008	1800	Прокачивание через фильтр	γ-ППД	[3]
⁷ Be	0,001–0,003	1800	Прокачивание через фильтр	γ-ППД	[3]

около 1 л/мин. Каждая проба объемом 10 м³ отбирается в течение недели и представляет усредненное содержание РБГ за этот период [1]. Для определения РБГ применяют также предварительное концентрирование воздуха путем сжижения и фракционной перегонки. Часто пробы благородных газов для определения удельной активности получают с предприятий, производящих фракционную перегонку жидкого воздуха. Такой подход был применен при определении ¹³³Xe в атмосфере на северо-востоке США [2]. Для анализа получали около 100 л газообразного концентрата, состоящего преимущественно из криптона и ксенона. Такая проба соответствует 6–8-часовому производственному циклу, а по содержанию ксенона соответствует примерно 100 000 м³ воздуха. В табл. 9.1. приведены типичные значения объемной активности некоторых радионуклидов в атмосфере и указаны объемы проб, достаточные для анализа.

9.4. АТМОСФЕРНЫЕ ВЫПАДЕНИЯ

Для сбора атмосферных осадков используют коллекторы с высокими стенками, которые устанавливают на открытых участках, вдали от деревьев и зданий. В городах коллекторы можно устанавливать на крышах. В зависимости от решаемой задачи, коллектор устанавливается на определенное время, затем содержимое фильтруется и упаривается до минимального объема, и выполняется радиохимический анализ. Применяют коллекторы, совмещенные с ионообменной колонкой, задерживающей многие растворенные компоненты.

Химический состав выпадений существенно меняется в течение снегопада или дождя, особенно если предшествовал длительный период без осадков. Так, в дождевой воде, отобранной в течение трехчасового дождя в Питтсбурге (Пенсильвания), наблюдалось постепенное уменьшение содержания многих компонентов (Cl, SO₄, B, Na, K, Ca, N) по мере вымывания их из атмосферы [4]. Снег для анализа следует отбирать непосредственно после снегопада, поскольку химический состав выпавшего снега существенно меняется со временем. Ишикава с соавторами [5] исследовали содержание ⁷Be в снеге и воздухе. Показано, что через три часа после начала снегопада содержание ⁷Be в выпадающем снеге снижалось более чем в 3 раза. Содержание ⁷Be в воздухе также уменьшалось.

Отбор проб сухих выпадений существенно сложнее. Для этой цели применяют различные кюветы с порошкообразными сорбентами или ткань с развитой поверхностью, которая удерживает выпадающие частицы.

9.5. ПРИРОДНАЯ ВОДА

Пробоотбор с водной поверхности, как правило, не представляет сложной задачи. В зависимости от требуемого объема могут быть применены различные устройства, например бытовые погружаемые насосы. Для отбора проб по ходу судна можно использовать бортовую пожарную систему. Пробы воды с заданной глубины отбирают батометрами — устройствами различного объема, обеспечивающих герметичное закрытие на заданной глубине. Пробы придонной воды можно получить при отборе донных осадков с помощью различных трубок (см. разд. 9.7). При необходимости воду пропускают через мембранный фильтр для отделения взвешенного вещества. Водные пробы обычно консервируют добавлением соляной кислоты до pH 1 и хранят в пластиковых емкостях.

Для определения многих радионуклидов в природных водах проводят предварительное **концентрирование соосаждением**, например с гидроксидом железа или диоксидом марганца. Так, для определения плутония отбирают пробы большого объема, как правило, не менее 200 литров. ⁹⁰Sr концентрируют, соосаждая с карбонатами или оксалатами кальция.

Для ¹³⁷Cs, ²³⁴Th и некоторых других радионуклидов применяют **сорбционное концентрирование**. Так, цезий эффективно поглощается сорбентами на основе двойных ферроцианидов калия и переходных металлов (Fe, Cu, Ti, Zr и др.). Для концентрирования тория используют сорбенты на основе диоксида марганца [6].

Бенитес-Нельсон и Бюсселер предложили метод определения космогенных изотопов фосфора (³²P, ³³P) в дождевой и морской воде [7]. Поскольку содержание ³²P, ³³P в морской воде крайне низкое (сотые доли беккереля в кубическом метре), приходилось концентрировать фосфор из больших объемов воды (4–6 м³). Для извлечения фосфора применили полипропиленовые фильтры, содержащие до 30% по массе гидроксида железа(III).

Степень извлечения радионуклида при сорбционном концентрировании определяют, устанавливая последовательно два сорбирующих картриджа. Предполагая, что оба картриджа имеют одинаковые сорбционные свойства, выход легко определить по соотношению активности определяемого радионуклида в двух картриджах. Таким образом удается определить химический выход, не вводя метку.

В табл. 9.2 приведен ряд примеров определения природных и искусственных радионуклидов в природных водах.

9.6. ВЗВЕШЕННОЕ И КОЛЛОИДНОЕ ВЕЩЕСТВО

Как правило, взвешенное и коллоидное вещество отбирают путем пропускания воды через фильтры. Чаще всего применяют мембранные фильтры из полимерных материалов. Фильтрацию проводят, создавая перепад давления по обе стороны фильтра. Для увеличения производительности установки используют параллельные фильтрующие элементы. Так, в фильтровальных установках, широко применяемых в мониторинге радионуклидов в природных водах, используют ряд параллельных фильтров диаметром 142 мм. Такие системы позволяют профильтровать более кубического метра морской воды без замены фильтров. Данный способ отбора взвеси имеет ряд недостатков. Во-первых, относительно низкая производительность фильтрующих систем, во-вторых, взвешенное вещество нельзя снять с фильтра, что делает невозможными некоторые виды анализа, в частности гранулометрический анализ. От этих недостатков свободны системы тангенциальной фильтрации, в которых фильтруемая вода разделяется на две фракции, одна из которых обогащена взвешенным веществом.

Для прямого определения вертикальных потоков взвешенного вещества используют седиментационные ловушки. Ловушка представляет собой конический сосуд, в нижней части которого расположена емкость для сбора осадка. Для исследования сезонной изменчивости потоков применяют ловушки с автоматической сменой приемников. При опускании ловушки приемники заполняют солевым раствором с высокой плотностью, в который добавляют формалин или сулему для фиксации биологического материала. Схема постановки ловушки показана на рис. 9.1.

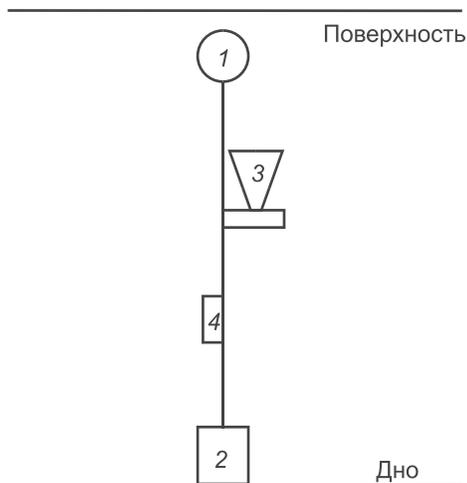


Рис. 9.1. Схема постановки седиментационной ловушки: 1 — буй, 2 — груз, 3 — конический сосуд для сбора взвеси, 4 — размыкатель

Таблица 9.2

Необходимый объем пробы при определении радионуклидов в природных водах

Радионуклид	Содержание, Бк/м ³	Объем пробы, л	Предварительное концентрирование	Метод определения радиоактивности	Источник
¹³⁷ Cs в морской воде	≥2	≥50	Сорбция на ферроцианидах	γ-ППД	[8,9]
⁹⁰ Sr	>2	10–20	Соосаждение в виде оксалатов или карбонатов	β-ПС	[10]
^{239,240} Pu в морской воде	6·10 ⁻⁴ –10 ⁻²	60	Соосаждение с LaF ₃	α-ППД	[11]
²¹⁰ Pb в морской воде	0,3–4	3	Нет	α-ППД (по ²¹⁰ Po)	[12]
²³⁴ Th в морской воде	3–42	2	Соосаждение с MnO ₂	β-ПС (по ^{234m} Pa)	[6]
²³⁴ Th в морской воде		500–1000	Сорбция на MnO ₂	γ-ППД	[6]
¹²⁹ I в морской воде		1	Нет	УМС	[8]
³² P в дождевой воде	10–68	5–20	Сорбция на полипропиленовых фильтрах, импрегнированных Fe(OH) ₃	ЖСС	[7]
³³ P в дождевой воде	9–65	5–20	То же	ЖСС	[7]
³² P в морской воде	0,06–0,09	>4000	То же	ЖСС	[7]
³³ P в морской воде	0,05–0,08	>4000	То же	ЖСС	[7]

9.7. ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ

Донные отложения часто служат источником информации о хронологии поступления техногенных радионуклидов и прочих загрязнителей (тяжелых металлов, хлорорганических соединений). Как правило, толщина слоя, выпавшего за последнее столетие в озерах и в прибрежных зонах морей, не превышает нескольких десятков сантиметров, а в открытом океане — существенно меньше. Для анализа необходимо отобрать ненарушенную пробу верхнего слоя осадков. Для таких целей применяют трубки различной конструкции. Отобранную колонку разрезают на горизонты толщиной 0,2–2 см, затем каждый такой слой анализируют отдельно и получают вертикальный профиль концентрации загрязнителя. Проводя датировку отложений, например по неравновесному ^{210}Pb или ^{137}Cs , можно восстановить картину загрязнения окружающей среды в тех районах, где регулярный мониторинг не проводился. Как правило, для выполнения радионуклидного анализа (^{210}Pb , ^{137}Cs , изотопы плутония) необходимо несколько граммов сухого вещества. Краевые эффекты при отборе проб и жизнедеятельность бентосных организмов приводят к вертикальному перемешиванию донных осадков, искажая интерпретацию результатов анализа.

В случае речных отложений такую задачу решить сложнее, поскольку ежегодные половодья и работы по углублению фарватера приводят к тому, что основные рукава реки непригодны для отбора проб. Оригинальное решение предложено Сейлсом с соавторами [13] при исследовании хронологии поступления радионуклидов с водами реки Обь. Во время половодья ширина затопляемого участка в дельте Оби достигает в некоторых местах до 20 км. В затопляемой части находятся сотни мелководных озер глубиной 1–10 м, которые часто соединяются с рекой. Ежегодно во время паводка происходит затопление этих участков и создаются условия для седиментации взвешенного вещества, выносимого с речными водами. Относительная изолированность таких озер позволяет исследовать процессы осадконакопления.

Разрезают колонки на слои непосредственно после отбора. В том случае, если на борту это сделать невозможно, колонки хранят в замороженном виде. Предпочтительно использовать устройства с большей площадью пробоотбора, поскольку для определения многих радионуклидов необходимы достаточно большие пробы (до десятков граммов сухой массы). Однако, чем больше площадь пробоотбора, тем большую массу имеет пробоотборник. Существуют пробоотборники, позволяющие отбирать несколько колонок одновременно (мультикореры).

Когда целью анализа является оценка общего содержания радионуклида в осадке, предпочтительно применять дночерпатели, имеющие существенно большую площадь пробоотбора. Основной недостаток дночерпателей — частичная потеря верхнего тонкодисперсного слоя осадка вследствие промывания при подъеме пробоотборника. На рис. 9.2. приведено сравнение проб донных осадков, отобранных малой трубкой и дночерпателем (результаты получены авторами).

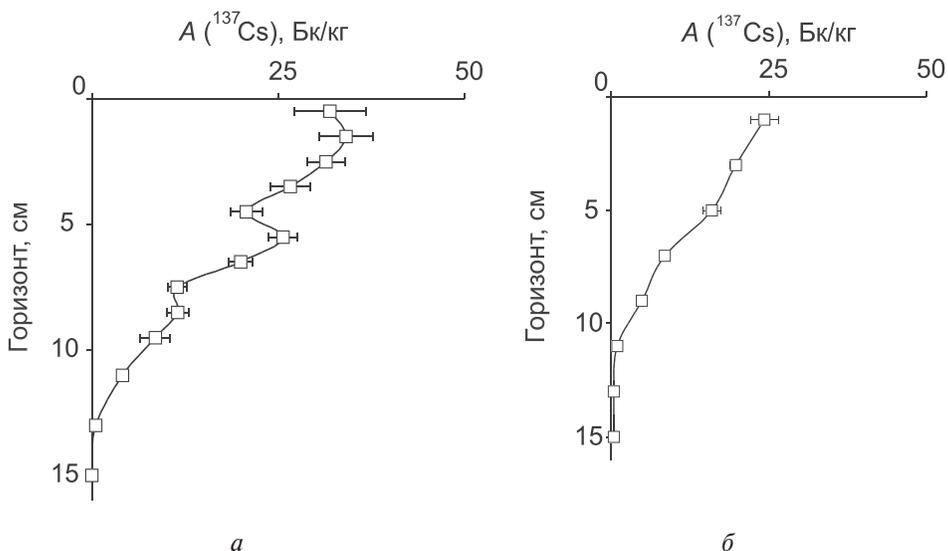


Рис. 9.2. Вертикальное распределение ^{137}Cs в колонках донных осадков, отобранных в одной точке различными пробоотборными устройствами: *а* — трубкой Неймисто, *б* — дночерпателем. (Белое море, $65^{\circ}57'$ с. ш. $35^{\circ}53,5'$ в. д., глубина 290 м)

9.8. ЛЬДЫ

Пробы льда отбирают путем бурения. Особую проблему представляет исследование морского льда ввиду высокой степени гетерогенности. Твердая фаза морского льда пропитана рассолом, лед может содержать значительные количества взвешенного вещества, пузырьки газов, планктонные организмы. Поэтому при отборе проб, особенно в тех случаях, когда стремятся анализировать лед послойно, происходит неизбежное нарушение структуры льда и частичное вытекание рассола, что может привести к существенным искажениям первоначального распределения компонентов в толще льда.

9.9. ПОЧВА

Отбор проб почвы для определения радионуклидов может выполняться с различной целью. В зависимости от пути поступления радионуклидов (глобальные атмосферные выпадения или локальный аварийный выброс) определяется требуемая глубина пробоотбора. При исследовании поверхностного загрязнения техногенными радионуклидами оптимальной следует считать глубину, содержащую 90–95% анализируемого компонента. Для того чтобы оценить глубину проникновения, необходимо вначале провести избыточный пробоотбор. Так, при отборе проб почв на стронций-90, поступающий с глобальными выпадениями, необходимая глубина редко превышает 30 см. В том случае, когда проводится анализ почвы

с целью определить аварийное загрязнение, как правило, достаточно отобрать верхние 5 см, включая растительность [14].

Для анализа следует отобрать ненарушенный слой почвы. Перемешивать почву могут грызуны и черви. Место отбора пробы не должно находиться на склоне, в низине или на затапливаемом участке. Вблизи не должно быть зданий и деревьев, которые могли бы защищать место пробоотбора от дождя. Наличие деревьев вызывает неравномерности в распределении выпадений по поверхности почвы. Разнообразие типов почв и условий пробоотбора приводит к большому разбросу содержаний радионуклидов в почве. Поэтому при исследовании радиоактивности почвы нет возможности проследить незначительные временные изменения атмосферных потоков радионуклидов. Для этой цели предпочтительно исследовать непосредственно атмосферные выпадения.

Перед проведением вскрытия проб почв, донных осадков и биологических материалов чаще всего проводят их озоление для удаления органической составляющей. Для многих радионуклидов, образующих труднорастворимые оксиды, температура озоления влияет на полноту перехода в раствор при вскрытии [15]. Например, образование труднорастворимого диоксида плутония (PuO_2) происходит при температуре выше $500\text{ }^\circ\text{C}$, что влияет на полноту извлечения при вскрытии [15] (табл. 9.3). Рекомендуют проводить озоление при $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Поскольку искусственные радионуклиды чаще всего не входят в состав кристаллической решетки компонентов почв, грунтов и донных осадков, то для их количественного выделения достаточно обработка концентрированной азотной кислотой или царской водкой [17]. Использование фтороводородной кислоты обычно не требуется [18], кроме тех случаев, когда в пробе присутствуют «горячие» частицы. В табл. 9.4. приведены данные по удельной активности плутония в почвах, содержащих «горячие» частицы чернобыльского происхождения, которые были получены с использованием различных методов вскрытия [19].

Таблица 9.3

Влияние температуры озоления пробы на полноту извлечения плутония при вскрытии проб почв [15]

Температура озоления, $^\circ\text{C}$	Способ вскрытия	Время вскрытия, ч	Степень извлечения плутония в кислую вытяжку, %
110	$\text{HCl} - \text{HNO}_3$	2,5	94
700	$\text{HCl} - \text{HNO}_3$	2,5	57
1000	$\text{HCl} - \text{HNO}_3$	2,5	17
1000	$\text{HNO}_3 - 5\% \text{ HF}$	2	59
1000	HF упаривание	1	54
1000	$\text{HF} - 8 \text{ M HNO}_3$	16	63

Таблица 9.4

Результаты определения плутония в почве, содержащей «горячие» частицы, полученные с использованием различных методов вскрытия проб [19]

Способ вскрытия	Средняя активность $^{239,240}\text{Pu}$, мБк/г
Обработка конц. азотной кислотой, 2 ч	$18,0 \pm 2,4$
Обработка конц. азотной кислотой, 6 ч	$17,8 \pm 3,1$
Полное вскрытие с конц. HF	$25,4 \pm 7,4$
Обработка конц. азотной кислотой с последующим сплавлением	$25,3 \pm 4,3$

Возможно использование сплавления для вскрытия проб. Предложен относительно простой способ сплавления с гидросульфатом аммония, вскрытие 1–3 г пробы занимает 15–20 минут [20].

9.10. БИОТА

Техника пробоотбора биологических объектов чрезвычайно разнообразна и описание ее выходит за рамки данной книги. Перед выполнением анализа, как правило, пробы высушивают и озоляют. Высушивание образцов проводят при 105 °С, озоление при температуре до 400 °С. Следует повышать температуру плавно, не допуская воспламенения препарата. Для приготовления 10 г золы, как правило, достаточно 1–2 кг водорослей, мидий, рыбы и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Igarashi Y., Sartorius H., Miyao T., Weiss W., Fushimi K., Aoyama M., Hirose K., Inoue H.* Y. ^{85}Kr and ^{133}Xe monitoring at MRI, Tsukuba and its importance. — J. Environ. Radioact., 2000, v. 48, p. 191.
2. *Bowyer T. W., Abel K. H., Hensley W. K., Panisko M. E., Perkins R. W.* Ambient ^{133}Xe levels in the Northeast US. — J. Environ. Radioact., 1997, v. 37, p. 143.
3. *El-Hussein A., Mohamemed A., Abd El-Hady M., Ahmed A.A., Ali A. E., Barakat A.* Diurnal and seasonal variations of short-lived radon progeny concentration and atmospheric temporal variations of ^{210}Pb and ^7Be in Egypt. — Atmos. Environ., 2001, v. 35, p. 4305.
4. Principles of Environmental Sampling / Ed. by Keith L. H. — American Chemical Society, Washington, 1996. 848 p.
5. *Ishikawa Y., Murakami H., Sekine T., Yoshihara K.* Precipitation scavenging studies of radionuclides in air using cosmogenic ^7Be . — J. Environ. Radioact., 1995, v. 26, p. 19.
6. *Buesseler K. O., Benitez-Nelson C., Rutgers van der Loeff M., Andrews J., Ball L., Crossin G., Charette M. A.* An intercomparison of small- and large-volume techniques for thorium-234 in seawater. — Marine Chem., 2001, v. 74, p. 15.
7. *Benitez-Nelson C. R., Buesseler K. O.* Measurement of cosmogenic ^{32}P and ^{33}P activities in rainwater and seawater. — Anal. Chem., 1998, v. 70, p. 64.
8. *Smith J. N., Ellis K. M., Kilius L. R.* ^{129}I and ^{137}Cs tracer measurements in the Arctic Ocean. — Deep-Sea Res. I, 1998, v. 45, p. 959.

9. Вакуловский С. М., Никитин А. И., Чумичев В. Б. Загрязнение Белого моря радиоактивными отходами западноевропейских стран. — Атомная энергия, 1988, т. 65, № 1, с. 66.
10. Salbu B., Nikitin A. I., Strand P., Christensen G. C., Chumichev V. B., Lind B., Fjellidal H., Bergan T. D. S., Rudjord A. L., Sickel M., Valetova N. K., Føyn L. Radioactive contamination from dumped nuclear waste in the Kara Sea — result from the joint Russian — Norwegian expedition in 1992–1994. — Sci. Total Environ., 1997, v. 202, p. 185.
11. Sanchez A. L., Gastaud J., Noshkin V., Buesseler K. O. Plutonium oxidation states in the southwestern Black Sea: evidence regarding the origin of the cold intermediate layer. — Deep-Sea Res., 1991, v. 38, Suppl. Issue N. 2A, p. S845.
12. Nozaki Y., Dobashi F., Kato Y., Yamamoto Y. Distribution of Ra isotopes and the ^{210}Pb and ^{210}Po balance in surface seawaters of the mid Northern Hemisphere. — Deep-Sea Res. I, 1998, v. 45, p. 1263.
13. Sayles F. L., Livingston H. D., Panteleev G. P. The history and source of particulate ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ deposition in sediments of the Ob River Delta, Siberia. — The Sci. Total Environ., 1997, v. 202, p. 25.
14. Environmental Measurements Laboratory Procedures Manual (HASL-300). December 2001. U. S. Department of Energy. www.eml.doe.gov
15. Veselsky J. C. The determination of plutonium in environmental samples by extraction with tridodecylamine. — Anal. Chim. Acta, 1977, v. 90, p. 1
16. Scott T. G., Reynolds S. A. — Radiochem. Radioanal. Lett., 1975, v. 23, p. 275.
17. Veselsky J. C. Principles and problems concerning plutonium determination in environmental samples. — J. Appl. Radiat. Isot., 1976, v. 27, p. 499.
18. Singh N. P., Linsalata P., Gentry R., McDonald F. Solvent extraction method for determination of thorium in soft tissues. — Anal. Chim. Acta, 1979, v. 111, p. 265.
19. Holgye Z., Burcik I. Contribution to the analysis of plutonium originated from the Chernobyl accident in soil. — J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 1992, v. 165, p. 185.
20. Yamamoto M. Rapid dissolution of plutonium in soil by fussion with ammonium hydrogen sulfate followed by plutonium determination by ion exchange and alpha spectrometry. — J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 1985, v. 90/2, p. 401.

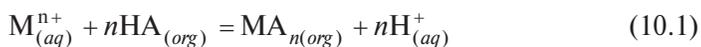
10. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

10.1. ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракцией (точнее, жидкостной экстракцией) называют метод разделения и концентрирования, основанный на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Экстракция — один из самых распространенных методов разделения и концентрирования, применяемых и в промышленности, и в лабораторной практике. Как правило, экстрагируют микроэлементы, однако в ряде случаев метод применяют для отделения мешающего макрокомпонента. Так, отделение железа экстракцией диэтиловым эфиром из солянокислой среды известно с XIX в.

Закономерности экстракционных процессов практически не зависят от того, находится экстрагируемый элемент в следовых количествах или является основным компонентом системы. Если в системе присутствует несколько элементов, способных экстрагироваться, их экстракция происходит независимо, конечно, при условии, что экстрагент присутствует в избытке. Таким образом, экстракция является чрезвычайно удобным методом концентрирования радионуклидов при анализе объектов окружающей среды.

Для количественного описания гетерогенного экстракционного равновесия используют константу экстракции. Так, для экстракции металлов в виде солей слабых органических кислот (например, при экстракции внутрикомплексных соединений¹) по реакции:



константа равновесия имеет вид:

$$K_{ex} = \frac{[H^+]_{(aq)}^n [MA_n]_{(org)}}{[M^{n+}]_{(aq)} [HA]_{(org)}^n}$$

¹ Внутрикомплексные соединения — это хелатные комплексы со слабой кислотой, выступающей в роли лиганда. При замыкании хелатных циклов центральный ион замещает эквивалентное количество протонов, таким образом молекула ВКС в целом электронейтральна.

Однако на практике чаще используют коэффициент распределения K_D , равный отношению аналитических концентраций² экстрагируемого элемента в органической и водной фазах:

$$K_D = \frac{C_{M(org)}}{C_{M(aq)}}$$

Зная коэффициент распределения, легко рассчитать степень извлечения (R , %) экстрагируемого компонента в органическую фазу:

$$R = \frac{K_D}{K_D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \cdot 100\%$$

Коэффициент распределения зависит от состава экстракционной системы, например от кислотности водной фазы и наличия в ней ионов, вступающих в конкурирующие реакции с экстрагируемым компонентом. Для эффективного экстракционного разделения двух элементов M_1 и M_2 необходимо одновременное выполнение следующих условий [1]:

$$\begin{cases} K_{D1} \gg K_{D2} \\ K_{D1} \cdot K_{D2} \approx 1 \end{cases}$$

Можно предположить, что в некоторой области рН в водной фазе экстрагируемый элемент присутствует преимущественно в виде ионов M^{n+} , а в органической — в виде комплекса ML_n . Тогда для системы, описываемой уравнением реакции (10.1), коэффициент распределения и константа экстракции связаны простым соотношением:

$$K_{ex} = K_D \frac{[H^+]_{(aq)}^n}{[HA]_{(org)}^n}$$

или в логарифмической форме:

$$\lg K_D = \lg K_{ex} + n\text{pH} + n \lg [HA]_{org}$$

Таким образом, при выполнении исходных предположений зависимость $\lg K_D$ от рН задается прямой с наклоном, равным n . Другими словами, увеличение рН на единицу вызывает увеличение K_D в 10 раз для

² Аналитическая концентрация — общая концентрация элемента, независимо от его физико-химической формы.

однозарядного, в 100 раз для двухзарядного и в 1000 раз для трехзарядного катиона. Подробно закономерности экстракции внутрикомплексных соединений рассмотрены в монографии Золотова [2].

Экстракционные системы чрезвычайно разнообразны. Классифицировать их можно по кислотнo-основным свойствам экстрагента, по типу экстрагируемого соединения или по механизму экстракции. Ниже рассматриваются некоторые типичные случаи, представляющие интерес при определении радионуклидов в объектах окружающей среды.

Как правило, металлы переходят в органическую фазу в виде координационных соединений. Способность комплексов к экстракции определяется их устойчивостью и сродством к органическому растворителю. Устойчивость комплексных соединений легко предсказать с помощью концепции жестких и мягких кислот и оснований. Жесткие катионы образуют устойчивые комплексы с лигандами, координирующимися через атомы кислорода. Так, ионы актинидов образуют устойчивые комплексы с β -дикетонами (дибензоилметаном, теноилтрифторацетоном, ацетил-ацетоном), фосфатами (трибутилфосфатом (ТБФ)), фосфиноксидами (три-*n*-октилфосфиноксидом (ТОФО)). Мягкие катионы, образующие устойчивые труднорастворимые сульфиды, прочно связываются с лигандами через атомы серы. Например, Pb, Bi, Po, Cu, Ag, Hg образуют прочные комплексы с дитизоном и дитиокарбатами.

10.1.1. ЭКСТРАКЦИЯ НЕСОЛЬВАТИРОВАННЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Растворимость многих соединений в неполярных растворителях существенно выше, чем в воде. Такие вещества способны переходить из водной фазы в органическую. Молекулы растворителя при этом не принимают непосредственного участия в образовании экстрагируемого комплекса, поэтому природа растворителя серьезного значения не имеет. Простейшим примером может служить экстракция галогенов неполярными растворителями.

10.1.2. ЭКСТРАКЦИЯ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

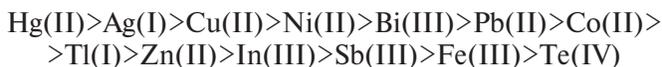
Многие внутрикомплексные соединения гидрофобны, поэтому легко экстрагируются малополярными органическими растворителями. Если центральный атом во внутрикомплексном соединении координационно ненасыщенный, свободные места могут занимать молекулы воды, тем самым препятствуя экстракции комплекса. В таком случае лучше использовать донорный органический растворитель или ввести в систему дополнительный лиганд, например ТБФ, способный вытеснить молекулы воды из комплекса [1]. Так, NpO_2^+ не экстрагируется бензольным раствором теноилтрифторацетона (НТТА), поскольку образует координационно-ненасыщенный комплекс, но успешно извлекается раствором НТТА в изобутиловом спирте или циклогексаноне (рН 7–9, 0,01 М НТТА) [2]. Нептуний(IV) и плутоний(IV) количественно экстрагируются из 0,5–1,0 М азотной или соляной кислоты 0,5 М раствором НТТА в неполярных растворителях.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) эффективно применяют в аналитической практике с 20-х гг. прошлого века. Дитизон образует легко экстрагируемые неполярными растворителями комплексы с целым рядом катионов: Ag(I), Hg(I,II), Pd(II), Pt(II), Au(I,III), Po, Cu(I,II), Bi(III), In(III), Sn(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Pb(II), Ni(II), Fe(II), Mn(II), Tl(I) [3]. Наиболее устойчивые комплексы образуют мягкие катионы. Различие диапазонов рН, в которых экстрагируются различные элементы, позволяет во многих случаях осуществить эффективное разделение. Дополнительные возможности открываются при использовании маскирующих реагентов. Так, извлечение из цианидно-тартратных или цианидно-цитратных растворов дитизоном — один из самых селективных способов выделения свинца из многокомпонентных смесей [4]. Основные недостатки дитизона — его малая устойчивость, особенно к действию окислителей, и небольшая экстракционная емкость; кроме того, при работе с ним необходимо точно регулировать кислотность водной фазы.

Дитизон может быть успешно применен для разделения продуктов распада радона — ^{210}Pb , ^{210}Bi и ^{210}Po . Полоний образует наиболее устойчивый комплекс, который легко экстрагируется из 0,5 М соляной или азотной кислоты. Чтобы разделить висмут и полоний, предложено использовать в качестве экстрагента дитизонат меди, константа устойчивости которого занимает промежуточное положение между константами устойчивости комплексов висмута и полония [5]. Данные по экстракции металлов в виде дитизонатов приведены в монографии Иванчева [3], целиком посвященной применению дитизона в аналитической практике.

Дитиокарбаматные комплексы образуют многие элементы, эти комплексы часто обладают большей устойчивостью в кислой среде и лучшей растворимостью в органических растворителях по сравнению с дитизонатами. Дитиокарбаматы количественно экстрагируются многими малополярными растворителями.

Использование реакций замещения позволяет повысить селективность диэтилдитиокарбаматов. Элементы, стоящие левее в ряду устойчивости, способны вытеснять остальные из органической фазы. Ряд обмена при рН 11 (растворитель CCl_4) следующий [6]:



Вместо реэкстракции можно использовать вытеснение в водную фазу элементом, который образует более устойчивый комплекс, обычно это Cu(II), Ag(I) или Hg(II).

10.1.3. ЭКСТРАКЦИЯ ДОНОРНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

В качестве экстрагентов могут выступать соединения, имеющие донорные атомы кислорода или азота, например простые и сложные эфиры, амиды, кетоны, спирты, органические фосфаты, фосфиноксиды. Эти

экстрагенты эффективны для жестких катионов, например Fe, Y, актинидов. Экстракцию, как правило, проводят из кислой среды. Металлы экстрагируются в виде комплексов MX_nL_m , где $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$, или в виде комплексных кислот. Экстракция комплексных кислот происходит по гидратно-сольватному механизму, т. е. катион представляет собой гидратированный протон, сольватированный растворителем [1]. Этот механизм подробно исследован, в частности для экстракции железа диэтиловым эфиром из солянокислой среды.

В качестве донорных экстрагентов для экстракции актинидов в различных степенях окисления из кислых растворов предложены диамиды. При экстракции Am(III), Th(IV), U(VI), Np(V) N,N'-диметил-N,N'-дигексил-3-оксипентандиамидом и теноилтрифторацетоном [7] наблюдался синергетический эффект.

Актиниды в различных степенях окисления по-разному экстрагируются трибутилфосфатом. Так, из азотнокислых растворов легче всего экстрагируется Np(VI), хуже Np(IV), Np(V) практически не экстрагируется. Четырех- и шестивалентные актиниды экстрагируются, по-видимому, в виде сольватированных нейтральных нитратных или хлоридных комплексов (например, $\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ или $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$). С ростом концентрации кислоты коэффициент распределения проходит через максимум (для Np(VI) — 7 М HNO_3 , 6 М HCl , для Np(IV) — 8–9 М HNO_3 , 9 М HCl). По-видимому, снижение коэффициента распределения обусловлено образованием анионных комплексов. Трехвалентные актиниды, подобно пятивалентным, не экстрагируются ТБФ.

Три-*n*-октилфосфиноксид является эффективным экстрагентом для четырех- и шестивалентных актинидов. Степень извлечения плутония при однократной экстракции из азотнокислых растворов составляет около 90% и не зависит от концентрации азотной кислоты в диапазоне 3,5–7,5 М. Для отделения плутония от урана и тория используют экстракцию ТОФО с последующей обработкой экстракта раствором аскорбиновой кислоты. Плутоний при этом восстанавливается до трехвалентного состояния и переходит в водную фазу [8].

В табл. 10.1 приведены коэффициенты распределения при экстракции актинидов некоторыми донорными экстрагентами.

10.1.4. ЭКСТРАКЦИЯ АМИНАМИ

Экстракция аминами происходит, как правило, за счет протонирования молекулы амина и образования гидрофобного комплекса³, например $(\text{R}_3\text{NH})_n[\text{MX}_m]$, во внутреннюю сферу которого входит экстрагируемый металл. Близкими к аминам по механизму действия являются четвертичные аммониевые соединения, соли тетрафенилфосфония и тетрафенил-

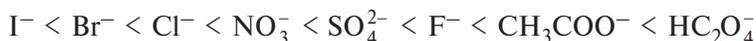
³ Соли некоторых металлов (например, семейства платины), способных к образованию прочных координационных связей с азотом, экстрагируются по механизму реакций внедрения, когда амин входит во внутреннюю сферу комплекса.

Таблица 10.1

Коэффициенты распределения при экстракции актинидов [9, 10]

Органическая фаза	Водная фаза	Np(III)	Np(IV)	Np(V)	Np(VI)	Pu(IV)	Источник
ТБФ (19% в ксеросине)	4 М HNO ₃		3	0,1	11	12	[9]
ТБФ (100%)	8,0 М HNO ₃					110	[10]
ТБФ (100%)	8,27 М HNO ₃		230				[10]
ТБФ (100%)	8,7 М HNO ₃				18,2		[10]
Трилауриламин (10% в ксилоле)	2 М HNO ₃	0,001	35	0,03	1,5	140	[9]
НТТА (0,5 М в ксилоле)	1 М HNO ₃	10 ⁻⁶	10 ⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁴	[9]
ДЭГФК (0,1 М в углеводородах)	2 М HNO ₃	0,01	10 ⁴	0,1	14		[9]

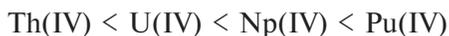
арсония. Для металлов, являющихся «жесткими кислотами» (актиниды, лантаниды, Zr, Hf), константы экстракции меняются в следующей последовательности [11]:



Для «мягких кислот», как правило, порядок обратный.

Четырехвалентные актиниды с высокими выходами экстрагируются из кислых растворов аминами. При экстракции миллиграммовых количеств Pu(IV) из 3–8 М азотной кислоты 20%-м раствором три-*n*-октиламина (ТОА) в ксилоле коэффициент распределения превышал 400 [12]. Реэкстракцию плутония удобно проводить, восстанавливая плутоний до трехвалентного состояния 0,2 М раствором аскорбиновой кислоты в 0,3 М азотной кислоте. При этом в водную фазу переходит 99,9% плутония. Эффективным реэкстрагирующим агентом является также 0,5 М уксусная кислота. Спектрофотометрические исследования показали, что плутоний(IV) находится в органической фазе в той же форме, которая является преобладающей в 12 М азотной кислоте. Отсюда сделан вывод, что амины экстрагируют плутоний в виде (R₃NH)₂Pu(NO₃)₆ [12].

Экстракция четырехвалентных актинидов из азотной кислоты часто имеет максимум в области 4–6 М. Положение максимума зависит от природы элемента, амина и разбавителя. Коэффициенты распределения при экстракции четырехвалентных актинидов из нитратных и галогенидных систем растут с уменьшением ионного радиуса в ряду:



Различия в коэффициентах распределения для разных актинидов в одних и тех же условиях могут быть очень велики. Так, торий практически не экстрагируется из хлоридных растворов [11].

В меньшей степени экстрагируются из азотнокислых растворов шестивалентные актиниды. Трех- и пятивалентные актиниды аминами практически не экстрагируются ни из нитратных, ни из галогенидных систем.

Из сернокислых растворов четырехвалентные актиниды экстрагируются первичными аминами с высокими коэффициентами распределения ($n \cdot 10^3$), причем наибольший коэффициент распределения получен для тория [11].

Экстракцию Np(IV) 10%-м раствором триизооктиламина в ксилоле применяли для отделения нептуния от тория и урана при анализе морской воды и донных осадков [13]. Нептуний и уран экстрагировали из 8–10 М соляной кислоты. Торий в этих условиях оставался в водной фазе. Затем нептуний отделяли от урана реэкстракцией 2 М соляной кислотой.

Предложен генератор короткоживущего ^{239}Np , принцип работы которого основан на экстракционном отделении ^{239}Np от материнского ^{243}Am экстракцией триизооктиламином. Экстракцию проводили из концентрированной соляной кислоты, предварительно окисляя нептуний пероксидом водорода до шестивалентного состояния. Америций(III) при этом оставался в водной фазе. Нептуний вымывали из экстракта водой [14].

Полоний(IV) экстрагируется из 10 М соляной кислоты 5%-м раствором триизооктиламина в ксилоле, что может быть использовано для разделения ^{210}Pb и ^{210}Po [15]. Реэкстрагировали полоний 2 М раствором гидроксида натрия.

10.2. ЭКСТРАКЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Экстракционная хроматография является методом разделения, комбинирующим преимущества жидкостной экстракции (высокая эффективность извлечения) и хроматографии (высокие коэффициенты разделения элементов). Сорбентом является инертная матрица (силикагель, микропористый тефлон, полиакриловый эфир и др.), на которой закреплен (сорбирован или связан химически) экстрагент. Через колонку, заполненную сорбентом, пропускают анализируемый раствор. Разделение определяемых элементов проводят меняя элюирующие растворы.

Экстракционную хроматографию применяют как для группового концентрирования элементов (например, актинидов), так и для выделения отдельных радионуклидов. В литературе описаны экстракционно-хроматографические методики выделения элементов, включая плутоний, америций и кюрий [16], уран [17], стронций [18], свинец [19], РЗЭ [20], серебро и ртуть, цинк и кадмий [21].

В экстракционной хроматографии коэффициент удерживания (K') связан с объемом пропущенного раствора (V_m), свободным объемом колонки (F) и объемом сорбента (V) [21]:

$$K' = \frac{V_m - F}{V}$$

Коэффициент селективности разделения двух металлов (M и M') задается выражением:

$$\alpha_{M/M'} = \frac{V_m - F}{V'_m - F}$$

где V_m и V'_m — объемы элюирования металлов M и M' соответственно. Их разность (ΔV_m) равна:

$$\Delta V_m = V_m - V'_m = (\alpha_{M/M'} - 1)K'V$$

Актиниды извлекают из кислой среды с использованием сорбентов, содержащих фосфорорганические экстрагенты, например фосфиноксиды (три-*n*-октилфосфиноксид [8] или октилфенил-*N,N*-диизобутилкарбамоилфосфиноксид (английская аббревиатура СМРО)), фосфонаты (дипентилпентилфосфонат (ДППФ)) или алкилфосфорные кислоты (ди-2-этилгексил фосфорная кислота (Д2ЭГФК)). На рисунке 10.1 представлены зависимости коэффициента распределения некоторых элементов от кислотности среды. На эффективность извлечения (коэффициент распределения) существенное влияние оказывает солевой фон, присутствие конкурирующих ионов и комплексообразующих веществ в растворе. Так, наличие значительных концентраций Fe(III) или фосфат-ионов способно подавить сорбцию актинидов на сорбенте, содержащем СМРО [16].

Афиногенов с соавторами описали методику селективного отделения плутония от компонентов матрицы, включая уран и торий, которые мешают его дальнейшему α -спектрометрическому определению [8]. Плутоний сорбируется из азотнокислых растворов (в форме Pu(IV)) вместе с ураном (в форме уранил-иона) и торием (в форме Th(IV)) на сорбенте, содержащем ТОФО, тогда как другие радионуклиды и основные компоненты матрицы не задерживаются на колонке. Дальнейшее отделение плутония от урана и тория ведется путем восстановления его до трехвалентного состояния аскорбиновой кислотой и элюирования с колонки (актиниды в трехвалентном состоянии не образуют устойчивых комплексов с ТОФО).

Описана методика последовательного выделения актинидов из азотнокислых растворов с использованием экстракционно-хроматографической колонки, содержащей СМРО в качестве экстрагента. На рис. 10.2 приведена хроматограмма разделения америция, плутония, тория, нептуния и урана [16].

Трехвалентные актиниды и РЗЭ эффективно извлекаются из кислых растворов сорбентами, содержащими Д2ЭГФК. Барнет с соавторами [22] предложили методику определения изотопов радия (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra)

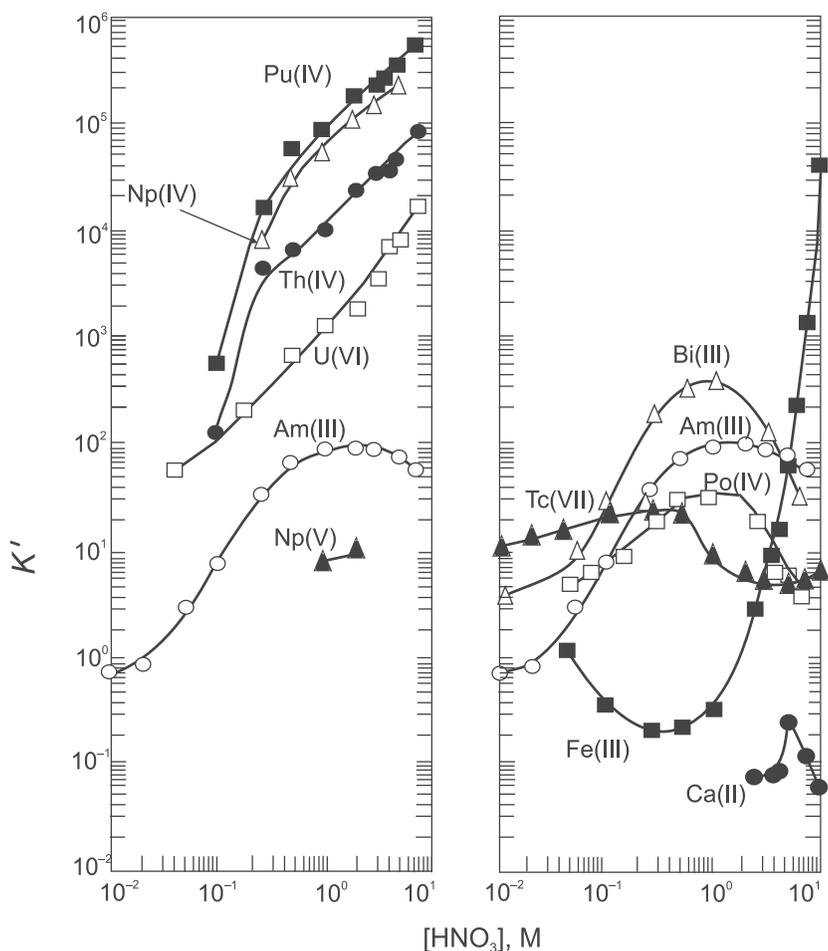


Рис. 10.1. Зависимость коэффициента удерживания некоторых элементов (органическая фаза — октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилфосфиноксид, растворенный в ТБФ) [16]

с использованием подобного сорбента. После соосаждения изотопов радия с сульфатом бария осадок переводили в карбонатную форму, растворяли в кислоте. Радий не сорбировался на колонке, и его изотопы ^{226}Ra и ^{224}Ra определяли альфа-спектрометрически, тогда как ^{228}Ra определяли по дочернему ^{228}Ac после экстракционно-хроматографического отделения.

Для выделения изотопов переходных элементов и свинца могут быть использованы колонки, содержащие дитизон [21]. Возможно последовательное отделение ^{90}Sr и ^{210}Pb от компонентов матрицы и других радионуклидов с использованием сорбента с нанесенным ди-4,4'(5')-(трет-бутилциклогексано)-18-краун-6 [18].

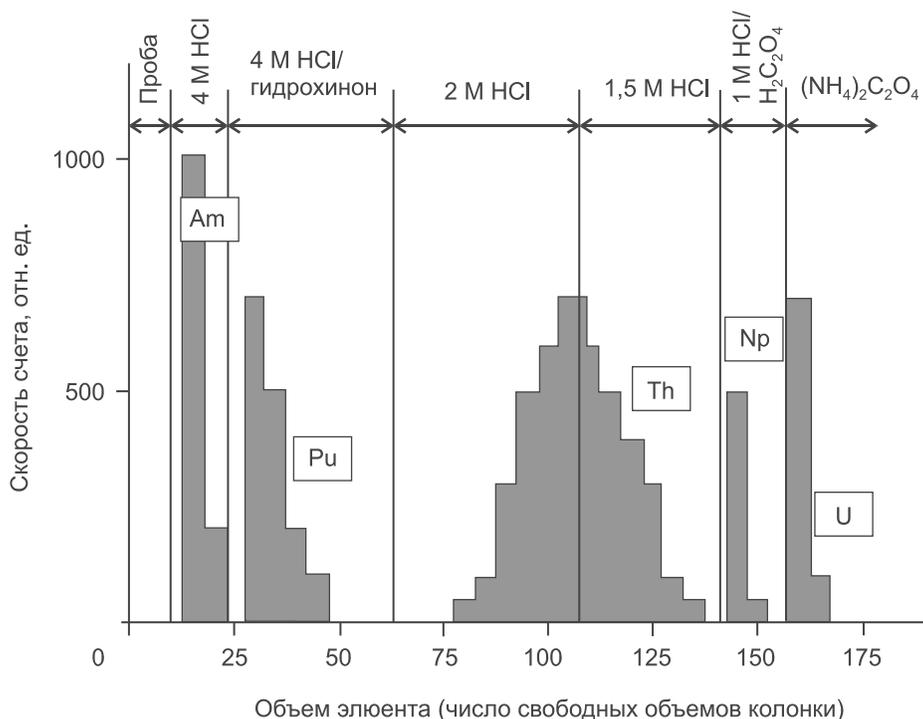


Рис. 10.2. Хроматограмма разделения актинилов с использованием экстракционной хроматографии (экстрагент — СМРО)

В последнее время в аналитической практике появились более сложные экстракционно-хроматографические системы, содержащие многофункциональные экстрагенты. Например, сорбент представляет собой бифункциональную полимерную молекулу, содержащую остаток сульфокислоты (неспецифичный захват ионов) и дифосфониевые группы, отвечающие за селективность выделения тех или иных элементов. Подобный сорбент проявляет высокую эффективность и селективность по отношению к ионам актинилов в степенях окисления +4 и +6.

10.3. ОСАЖДЕНИЕ И СООСАЖДЕНИЕ

Осаждение и соосаждение — классические методы разделения и концентрирования, применяемые еще с XIX в. **Соосаждением** называется процесс, в котором микрокомпонент не образует собственной фазы, но осаждается с фазой макрокомпонента. Механизмы соосаждения могут быть разными по своей природе. Различают сокристаллизацию, когда микрокомпонент образует твердый раствор в фазе макрокомпонента, и адсорбцию, когда микрокомпонент связан с поверхностью осадка. Необходимым условием сокристаллизации является изоморфизм соответствующих соединений микро- и макрокомпонента, а также близость их

ионных радиусов. В качестве классического примера можно привести соосаждение сульфатов бария и радия. Адсорбция микрокомпонента на поверхности осадка определяется знаком заряда поверхности твердой фазы, площадью свободной поверхности, прочностью образующихся химических связей, наличием конкурирующих процессов.

С развитием экстракционных и хроматографических методов осадительные методы разделения и концентрирования постепенно утрачивают былое значение. Сейчас основная область применения осадительных методов — предварительное концентрирование многих радионуклидов, содержащихся в природных водах. Для этого используют соосаждение на различных коллекторах. Как правило, применяют осадки аморфных гидроксидов железа, марганца(IV) и алюминия, имеющие развитую поверхность. С гидроксидом железа соосаждается большинство тяжелых металлов, актиниды, фосфор. Осаждение гидроксида железа начинается при pH выше 2,5. Если осаждение вести аммиаком, то в растворе остаются элементы, образующие прочные аммиачные комплексы, например медь и цинк.

Диоксид марганца используют для концентрирования актинидов, в частности плутония и тория. Если осаждение ведется из щелочной среды (без предварительного подкисления), то соосаждению некоторых актинидов, например урана, может мешать образование растворимых карбонатных комплексов.

Соосаждение с карбонатами или оксалатами кальция и магния применяют для концентрирования стронция-90, содержащегося в морской воде. При этом нет необходимости дополнительно вводить в пробу кальций или магний.

Соосаждение с фторидами неодима или лантана применяют для концентрирования актинидов в низших степенях окисления (III, IV).

Сульфаты свинца и радия кристаллизуются изоморфно с сульфатом бария, что часто используется в аналитической практике (например, при определении ^{210}Pb или изотопов радия в природных водах). Химический выход на стадии соосаждения в этом случае удобно контролировать, используя метку ^{133}Ba .

В качестве метода разделения или радиохимической очистки осадение применяют редко. В качестве немногочисленных примеров можно привести осаждение фосфора-32,33 в виде фосфата магния—аммония или фосфата циркония. Калий осаждают в виде тетрафенилбората. При определении свинца-210 часто используют осаждение PbSO_4 . Естественно, в вышеупомянутых примерах радиоактивный изотоп осаждается вместе со стабильным. Если содержание элемента в пробе недостаточно для достижения произведения растворимости, дополнительно вводят носитель. В этих случаях осаждение можно сочетать с гравиметрическим определением химического выхода.

Таким образом, основная роль осадительных методов — групповое предварительное концентрирование рассеянных элементов и радионуклидов в природных водах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Золотов Ю. А.* Экстракция в неорганическом анализе. — М.: Изд-во МГУ, 1988. 82 с.
2. *Золотов Ю. А.* Экстракция внутрикомплексных соединений. — М.: Наука, 1968. 295 с.
3. *Иванчев Г.* Дитизон и его применение. — М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 450 с.
4. *Полянский Н. Г.* Аналитическая химия свинца (Серия: Аналитическая химия элементов). — М.: Наука, 1986. 357 с.
5. *Nataye I., Saganuma H., Shimizu I.* Mutual separation of ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po with solvent extraction using copper dithizonate — CCl_4 and dithizone — CCl_4 solutions. — J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles. 1991, v. 148, p. 121.
6. *Бырько В. М.* Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984. 342 с.
7. *Sasaki Y., Adachi T., Choppin G. R.* Solvent extraction study of actinide elements by N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-3-oxapentanediamide. — J. Alloys Comp., 1998, v. 271–273, p. 799.
8. *Афиногенов А. М., Сапожников Ю. А., Ефимов И. П., Иванов В. М.* Экстракционное и экстракционно-хроматографическое отделение плутония от урана и тория. — Вестник МГУ. Сер. 2. Химия, 2000, т. 41, с. 62.
9. *Михайлов В. А.* Аналитическая химия нептуния. (Серия: Аналитическая химия элементов). — М.: Наука, 1971. 218 с.
10. Справочник по экстракции. В 3 т. / Под ред. А. М. Розена / Т. 1. З. И. Николотова, Н. А. Карташова. Экстракция нейтральными органическими соединениями. — М.: Атомиздат, 1976. 600 с.
11. *Шмидт В. С.* Экстракция аминами. — М. Атомиздат, 1980. 262 с.
12. *Michael K. M., Rizvi G. H., Mathur J. N., Kapoor S. C., Ramanujam A., Iyer R. H.* Recovery of plutonium and americium from laboratory acidic waste solutions using tri-n-octylamine and octylphenyl-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide. — Talanta, 1997, v. 44, p. 2095.
13. *Qingjiang Chen, Dahlgaard H., Nielsen S. P., Aarkrog A., Christensen I., Jensen A.* Determination of ^{237}Np in marine sediments and seawater. — J. Radioanal. Nucl. Chem., 2001, v. 249, p. 527.
14. *Sill C. W.* Preparation of Neptunium-239 Tracer. — Anal. Chem., 1966, v. 38, p. 802.
15. *Chen Q., Hou X., Dahlgaard H., Nielsen S. P., Aarkrog A.* A rapid method for the separation of ^{210}Po from ^{210}Pb by TIOA extraction. — J. Radioanal. Nucl. Chem., 2001, v. 249, p. 587.
16. *Horwitz E. P. et al.* Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography. — Anal. Chim. Acta, 1993, v. 281, p. 361.
17. *Horwitz E. P. et al.* Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. — Anal. Chim. Acta, 1992, v. 266, p. 25.
18. *Dietz M. et al.* An improved method for determining ^{89}Sr and ^{90}Sr in urine. — Health Physics, 1991, v. 61, p. 871.
19. *Horwitz E. P. et al.* A lead-selective extraction chromatographic resin and its application to the isolation of lead from geological samples. — Anal. Chim. Acta, 1994, v. 292, p. 263.
20. *Esser B. K. et al.* Preconcentration and purification of rare earth elements in natural waters using silica-immobilized 8-hydroxyquinone and supported organophosphorus extractants. — Anal. Chem., 1994, v. 66, p. 1736.
21. *Šebesta F.* Extraction chromatography using chelating agents. — J. Radioanal. Chem., 1971, v. 7, p. 41.
22. *Burnett W. S., Cable P. H., Moser R.* Determination of radium-228 in natural waters using extraction chromatographic resins. — Radioact. Radiochem., 1995, v. 6, No. 36, p. 44.

11. ИЗМЕРЕНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ

11.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Измерения радиоактивности обычно выполняются с помощью аппаратуры, важнейшей частью которой является детектор — устройство, чувствительное к ионизирующим излучениям.

Действие детекторов, применяемых для регистрации излучений, которые испускают ядра радионуклидов, чаще всего основано на использовании явлений ионизации (ионизационные детекторы) и возбуждения атомов и молекул веществ, заполняющих чувствительные объемы детекторов (сцинтилляционные детекторы, в которых световые вспышки, возникающие в различных средах под действием излучения, регистрируются обычно с помощью фотоэлектронных умножителей — ФЭУ). Однако существуют детекторы, работа которых основана и на других процессах (например, трековые, калориметрические, сверхпроводящие и т. д.).

При регистрации отдельных частиц или квантов на выходе детекторов появляются импульсы (импульсный режим работы детектора), амплитуды которых, как правило, пропорциональны энергетическим потерям частиц или квантов в чувствительном объеме детектора. В некоторых случаях (например, во многих дозиметрических приборах) мерой интенсивности излучения, регистрируемого детектором, является ионизационный ток или ток, протекающий в нагрузке фотоэлектронного умножителя. Такой вариант называется токовым режимом работы детектора, при этом ток служит мерой интегрального воздействия излучения на детектор. Детекторы, работающие в импульсном режиме, подключаются к электронным приборам, которые усиливают эти импульсы, сортируют их по амплитудам и регистрируют получаемые распределения (спектры) импульсов.

11.1.1. ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕГИСТРАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЙ

Для измерения радиоактивности используются практически все известные виды детекторов излучений. Наиболее часто используются детекторы, работающие в импульсном режиме. Регистрируемая детектором скорость счета импульсов I (имп./с) равна числу импульсов N , зарегистрированных прибором, поделенному на время измерения

t (с). Регистрируемая скорость счета связана с радиоактивностью препарата соотношением:

$$I = \frac{\varepsilon A}{p} + \Phi \quad (11.1)$$

где I — регистрируемая детектором скорость счета (имп./с); A — абсолютная радиоактивность препарата (Бк); ε — эффективность регистрации; p — вероятность испускания частиц или квантов данной группы на один распад; Φ — фон детектора (имп./с).

Под эффективностью регистрации (ε) понимают вероятность регистрации частиц корпускулярного излучения или квантов (отношение импульс/частица или квант). Она учитывает ряд величин: эффективность детектора к данному виду излучения (ε_d), геометрический коэффициент (η), учитывающий взаимное расположение препарата и детектора, коэффициент ослабления (k_1) и самоослабления (k_2) и т. д.:

$$\varepsilon = \varepsilon_d \eta k_1 k_2$$

Эффективность детектора зависит, главным образом, от его типа, материала, из которого он изготовлен, его размеров, энергии регистрируемых частиц или квантов, в то время как для эффективности регистрации в целом важную роль играют и геометрия системы «препарат–детектор», и материал подложки и т. д.

Для γ -излучения эффективность регистрации в значительной степени зависит от эффективного атомного номера ($Z_{\text{эфф}}$) вещества, заполняющего чувствительный объем детектора. $Z_{\text{эфф}}$ является функцией состава вещества, т. е. зависит от того, какие атомы и в каких соотношениях входят в это вещество (см. разд. 11.3).

Как правило, эффективность регистрации α - и β -излучения большинства современных детекторов близка к 100%. Однако в реальной системе «препарат–детектор» часто существенную роль играют другие факторы (геометрия системы «препарат–детектор», самоослабление излучения в самом препарате, ослабление в воздушной прослойке между препаратом и детектором, в стенках детектора и т. д.), приводящие к тому, что в целом $\varepsilon < 1$.

11.1.2. ФОН И ХОЛОСТОЙ ОПЫТ

При удалении радиоактивного препарата от детектора регистрируемая скорость счета никогда не падает до нуля, и часто фоном называют именно скорость счета, регистрируемую прибором в отсутствие препарата. Строго говоря, такое определение применимо только при измерении достаточно высоких активностей. При измерениях низких активностей (см. раздел 11.6) значение Φ в формуле (11.1) называют скоростью счета импульсов в холостом опыте (имп./с). При неdestructивных измерениях низких активностей для определения фона в установку вместо измеряе-

мого препарата помещают муляж, который по возможности точно воспроизводит химический состав, плотность и другие характеристики исследуемого препарата, но не содержит определяемого радионуклида.

Холостой опыт позволяет учесть отличную от нуля вероятность взаимодействия космического излучения и внешнего γ -излучения с материалом препарата. Образующиеся в результате этих процессов вторичные частицы, например высокоэнергетические электроны или нейтроны, могут быть зарегистрированы детектором, и в этом случае полученный результат должен отличаться от показаний «пустого» прибора. При этом учитывается также и вклад, вносимый загрязнениями тех веществ, которые были использованы при изготовлении муляжа. Наконец, в холостом опыте препарат в определенной степени экранирует детектор от мягкой составляющей космического излучения и внешнего γ -излучения.

11.1.3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ

Если амплитуды импульсов, регистрируемых детектором, пропорциональны энергетическим потерям частиц или квантов в чувствительном объеме детектора, такие детекторы в сочетании с соответствующей электронной аппаратурой для исследования амплитудных распределений (амплитудными анализаторами) могут быть использованы для определения энергии частиц или квантов, т. е. для α -, β - или γ -спектрометрической идентификации (отождествления) радионуклидов. Если же собственно детектор не дает возможности получать информацию об энергиях частиц или квантов, она может быть получена, например, путем измерения ослабления излучения различными поглотителями, определения тормозной способности и т. п. Дополнительную возможность для идентификации радионуклидов дают измерения периодов полураспада и различных временных совпадений между моментами испускания частиц или квантов, например β, γ -совпадения или γ, γ -совпадения и т. д.

11.1.4. ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕТЕКТОРОВ

Большинство детекторов ионизирующего излучения, работающих в импульсном режиме, позволяет измерять радиоактивность препаратов в довольно широком диапазоне регистрируемых скоростей счета. При сравнительно небольших активностях препаратов связь между их активностью (A в формуле (11.1)) и регистрируемой скоростью счета I линейна, но с ростом активности препаратов, начиная с определенного уровня, наблюдается отклонение от линейного закона. Это отклонение связано с тем, что каждому детектору присущи определенные временные характеристики (время нарастания t_1 и длительность импульсов t_2 (рис. 11.1)), и, если к моменту поступления данной частицы в чувствительный объем детектора еще не полностью завершились процессы, связанные с регистрацией предыдущей частицы, эти события не могут быть зарегистрированы отдельно.

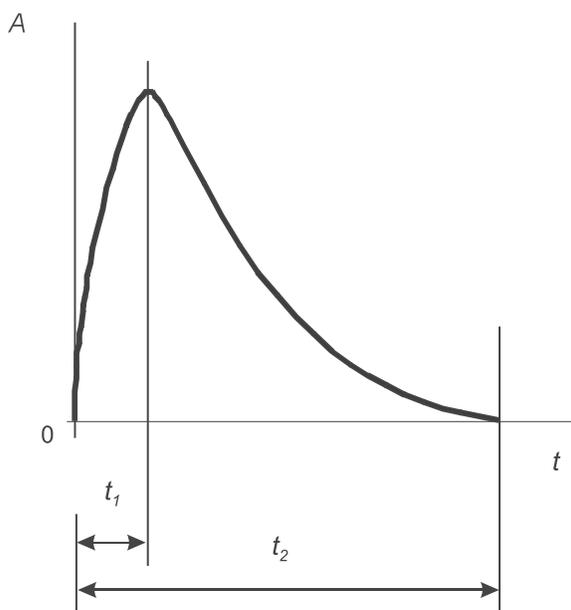


Рис. 11.1. Изменение амплитуды импульса, возникающего в детекторе под действием частицы или кванта, во времени

Так, счетчик Гейгера не чувствителен к попаданию следующих частиц до практически полного восстановления его после регистрации предыдущей частицы (т. е. до полного собирания положительных ионов на катоде). Поэтому время «нечувствительности» в случае счетчика Гейгера называется «мертвым временем». В большинстве других типов детекторов при больших скоростях регистрации импульсов происходит их частичное наложение, в результате чего получаются импульсы искаженной формы с увеличенной амплитудой и длительностью, которые даже при работе со спектрометрической аппаратурой не дают представления о действительном энергетическом распределении частиц или квантов.

Трудности, связанные с заметными временами нарастания и длительностями импульсов, существенно сказываются лишь при сравнительно высоких скоростях счета и при измерениях низких активностей обычно не играют заметной роли. Тем не менее знание временных характеристик детекторов полезно, например, при оценке возможностей их включения в состав более сложной установки с несколькими детекторами, в частности с детекторами активной защиты (см. разд. 11.6). Чем меньше разрешающее время детектора, тем ниже вероятность практически любых типов случайных совпадений и, следовательно, тем ниже фон при включении данного детектора в любую сложную систему.

В системах с несколькими одновременно работающими детекторами применяются специальные электронные схемы, позволяющие из всех событий, регистрируемых системой детекторов, выделять только те, кото-

рые совпадают (или не совпадают) в пределах определенного разрешающего времени схемы совпадений (или антисовпадений).

Число случайных совпадений импульсов, регистрируемых системой из двух детекторов за единицу времени ($I_{\text{сл}}$), определяется выражением:

$$I_{\text{сл}} = 2\tau I_1 I_2$$

где τ — разрешающее время схемы совпадений (с); I_1 и I_2 — скорости счета импульсов в каналах 1-го и 2-го детекторов соответственно.

Следовательно, знание временных параметров детекторов важно для оценки возможности их использования при решении поставленных задач.

11.1.5. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Постановка конкретной задачи по измерению активностей объектов окружающей среды требует всестороннего анализа проблемы, начиная со схемы распада подлежащего определению радионуклида, учитывающей вид излучения, его энергию, период полураспада, и включая имеющуюся в распоряжении исследователя аппаратуру с присущими ей параметрами, и, наконец, массу вещества, доступную для исследования.

Схема распада показывает все виды превращений, испытываемые ядрами исследуемого радионуклида. Например, на рис. 1.1 была показана схема распада цезия-137. Как правило, цезий-137 определяют не по собственному β -излучению, а регистрируют γ -кванты дочернего бария-137м.

Следовательно, необходимо знать не только схему распада данного радионуклида, но и цепочку его дочерних радионуклидов (если они есть). Так, стронций-90, являющийся «чистым» β -излучателем (т. е. β -распад его ядер не сопровождается испусканием γ -квантов) с $E_{\beta \text{ max}}$ равной 0,54 МэВ, в большинстве современных радиохимических методик измеряют по дочернему иттрию-90, который, хотя и является также «чистым» β -излучателем с периодом полураспада 64 ч, однако обладает существенно большей максимальной энергией β -излучения ($E_{\beta \text{ max}} = 2,27$ МэВ), что значительно облегчает задачу измерения его радиоактивности и идентификации. В частности, столь высокая энергия β -излучения иттрия-90 позволяет регистрировать его в прозрачных растворах по черенковскому излучению с помощью жидкостно-сцинтилляционной аппаратуры (см. разд. 11.5.7).

Затем выбирается тип детектора, обеспечивающий максимальную эффективность регистрации излучения данного радионуклида и обладающий минимальным фоном.

11.2. ИОНИЗАЦИОННЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

Газонаполненные ионизационные детекторы являются самым распространенным видом детекторов, и в недавнем прошлом они наиболее широко использовались при измерениях низких активностей. Они конст-

руктивно просты, достаточно стабильны, некоторые из них не требуют сложной электронной аппаратуры. В большинстве серийно выпускавшихся приборов электродами служили располагавшиеся коаксиально тонкая нить (анод) и цилиндрическая трубка (катод), как правило, заземленный.

С ростом потенциала на трубке под действием ионизирующего излучения в цепи детектора возникает электрический ток, а при достаточной энергии и ионизирующей способности регистрируемого излучения и при наличии соответствующей аппаратуры можно зарегистрировать отдельные импульсы, вызываемые попаданием в чувствительный объем детектора ионизирующих частиц. Зависимость силы тока (или амплитуды импульсов) от напряжения на нити представлена на рис. 11.2.

Рост кривой на участке от нуля до точки А связан с уменьшением вероятности рекомбинации ионов противоположного знака, образующихся под действием ионизирующего излучения в чувствительном объеме детектора, по мере увеличения напряжения между нитью и катодом. В точке А наступает «насыщение», при котором все ионы достигают электродов противоположного знака без рекомбинации, и на участке АВ с ростом напряжения не происходит увеличения ни силы тока, ни амплитуд отдельных импульсов.

Область от нуля до точки В называется областью ионизационной камеры, и детекторы, работающие при напряжениях, соответствующих этой области, называются ионизационными камерами. Токвые ионизационные камеры широко применяются в дозиметрических измерениях, однако в технике измерения низких активностей до настоящего времени находят

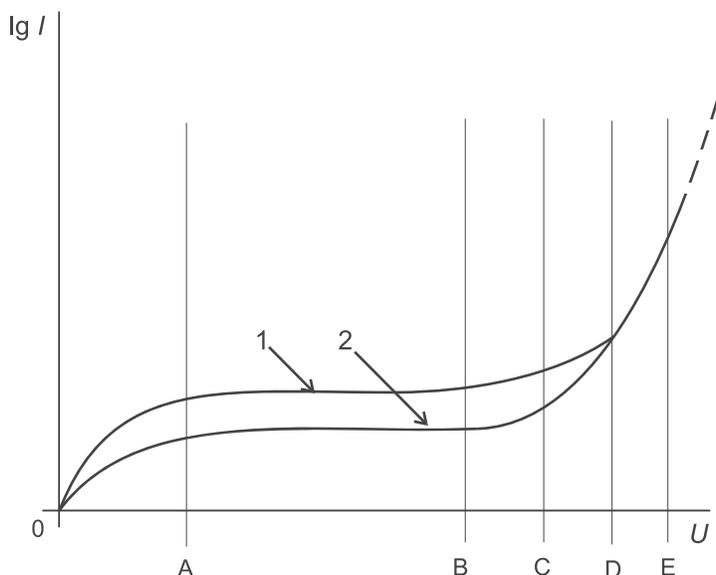


Рис. 11.2. Вольтамперная характеристика ионизационного детектора. Кривые 1 и 2 соответствуют частицам с разной энергией ($E_1 > E_2$)

применение главным образом импульсные ионизационные камеры для спектрометрии α -излучения. Это связано с тем, что α -излучение обладает высокой ионизирующей способностью, плотностью ионизации и сравнительно коротким пробегом в газах при обычных и даже несколько пониженных давлениях. Таким образом, пробег α -частиц может полностью уложиться в геометрические размеры детектора приемлемых размеров. Из-за высокой ионизирующей способности α -излучения амплитуды импульсов от α -частиц существенно превышают амплитуды импульсов от β -частиц или фото-, комптоновских или аннигиляционных электронов, попадающих в чувствительный объем ионизационной камеры в результате взаимодействия γ -квантов с материалом ее стенок. Это позволяет надежно регистрировать α -излучение с помощью импульсных ионизационных камер даже при сравнительно слабой защите детектора и значительном уровне β - и γ -загрязнения.

Для удобства приготовления препаратов для измерения радиоактивности электроды импульсных ионизационных камер обычно делают плоскими, а не коаксиальными цилиндрическими. Поскольку α -спектрометрия предъявляет жесткие требования к толщине твердых препаратов, для того чтобы стало возможным измерение препаратов относительно большой массы (например, при поисках сверхтяжелых элементов в природных средах, когда приготовлению препаратов предшествует предварительное концентрирование радионуклидов из проб очень больших объемов и масс), применяют коаксиальную геометрию, при которой внутренний электрод представляет собой не нить, а тоже цилиндр (как и внешний электрод, но меньшего диаметра), что дает возможность измерять препараты площадью в несколько квадратных метров при приемлемом значении фона.

В ионизационных детекторах коаксиальной геометрии с нитью в качестве центрального электрода при увеличении напряжения на электродах выше значения, соответствующего точке В на рис. 11.2, электроны, образовавшиеся при действии ионизирующих частиц на газ, заполняющий детектор, разгоняются в электрическом поле до таких энергий, что сами оказываются способными ионизировать этот газ с образованием так называемых вторичных ионов. При достаточно высоких напряжениях на нити вторичные электроны также начинают вызывать акты ионизации и т. д. Таким образом, с ростом напряжения на нити увеличивается число ионов, принимающих участие в регистрации каждой отдельной частицы (газовое усиление). Соответственно, растет ионизационный ток при работе в токовом режиме или амплитуда импульсов при работе в импульсном режиме. Отношение числа вторичных ионов к числу первичных называется коэффициентом газового усиления.

Область ВС на рис. 11.2, в которой с ростом напряжения увеличивается коэффициент газового усиления и, следовательно, ионизационный ток (или амплитуда импульсов, если детектор работает в импульсном режиме), называется областью пропорциональности. Подразумевается, что

при данном напряжении амплитуда импульсов при работе в импульсном режиме пропорциональна энергетическим потерям частиц в чувствительном объеме детектора.

В практике измерения низких активностей пропорциональные счетчики внутреннего наполнения, в которых газообразные препараты подлежащих измерению радионуклидов вводились непосредственно в состав газовой смеси, применялись для измерения таких низкоэнергетических излучателей, как тритий, углерод-14; однако с развитием жидкостно-сцинтилляционного метода измерения радиоактивности они в значительной степени утратили былое значение.

С ростом напряжения на нити увеличиваются размеры области, охватываемой процессами газового усиления и, в частности, из-за геометрических ограничений нарушается пропорциональность между числом первичных и вторичных пар ионов. Область, соответствующая участку CD (рис. 11.2), называется областью ограниченной пропорциональности, и с точки зрения возможности использования детекторов для измерения низких активностей она представляет наименьший интерес, так как уже не обладает преимуществами областей ионизационной камеры и пропорциональной (линейной зависимостью амплитуд импульсов от энергетических потерь частиц), но еще не имеет и преимуществ области, соответствующей еще более высоким напряжениям — области Гейгера (отрезок DE на рис. 11.2).

В области Гейгера напряжение на нити уже настолько велико, что любой единичный акт ионизации, в какой бы части чувствительного объема детектора он ни произошел, приводит к появлению электронно-ионной лавины, распространяющейся вдоль всей нити и приводящей к появлению на нагрузке детектора практически однородных импульсов, амплитуда которых не зависит от энергии частиц, вызвавших начало лавинообразного процесса. Таким образом, в области Гейгера пропорциональность между энергетическими потерями частиц и амплитудами импульсов практически полностью отсутствует. С ростом напряжения на нити газовое усиление продолжает увеличиваться и постепенно диаметр области вокруг нити, в которой происходит этот лавинообразный процесс, разрастается настолько, что приближается к внутренним стенкам детектора, и тогда начинается непрерывный разряд. Естественно, область непрерывного разряда не представляет интереса с точки зрения регистрации ионизирующего излучения, и дальнейшее увеличение напряжения на нити нецелесообразно.

В области Гейгера в большей степени, чем при низких напряжениях на нити, проявляется то, что наряду с процессами ионизации при столкновении электронов с молекулами и атомами газа в чувствительном объеме детектора происходят процессы возбуждения молекул и атомов газов. Кванты света, испускаемые возбужденными молекулами, могут достигать внутренних стенок счетчика и в результате процесса фотоэффекта выбивать из стенок фотоэлектроны, которые в свою очередь вновь способны порождать лавины процессов ионизации и возбуждения. Чем выше напряжение на нити, тем выше вероятность таких процессов.

Для подавления возможности развития таких процессов (гашения разрядов) применяются два основных приема: последовательное включение в цепь счетчика высокоомного резистора (несамогасящийся счетчик Гейгера) или заполнение счетчика специальной смесью газов и паров (самогасящийся счетчик Гейгера).

В случае самогасящегося счетчика с началом лавинообразного процесса ионизации в его чувствительном объеме в цепи возникает ток, под действием которого на высокоомном резисторе происходит падение напряжения, приводящее к снижению потенциала нити относительно катода. В результате нарушаются условия существования лавины, и процесс прекращается, по мере того как все положительные ионы достигают катода счетчика. После прекращения процесса напряжение на нити постепенно восстанавливается, и счетчик оказывается способным снова регистрировать ионизирующие частицы.

Самогасящиеся счетчики заполняются такими газовыми смесями, в которых эффективно поглощаются кванты света, испускаемые возбужденными молекулами основного компонента газовой смеси. Последним, как правило, служит благородный газ, например аргон. В качестве наиболее распространенной гасящей добавки, используемой в смеси с аргоном, применяются пары этилового спирта (1–2% газовой смеси по объему). Потенциал диссоциации молекул спирта близок к потенциалу возбуждения атомов аргона, но несколько ниже его. Испускаемые возбужденными атомами аргона кванты света с высокой вероятностью поглощаются молекулами спирта, не доходят до стенок счетчика и не вызывают новой лавины ионизационных процессов. Поскольку во время гейгеровского разряда происходит необратимая диссоциация части молекул спирта, его запас в газовой смеси постепенно истощается. Поэтому самогасящиеся счетчики со спирт–аргоновой смесью имеют ограниченный срок службы (обычно они способны зарегистрировать около 10^{12} импульсов).

В этом отношении существенным преимуществом обладают галогенные счетчики, в рабочей смеси которых присутствуют пары галогенов, например брома. Энергия квантов света, испускаемых молекулами основного компонента газовой смеси, например аргона, затрачивается на диссоциацию молекул брома, продукты которой растрачивают избыток энергии путем безызлучательных переходов. Затем они рекомбинируют с образованием молекул брома, запас которого в рабочей смеси, таким образом, не убывает.

На практике пользуются так называемой рабочей характеристикой счетчика Гейгера, т. е. кривой зависимости регистрируемой скорости счета препарата от напряжения на счетчике (рис. 11.3). Точка А на этом рисунке соответствует высоковольтному краю области ограниченной пропорциональности. На этом участке регистрируемая скорость счета сильно зависит от приложенного к счетчику напряжения. Затем начинается «плато» (отрезок АВ), соответствующее области Гейгера, и с дальнейшим подъемом напряжения выше точки В счетчик переходит в область непрерывного разряда.

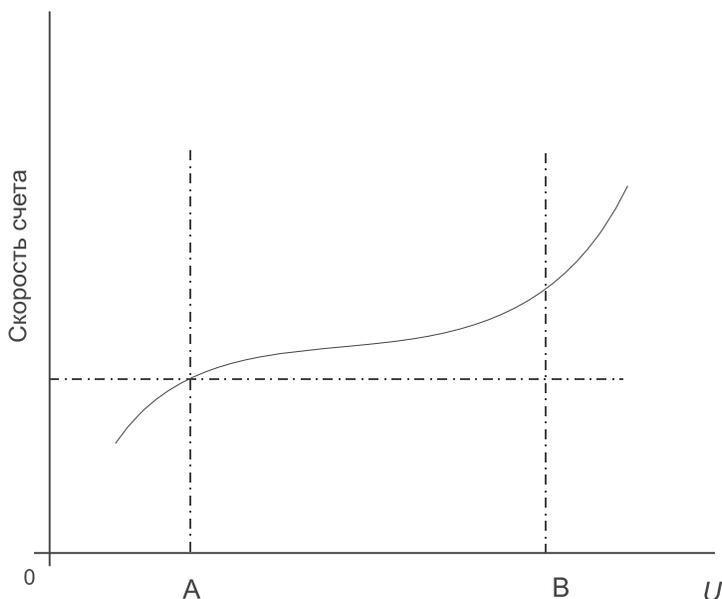


Рис. 11.3. Рабочая характеристика счетчика Гейгера

Практически в качестве рабочего напряжения обычно берут значение, соответствующее середине «плато» или чуть ниже его. В этой части рабочей характеристики регистрируемая скорость счета в наименьшей степени зависит от колебаний питающего напряжения. Наклон «плато» вызван повышением с ростом напряжения, подаваемого на счетчик, вероятности так называемых «ложных» импульсов различной природы, связанных, в частности, с увеличением размеров области, захватываемой электроно-ионной лавиной, и соответственно с уменьшением расстояния, которое необходимо преодолеть квантам света, испускаемым возбужденными молекулами или атомами наполняющего счетчик газа, что приводит к повышению вероятности выбивания фотоэлектронов из стенок счетчика.

Несмотря на то что счетчик Гейгера не дает непосредственной информации об энергиях регистрируемых частиц (из-за отсутствия пропорциональности между энергетическими потерями частиц или квантов и амплитудами импульсов), по-видимому, он и по сей день остается наиболее распространенным типом детектора, широко применяющимся в дозиметрии и радиометрии. Простота и надежность его конструкции, невысокая требовательность к стабильности питающего напряжения и чувствительности электронной аппаратуры способствовали очень широкому его распространению, особенно в дозиметрии при измерениях непосредственно на местности.

Поскольку вероятность взаимодействия γ -излучения с заполняющим счетчик газом невелика, регистрация γ -квантов происходит главным

образом в результате вылета фото-, комптоновских или аннигиляционных электронов, образующихся при взаимодействии γ -излучения с материалом стенок счетчика. Низкая эффективность счетчиков Гейгера к γ -излучению делает их достаточно удобными для регистрации β -излучения при заметном γ -фоне и сравнительно слабой защите. Соответственно счетчики Гейгера внутреннего наполнения или счетчики с 2π - или 4π -геометрией и с достаточно тонкими окнами могут использоваться и для измерений сравнительно низких β -активностей.

Одной из наиболее распространенных отечественных низкофоновых установок была выпускавшаяся длительное время УМФ-1500 (установка малого фона). Основным детектором и детекторами активной защиты (см. разд. 11.6.4) в ней служили галогенные счетчики СТС-5 (основной) и СТС-6 (защитные).

В этой установке препараты радиоактивных веществ, помещенные в пакетики из кальки, обворачивались вокруг основного цилиндрического счетчика. Главным недостатком такой системы препарат–счетчик была низкая воспроизводимость таких условий, как равномерность препарата по толщине (и, соответственно, значения коэффициента самоослабления в препарате и ослабления в стенках пакетика), размещения препарата относительно счетчика и т. п.

Сравнительно большое мертвое время счетчика Гейгера практически не играет роли при измерениях низких активностей.

11.3. ГАММА-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Гамма-спектрометрия — один из наиболее широко применяемых методов определения радионуклидов в объектах окружающей среды. Метод очень удобен, обычно не требует вскрытия проб, концентрирования и разделения радионуклидов. Пробоподготовка чаще всего сводится лишь к высушиванию и взвешиванию измеряемого препарата. Применение современных полупроводниковых детекторов, имеющих высокое энергетическое разрешение, позволяет выполнять одновременное качественное и количественное определение целого ряда γ -излучающих радионуклидов.

11.3.1. ИСПУСКАНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ ГАММА-КВАНТОВ ЯДРАМИ

Образовавшееся в результате радиоактивного распада дочернее ядро может находиться или в основном энергетическом состоянии с энергией E_0 , или в одном из возбужденных состояний (E_1, E_2, \dots) Возбужденные состояния ядра неустойчивы, ядро самопроизвольно переходит на уровень с низшей энергией, при этом происходит испускание γ -кванта, энергия которого равна разности энергетических уровней ядра. Так, при переходе с первого возбужденного на основной уровень $E_\gamma = E_1 - E_0$. В соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга, энергия испускаемого γ -кванта может быть определена с точностью $\Delta E_\gamma = \hbar \tau$, где τ — время жизни ядра в возбужденном состоянии. Величина ΔE_γ называ-

ется **естественной шириной линии**, в большинстве случаев $\Delta E_\gamma \ll E_\gamma$. Тепловое движение ядер приводит к уширению линии, поскольку энергия кванта, испускаемого движущимся ядром, отличается от E_γ в результате эффекта Доплера.

Энергия перехода распределяется между γ -квантом и ядром в соответствии с законом сохранения импульса. Энергию отдачи (E_R) можно рассчитать из условия равенства импульсов ядра и γ -кванта:

$$E_R = E_\gamma^2 / 2mc^2$$

где m — масса ядра. Энергия отдачи существенно превышает естественную ширину линии. Так, для перехода ядра ^{57}Fe из возбужденного состояния в основное $E_\gamma = 14,4 \text{ кэВ}$, $\Delta E_\gamma = 4,55 \cdot 10^{-9} \text{ эВ}$ (время жизни возбужденного состояния 98 нс), $E_R = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$. Испускание γ -квантов без отдачи возможно в том случае, если излучающий атом входит в кристаллическую решетку (отдачу испытывает кристалл в целом).

Ядро может поглощать γ -кванты, переходя в возбужденное состояние, если энергия γ -квантов соответствует энергии ядерного перехода в пределах, обусловленных принципом неопределенности (резонансное поглощение γ -квантов). Спектры поглощения и испускания γ -квантов сдвинуты друг относительно друга на удвоенную энергию отдачи. На эффекте резонансного поглощения γ -квантов основан метод исследования строения вещества, называемый мёссбауэровской спектроскопией.

При γ -спектрометрическом анализе природных объектов собственную ширину γ -линии можно считать пренебрежимо малой величиной по сравнению с разрешением спектрометра.

Хотя γ -кванты, испускаемые радионуклидами, имеют дискретные значения энергии, наблюдаемый аппаратурный γ -спектр непрерывен. Чтобы понять, каким образом формируется аппаратурный спектр, необходимо рассмотреть взаимодействие γ -квантов с веществом.

11.3.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАММА-КВАНТОВ С ВЕЩЕСТВОМ

Аппаратурный γ -спектр формируется как результат трех основных процессов взаимодействия γ -излучения с веществом — фотоэффекта, комптоновского рассеяния и образования электрон-позитронных пар.

- **Фотоэффект** — процесс, в котором γ -квант передает всю свою энергию электрону атома поглотителя. Электрон (как правило, из ближайшей к ядру оболочки) при этом покидает атом, энергия его равна энергии γ -кванта за вычетом энергии связи электрона в атоме. Вероятность фотоэффекта скачкообразно увеличивается при $E_\gamma = E_K, E_L$ и т. д., где E_K, E_L — энергии связи электронов на соответствующих оболочках. С увеличением атомного номера (Z) поглотителя вероятность фотоэффекта растет пропорционально Z^5 [1]. Фотоэффект

является основным процессом при взаимодействии γ -квантов низкой энергии с поглотителем, имеющим высокий Z .

- **Комптонское рассеяние** — взаимодействие γ -кванта с электроном, в результате которого часть энергии γ -кванта передается электрону, при этом электрон также покидает атом. Кроме того, испускается вторичный γ -квант с энергией, меньшей, чем энергия первоначального. Вероятность комптонского рассеяния растет пропорционально Z [1]. Комптонское рассеяние является преобладающим процессом для поглотителей с низким и средним Z и γ -квантов средних и высоких энергий. Наиболее вероятно отклонение γ -кванта на угол $25\text{--}45^\circ$ от первоначального направления.
- При взаимодействии высокоэнергетического γ -кванта (свыше $1,022$ МэВ) с силовым полем ядра может произойти **образование электрон-позитронной пары**. Энергия образования пары равна сумме масс покоя электрона и позитрона и составляет $1,022$ МэВ. Остальная энергия γ -кванта переходит в кинетическую энергию электрона и позитрона. После того как позитрон теряет свою кинетическую энергию, происходит его аннигиляция с электроном вещества, при этом образуется два γ -кванта энергией $0,511$ МэВ каждый, которые, в свою очередь, могут поглотиться веществом по механизму фотоэффекта или рассеяться на электронах. Вероятность образования электрон-позитронных пар растет как Z^2 [1].

Описанные эффекты приводят к уменьшению числа γ -квантов при прохождении через слой поглотителя. Ослабление γ -излучения подчиняется экспоненциальному закону:

$$N = N_0 e^{-\mu l} = N_0 e^{-(\mu/\rho)\rho l}$$

где N_0 — количество γ -квантов, входящих в слой поглотителя, N — количество γ -квантов, прошедших через поглотитель, μ — линейный коэффициент поглощения (см^{-1}), ρ — плотность ($\text{г}/\text{см}^3$), μ/ρ — массовый коэффициент поглощения ($\text{см}^2/\text{г}$), l — толщина слоя поглотителя (см), ρl — толщина слоя ($\text{г}/\text{см}^2$).

Толщину слоя поглотителя часто выражают в $\text{г}/\text{см}^2$ и используют массовый коэффициент поглощения ($\text{см}^2/\text{г}$). Такая система единиц позволяет сопоставлять поглощающую способность материалов, имеющих разную плотность. Значения массового коэффициента поглощения различных веществ сравнимы для высокоэнергетического излучения и сильно различаются для γ -квантов низкой энергии (рис. 11.4)

Таким образом, для высокоэнергетического излучения поглощение определяется главным образом толщиной поглотителя ($\text{г}/\text{см}^2$), тогда как для низкоэнергетического решающее значение имеет состав поглотителя. Если вещество имеет сложный состав, в качестве характеристики поглощающей способности используют эффективный атомный номер. Это

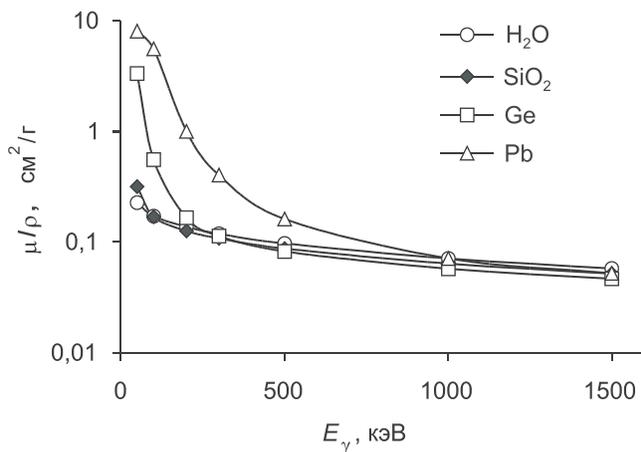


Рис. 11.4. Зависимость массовых коэффициентов поглощения некоторых веществ от энергии γ -квантов [2]

атомный номер, который имело бы вещество с такими же поглощающими свойствами, состоящее из атомов одного вида.

11.3.3. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ГАММА-КВАНТОВ

Для регистрации γ -излучения используют детекторы двух типов:

- сцинтилляционные (на основе иодидов натрия или цезия, активированных таллием, германата висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$ и др.);
- полупроводниковые (из сверхчистого германия, из кремния, германий-литиевые и др.).

Сцинтилляционные детекторы представляют собой кристалл сцинтиллятора, оптически связанный с ФЭУ. При взаимодействии γ -квантов с материалом кристалла происходит передача энергии электронам и позитронам по описанным выше механизмам, затем эти заряженные частицы вызывают возбуждение и ионизацию атомов в кристалле. Энергия возбуждения преобразуется в свет, который и регистрируется ФЭУ. Среднее число фотонов, образующихся в сцинтилляторе, составляет 10–100 на 1 кэВ энергии γ -кванта. Наибольшее распространение имеют сцинтилляционные детекторы на основе кристаллов $NaI(Tl)$ ($Z_{эфф} = 50$, $\rho = 3,67$ г/см³), $CsI(Tl)$ ($Z_{эфф} = 54$, $\rho = 4,51$ г/см³), а также на основе германата висмута [3].

Действие **полупроводниковых детекторов** основано на ионизации вещества под действием γ -излучения. Затем электроны и вакансии под действием приложенного потенциала движутся к электродам, и в цепи возникает электрический импульс. Средняя энергия образования одной пары электрон — вакансия составляет 2,9 и 3,8 эВ для германия и кремния соответственно [1].

Попадание γ -кванта в сцинтилляционный или полупроводниковый детектор вызывает электрический импульс, амплитуда которого пропорциональна доле энергии, которую γ -квант передал детектору. Возбуждение и ионизация среды происходит в основном путем передачи кинетической энергии комптоновских электронов и фотоэлектронов, а также электрон-позитронных пар. Эти частицы имеют небольшой пробег и, как правило, не вылетают за пределы детектора. Часто электрический импульс обусловлен последовательностью элементарных актов взаимодействия γ -квантов с веществом детектора; например, вторичный γ -квант, образующийся при комптоновском рассеянии, поглощается по механизму фотоэффекта или рассеивается повторно. Поскольку эти события происходят практически одновременно, детектор регистрирует один импульс суммарной амплитуды. Если вторичный γ -квант покидает детектор, энергия, переданная детектору, составляет $E_\gamma - E_{\text{компт}}$, (где $E_{\text{компт}}$ — энергия рассеянного γ -кванта). Такие события формируют непрерывную часть аппаратного спектра, лежащую левее пика полного поглощения E_γ (см. ниже), — комптоновский континуум (рис. 11.5). Чем больше кристалл, тем больше вероятность поглощения рассеянных γ -квантов (тем больше пик полного поглощения по сравнению с «пьедесталом»).

При фотоэффекте происходит испускание фотоэлектрона с энергией E_γ за вычетом энергии связи электрона. Этот электрон обычно остается в пределах кристалла (размер кристалла выбирается заведомо больше максимального пробега электронов). Одновременно происходит перестройка электронной оболочки атома, место вылетевшего электрона занимает другой, при этом испускается характеристическое рентгеновское излучение, которое также в большинстве случаев поглощается в кристалле. Эти

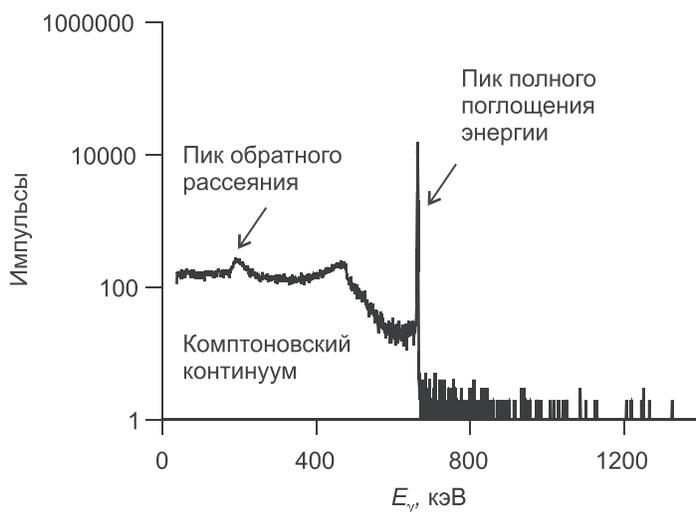


Рис. 11.5. Гамма-спектр ^{137}Cs . Коаксиальный детектор из сверхчистого германия

процессы происходят практически одновременно, образуя в результате один импульс. Таким образом, при фотоэффекте потери энергии γ -кванта в кристалле оказываются равны E_γ . Вылет рентгеновских квантов за пределы кристалла может привести к асимметрии пика или к появлению дополнительного пика. Так, при использовании сцинтилляционных детекторов на основе NaI(Tl) и CsI(Tl) в аппаратурном спектре может наблюдаться пик, соответствующий энергии $E_\gamma - 28$ кэВ, обусловленный вылетом за пределы кристалла характеристических квантов иода с энергией 28 кэВ.

В спектре радионуклидов, испускающих γ -кванты высокой энергии ($>1,02$ МэВ), формируются два пика, соответствующие вылету одного или двух аннигиляционных γ -квантов с энергией $E_\gamma - 0,511$ МэВ и $E_\gamma - 1,022$ МэВ соответственно за пределы детектора. Такие пики называются пиком двойного и одиночного вылета (рис. 11.6, в). Чем больше размер кристалла, тем меньше вероятность вылета аннигиляционных γ -квантов и соответственно меньше относительная площадь пика двойного вылета.

Совокупность рассмотренных процессов может привести к полному поглощению энергии первичного γ -кванта в детекторе. В этом случае результирующий электрический импульс пропорционален E_γ и вносит вклад в пик полного поглощения энергии. Именно пик полного поглощения энергии используют для качественного и количественного определения радионуклидов. Иногда этот пик называют фотопиком, но такое название не вполне корректно, поскольку порождается он не только явлением фотоэффекта.

Ширина пика полного поглощения (энергетическое разрешение) определяется статистическим разбросом числа носителей заряда (пар электрон–вакансия или фотоэлектронов), образующихся при взаимодействии γ -кванта с детектором.

$$\text{ШПВ} \propto (\omega E_\gamma)^{1/2}$$

где ШПВ — ширина пика на половине высоты [1], ω — энергия, необходимая для создания носителя заряда.

Чем больше образуется носителей заряда, тем меньше (по закону Пуассона) относительная ширина пика. Поэтому полупроводниковые детекторы имеют в десятки раз лучшее разрешение, чем сцинтилляционные (рис. 11.6). С ростом энергии γ -квантов ширина пика, выраженная в энергетических единицах, увеличивается.

11.3.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ

Определение радиоактивности методом γ -спектрометрии включает следующие этапы:

- 1) калибровка спектрометра по энергии;
- 2) калибровка по эффективности;

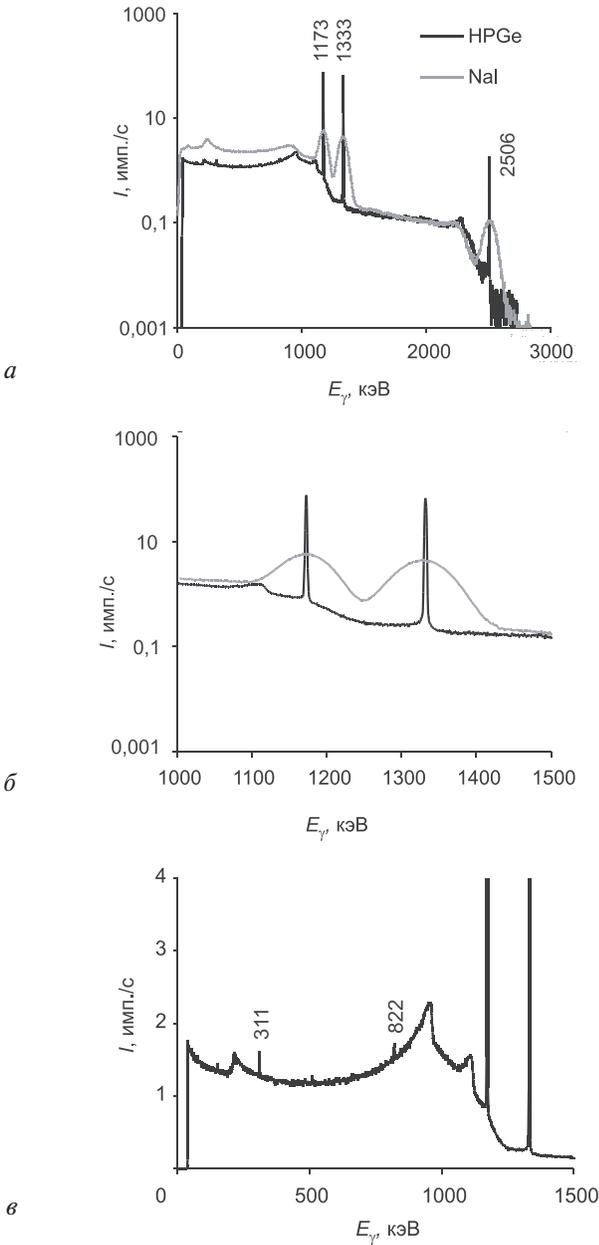


Рис. 11.6. Спектры ^{60}Co , полученные с помощью полупроводникового и сцинтилляционного детекторов: *a* — виден пик 2506 кэВ, обусловленный одновременной регистрацией каскадных γ -квантов; *b* — область пиков полного поглощения энергии; *в* — фрагмент спектра, полученного с помощью полупроводникового детектора, видны пики одиночного и двойного вылета (822 и 311 кэВ соответственно)

- 3) набор спектра измеряемого препарата, определение площади пиков полного поглощения;
- 4) идентификация пиков;
- 5) набор спектра фона;
- 6) расчет активности.

В зависимости от формы кристалла различают следующие виды детекторов:

- 1) коаксиальный;
- 2) планарный;
- 3) кристалл с колодцем.

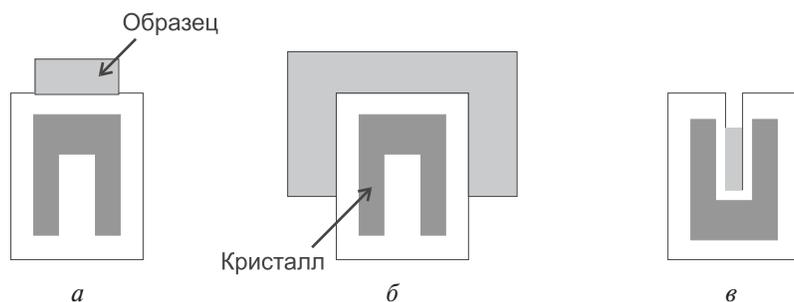


Рис. 11.7. Различные варианты геометрии измерений: *a* — коаксиальный детектор, цилиндрический образец; *б* — коаксиальный детектор, образец в сосуде Маринелли; *в* — детектор с колодцем

Форма измеряемого препарата также может быть различной. На рисунке 11.7 показаны различные варианты геометрии измерений. Сосуд Маринелли (вариант *б*) позволяет улучшить геометрические условия при измерении проб большого объема. Детекторы с колодцем (вариант *в*) имеют большую эффективность по сравнению с коаксиальными за счет более выгодной геометрии измерений. Основным недостатком детекторов с колодцем является больший вклад процессов суммирования при измерении активности радионуклидов, испускающих каскадные γ -кванты (см. разд. 11.3.4.6). Планарные детекторы применяют в основном для регистрации низкоэнергетических (< 100 кэВ) γ -квантов. Вероятность взаимодействия γ -квантов высокой энергии с тонким детектором невелика, поэтому комптоновский «пьедестал» спектра существенно ниже, что дает возможность детектировать низкие уровни активности таких радионуклидов, как ^{210}Pb , ^{241}Am , ^{234}Th , ^{226}Ra . Чтобы уменьшить ослабление γ -квантов корпусом, такие детекторы оснащают бериллиевым окном ($Z = 4$).

11.3.4.1. Калибровка

Идентификацию радионуклидов проводят по положению пиков полного поглощения энергии на энергетической шкале прибора. Прежде чем проводить идентификацию, необходимо соотнести значение энергии с

номером канала анализатора, т. е. провести **энергетическую калибровку** спектрометра. Для этой цели набирают спектр стандартных источников γ -излучения. Спектр, по которому проводится энергетическая калибровка, должен содержать несколько хорошо сформированных пиков. Процедуру нужно повторять периодически, в зависимости от стабильности работы источника высокого напряжения, усилителя и анализатора.

При измерении природных образцов можно уточнять калибровку по спектру измеряемого образца, поскольку при длительных экспозициях в спектрах, как правило, наблюдаются одни и те же пики, которые удобно использовать для калибровки, — пики радионуклидов рядов ^{238}U и ^{232}Th (см. приложение 1), аннигиляционный пик — 511 кэВ, пик ^{40}K .

Калибровкой по эффективности называют определение зависимости эффективности регистрации γ -квантов от их энергии (рис. 11.8).

Эффективность регистрации ε — это отношение числа зарегистрированных детектором γ -квантов (в данном случае — площадь пика полного поглощения энергии) к общему числу γ -квантов соответствующей энергии, испущенных источником.

Для калибровки по эффективности необходимо иметь источники, содержащие ряд радионуклидов с известной активностью, излучающих γ -кванты в широком энергетическом диапазоне. Если определяемый радионуклид не входит в набор стандартов, эффективность для него получают интерполяцией.

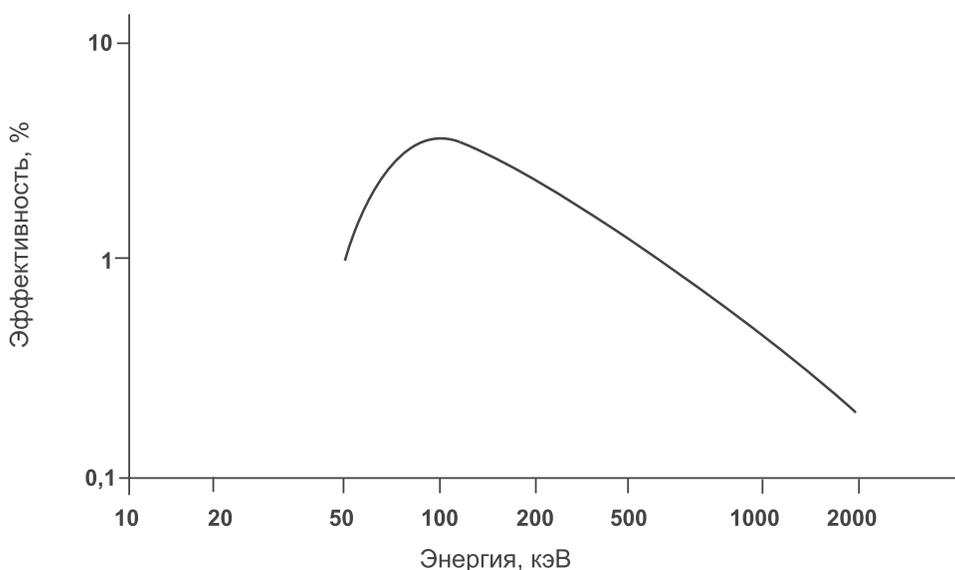


Рис. 11.8. Типичная кривая зависимости эффективности регистрации γ -квантов от их энергии для коаксиального детектора из сверхчистого германия

Если проводится определение активности только одного радионуклида, часто нет необходимости строить кривую эффективность—энергия. Эффективность определяется путем измерения стандартного препарата, содержащего определяемый радионуклид в аналогичных условиях (см. разд. 11.3.4.5).

11.3.4.2. Набор спектра препарата, определение площади пика

Площадь пика полного поглощения получают, вычитая из общего количества накопленных в области пика импульсов ту часть, которая обусловлена комптоновским рассеянием («пьедестал»). Подробнее об алгоритмах поиска границ и расчета площадей пиков можно прочесть в руководстве по γ -спектрометрии [2] и в инструкциях к различным γ -спектрометрическим программным пакетам.

Длительность измерения препаратов определяется требуемой величиной дисперсии измеренной площади пика (за вычетом пьедестала). При измерении природных проб длительность набора спектра, как правило, составляет от нескольких часов до нескольких суток в зависимости от уровня радиоактивности препарата.

11.3.4.3. Идентификация пиков

Идентификация пиков может быть нелегкой задачей (число γ -излучающих нуклидов превышает тысячу, а известных γ -линий насчитывается более двадцати тысяч). Идентификация радионуклидов проводится по энергии γ -линий и их интенсивности. В ряде случаев для идентификации используют также и период полураспада, рассчитанный по изменению площади соответствующего пика. Облегчить идентификацию могут электронные библиотеки, входящие в большинство спектрометрических программных пакетов, или справочники [4]. Библиотеки γ -спектров и γ -линий радионуклидов доступны также в сети Интернет [5]. Кроме пиков, соответствующих энергии γ -линий, могут наблюдаться пики одиночного и двойного вылета. При высокой загрузке спектрометра происходит образование суммарных пиков — если два акта взаимодействия γ -квантов с детектором происходят в пределах разрешающего времени детектора, они дают на выходе общий импульс суммарной амплитуды. Суммарные пики наблюдаются также при каскадном испускании γ -квантов (^{60}Co , ^{134}Cs и многие другие) (см. разд. 11.3.4.6).

11.3.4.4. Учет фона

Фон складывается из излучения продуктов распада радона, которые всегда присутствуют в атмосфере, радионуклидов, входящих в конструкционные материалы установки, в том числе и непосредственно в детектор, излучения строительных материалов лаборатории и космического

излучения. Поэтому при измерении активности тех радионуклидов, которые могут вносить вклад в спектр фона, необходимо учитывать в расчетах поправку на фон. Как правило, в спектре фона наблюдаются пики радионуклидов естественных радиоактивных семейств урана—радия и тория, а также ^{40}K . Иногда наблюдается пик ^{137}Cs . Примесь ^{137}Cs может содержаться в иодиде цезия, из которого сделан детектор. Спектр фона, полученный с помощью германиевого детектора, оснащенного свинцовой защитой массой более тонны, приведен на рис. 11.9. Спектр набирался в течение двух суток.

Спектр фона следует набирать в тех же условиях, что и спектр измеряемого образца. Для того чтобы учесть процессы поглощения фонового излучения в измеряемом образце, при наборе фонового спектра необходимо разместить на детекторе образец такой же массы и геометрии, но не содержащий измеряемых радионуклидов (холостой опыт). В частности, при измерении проб почвы или донных осадков в качестве такого образца может быть использован оксид алюминия или кремния. Если при наборе спектра фона не использовать холостой образец, фон окажется существенно выше, поскольку детектор окружен воздухом, который ослабляет γ -кванты незначительно по сравнению с твердыми и жидкими препаратами. В таком случае при измерении природных радионуклидов можно

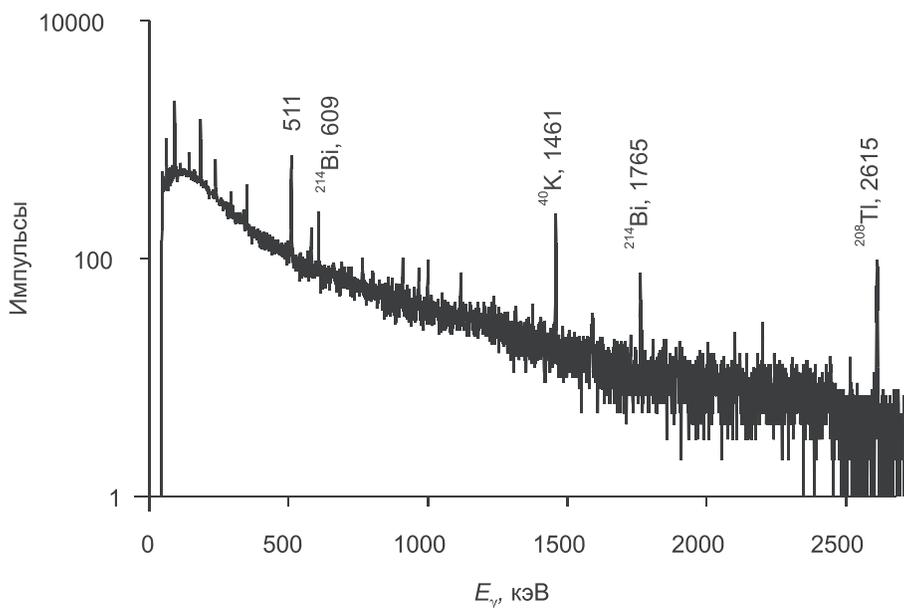


Рис. 11.9. γ -Спектр фона, полученный с помощью германиевого детектора.

Защита — свинец, 1,3 т, время измерений — 48 ч.

Хорошо видны линии: 511 кэВ — аннигиляционные γ -кванты,

1461 кэВ — ^{40}K , 2615 кэВ — ^{208}Tl (семейство тория)

получить сильно заниженные результаты (вплоть до отрицательных значений радиоактивности).

11.3.4.5. Количественное определение радионуклидов

Количественное определение радионуклидов проводят по площади пика полного поглощения. Активность связана с площадью пика простым соотношением:

$$A = \frac{S_S / t_S - S_B / t_B}{p\varepsilon}$$

где A — активность радионуклида, S_S — площадь пика полного поглощения в спектре препарата, S_B — площадь пика полного поглощения в спектре фона, t_S — время измерения препарата, t_B — время измерения фона, p — вероятность испускания γ -кванта данной энергии при распаде, ε — вероятность регистрации γ -кванта в условиях конкретного измерения (эффективность).

Эффективность регистрации γ -квантов определяется:

- чувствительностью детектора к γ -квантам данной энергии,
- ослаблением γ -квантов материалом образца (самоослаблением),
- геометрическими факторами,
- ослаблением γ -квантов между источником и чувствительным объемом детектора.

Самоослабление зависит от толщины измеряемого препарата, его $Z_{\text{эфф}}$ и энергии γ -квантов. В то же время увеличение толщины препарата влияет и на самоослабление, и на геометрический коэффициент. Очевидно, что учет всех этих факторов сложен. Эффективность, как правило, определяют, измеряя идентичный стандартный препарат в аналогичных условиях. Для этой цели выпускаются **сертифицированные стандартные материалы** (почвы, донные осадки, вода, пробы биоты и др.), содержание некоторых радионуклидов в которых установлено достоверно (обработкой результатов, полученных в различных лабораториях разными методами). К сожалению, выбор сертифицированных стандартных материалов для γ -спектрометрии ограничен.

Если нет возможности использовать подходящие стандартные материалы, можно пойти одним из следующих путей.

- Провести интерполяцию эффективности, если имеются стандартные препараты, содержащие другие нуклиды с большей и с меньшей энергией испускаемых γ -квантов. Так, для точечных источников можно провести калибровку по эффективности, используя образцовые стандартные гамма-спектрометрические источники (ОСГИ). Для калибров-

ки можно использовать препараты, содержащие известное количество природного урана или тория в равновесии с продуктами распада. Их спектры содержат целый ряд интенсивных линий, лежащих в широком диапазоне энергий. Нетрудно определить эффективность регистрации каждой линии, зная, что активности дочерних радионуклидов равны активности материнского радионуклида. Затем построить кривую зависимости эффективности от энергии и провести интерполяцию для интересующего нуклида. Метод применим при условии близости состава и плотности стандартного образца и измеряемого объекта.

- Для определения эффективности использовать **стандартный раствор**, содержащий измеряемый радионуклид в сосуде аналогичной геометрии. Это довольно грубое приближение, но вполне допустимое при определении радионуклидов, например, в пищевых продуктах, которые имеют невысокий $Z_{эфф}$ и плотность близкую к единице. Такой подход малоприменим при регистрации низкоэнергетических γ -квантов, поскольку для них самопоглощение в большей степени зависит от состава пробы.
- Использовать **внешний стандарт**, т. е. положить точечный источник известной активности, содержащий измеряемый нуклид, сверху на пробу и таким образом оценить потери за счет ослабления в образце [6].
- Вычислить поправку на самопоглощение для данной геометрии путем математического моделирования процессов взаимодействия γ -квантов с веществом методом Монте-Карло (необходимо иметь соответствующее программное обеспечение и информацию о составе пробы).

11.3.4.6. Учет каскадных гамма-квантов

При распаде некоторых радионуклидов образуются дочерние ядра в возбужденном состоянии. Таких состояний может быть несколько, время жизни их, как правило, невелико по сравнению с разрешающим временем спектрометра. Ядро может последовательно переходить с более высоких энергетических уровней на более низкие, испуская последовательно два или более γ -квантов (каскад). Каскадное испускание γ -квантов свойственно ^{60}Co , ^{134}Cs и многим другим радионуклидам. Так, ^{60}Co испускает в каскаде γ -кванты с энергиями 1173,2 и 1332,5 кэВ (рис. 11.10). Время жизни первого возбужденного состояния дочернего ^{60}Ni мало по сравнению с разрешающим временем спектрометра, т. е. испускание каскадных γ -квантов происходит практически одновременно. Таким образом, оба γ -кванта могут дать в γ -спектрометре один импульс, соответствующий суммарной энергии 2505,7 кэВ (см. рис. 11.6, а). В результате в спектре появляется суммарный пик, тогда как площади под пиками 1173,2

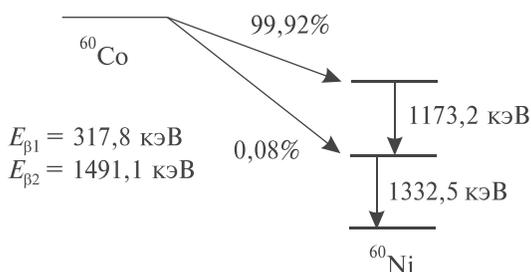


Рис. 11.10. Схема распада ^{60}Co

и 1332,5 кэВ уменьшаются. Вероятность того, что оба кванта будут зарегистрированы одновременно, возрастает по мере приближения источника к детектору и по мере увеличения эффективности детектора. Наибольший вклад процессы суммирования вносят для детекторов типа «кристалл с колодецом». Очевидно, что для расчета активности радионуклидов, испускающих каскадные γ -кванты, необходимо вводить поправку на суммирование импульсов.

Еще в 1960-е гг. Бринкман разработал метод, позволяющий определить активность радионуклида по единичному измерению спектра с использованием соотношений площадей индивидуальных пиков и суммарного пика. Этот способ, названный методом суммарного пика, подробно описан в монографии Вартанова и Самойлова [7] и в обзоре Звары с соавторами [1]. Предположим, что в каскаде испускаются γ -кванты γ_1 и γ_2 , тогда площадь первого пика:

$$S_1 = A\varepsilon_{\text{ПП}}(E_1) - A\varepsilon_{\text{ПП}}(E_1)\varepsilon(E_2) \quad (11.2)$$

где $\varepsilon_{\text{ПП}}(E_1)$ — вероятность полного поглощения кванта γ_1 детектором, $\varepsilon(E_2)$ — вероятность взаимодействия кванта γ_2 с детектором любым способом. Второй член выражения отражает уменьшение площади пика полного поглощения за счет суммирования. Аналогично:

$$S_2 = A\varepsilon_{\text{ПП}}(E_2) - A\varepsilon_{\text{ПП}}(E_2)\varepsilon(E_1) \quad (11.3)$$

Площадь суммарного пика:

$$S_{1,2} = A\varepsilon_{\text{ПП}}(E_1)\varepsilon_{\text{ПП}}(E_2) \quad (11.4)$$

Общее количество импульсов в спектре определяется выражением:

$$N = A[\varepsilon(E_1) + \varepsilon(E_2) - \varepsilon(E_1)\varepsilon(E_2)] \quad (11.5)$$

Из уравнений (11.2)—(11.5) можно вывести формулу зависимости, позволяющую определить активность радионуклида, испускающего каскадные γ -кванты, из одного спектра:

$$A = N + \frac{S_1 S_2}{S_{1,2}}$$

11.3.5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА

Гамма-спектрометрия успешно применяется для идентификации и количественного определения ряда природных и искусственных радионуклидов в объектах окружающей среды. Метод успешно применяется для определения радионуклидов ториевого и уранового рядов, в том числе ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb , короткоживущих продуктов распада радона, космогенного ^7Be . Гамма-спектрометрически определяют многие продукты деления и активации, например ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{57}Co , ^{131}I , ^{54}Mn . На рис. 11.11 в качестве примера приведен γ -спектр взвешенного вещества, отобранного в Черном море вблизи устья реки Чорох (Грузия) в 2000 г. (данные получены авторами). Помимо калия и радионуклидов естественных рядов в спектре можно идентифицировать космогенный ^7Be и искусственный ^{137}Cs , являющийся продуктом аварии на Чернобыльской АЭС.

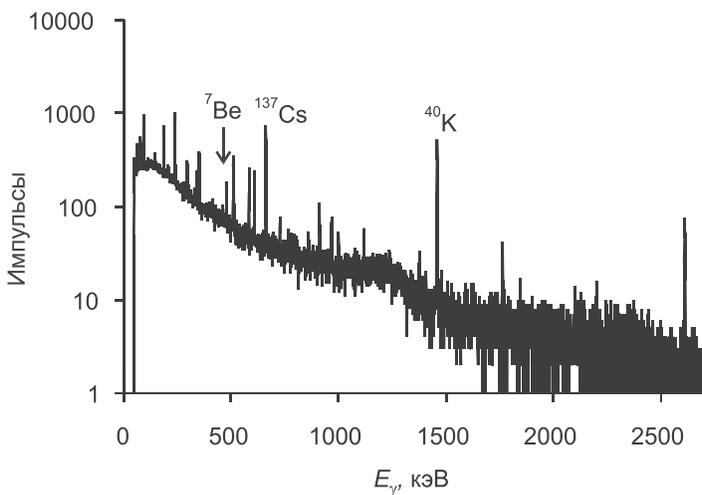


Рис. 11.11. Гамма-спектр пробы взвеси, отобранной в Черном море вблизи устья реки Чорох, 2000 г.

11.3.6. ПРОБЛЕМЫ МЕТОДА

При выполнении γ -спектрометрического анализа приходится сталкиваться с рядом проблем.

- Высокая случайная погрешность измерений, обусловленная низкой радиоактивностью определяемого нуклида в препарате. В этом случае возможны следующие подходы: увеличение длительности измерений, понижение фона с помощью пассивной защиты, продувания инертного газа в пространство, окружающее детектор с целью вытеснения радона, применение активной защиты для увеличения соотношения пик/комптоновский «пьедестал». Подробно об измерении низких уровней радиоактивности см. разд. 11.6. В случае необходимости следует применить концентрирование радионуклида и отделение его от мешающих компонентов.
- Систематическая ошибка, вызванная некорректным расчетом эффективности. Ошибка может быть выявлена путем интеркалибровки, т. е. сравнения результата с полученными в других лабораториях. Устранить ошибку можно путем подбора подходящих стандартных материалов для калибровки и стандартизации условий измерения.
- Систематическая ошибка, вызванная случайным суммированием импульсов. Этот тип ошибок встречается при измерении образцов с высокой радиоактивностью. Проблему легко решить, увеличив расстояние между источником и детектором.
- Каскадное испускание γ -квантов некоторыми радионуклидами (^{60}Co , ^{152}Eu , ^{154}Eu , ^{133}Ba , ^{88}Y) приводит к суммированию импульсов и соответственно к систематическому занижению результата. Следует вводить поправку при расчете эффективности для радионуклидов, испускающих каскадные γ -кванты (см. разд. 11.3.4.6).
- Наложение пиков от γ -линий различных радионуклидов, а также неверная идентификация пиков. Так, ^{134}Cs имеет две интенсивные γ -линии: 604,6 кэВ и 795,9 кэВ. Вторая из этих линий перекрывается с линией ^{228}Ac (795,1 кэВ). Радионуклид ^{228}Ac является членом естественного радиоактивного семейства тория и, как правило, присутствует в природных объектах. Принадлежащая ^{134}Cs линия 604,6 кэВ расположена в спектре рядом с интенсивной линией ^{214}Bi — 609,3 кэВ. Современные полупроводниковые детекторы позволяют разрешить эти линии, тем не менее близость линий может привести к неверной идентификации, а также затруднить математическую обработку спектров.
- Нестабильность работы аппаратуры. Калибровку следует проводить регулярно. При длительных измерениях нестабильная работа спектрометра может привести к уширению пиков или их асимметрии. В случае сомнений в стабильности работы результаты должны быть отброшены.
- Некорректные данные по вероятностям испускания γ -квантов и периодам полураспада. Приводимые в литературе данные по вероятности испускания γ -квантов для некоторых линий различаются очень существенно. Предпочтительно пользоваться рекомендациями официальных организаций [8].

11.4. АЛЬФА-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ДЕТЕКТОРОВ

11.4.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЬФА-ЧАСТИЦ С ВЕЩЕСТВОМ

Основным методом определения α -излучателей с различными периодами полураспада является α -спектрометрия с применением полупроводниковых детекторов.

Альфа-частицы обладают высокой ионизирующей способностью: α -частица с энергией 4,2 МэВ образует в воздухе около 10^5 пар ионов. Длина пробега α -частиц зависит от их энергии (рис. 11.12).

На рисунке 11.13 приведена зависимость доли прошедших через слой поглотителя α -частиц от толщины слоя.

Ионизация, производимая α -частицами, пропорциональна их энергии, а число пар ионов (K), образующихся на длине пробега, выражается как

$$K = K_0 R_0^{2/3}$$

где K_0 — коэффициент пропорциональности, равный $6,25 \cdot 10^4$, R_0 — длина пробега (в см при 0°C и 760 мм рт. ст.). Удельная ионизация, т. е. число пар ионов, образующихся на единицу длины пути, увеличивается к концу пробега. На рисунке 11.14 приведена кривая Вульфа—Брэгга, характеризующая удельную ионизацию.

Для полупроводниковых материалов энергия, расходуемая на образование электронно-дырочной пары, относительно невелика. Для кремния и германия эта величина составляет 3,8 и 2,9 эВ соответственно, что существенно ниже энергии образования пары электрон—положительный ион в газах (35,5 эВ для воздуха). Электрические свойства

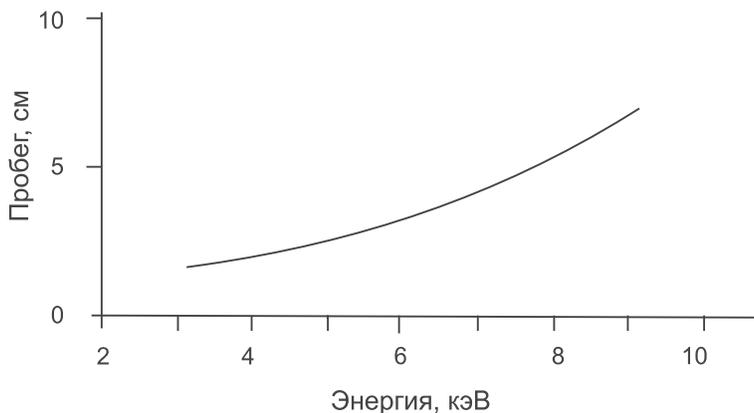


Рис. 11.12. Зависимость между энергией α -частиц и их пробегом в воздухе при 760 мм рт. ст. и 15°C

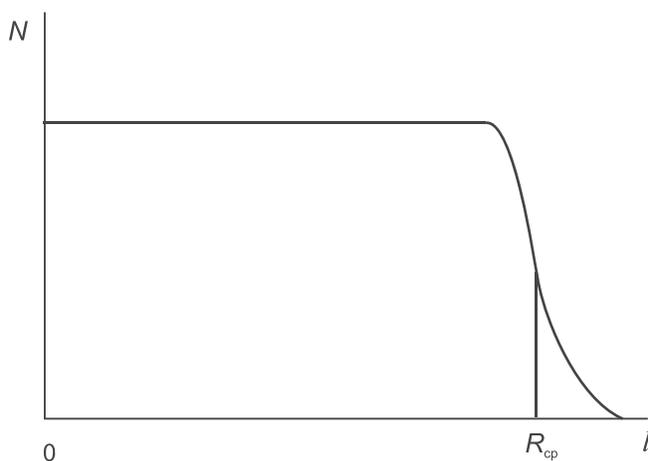


Рис. 11.13. Поглощение α -частиц веществом. N — число α -частиц на расстоянии l от источника, R_{cp} — средний пробег α -частиц

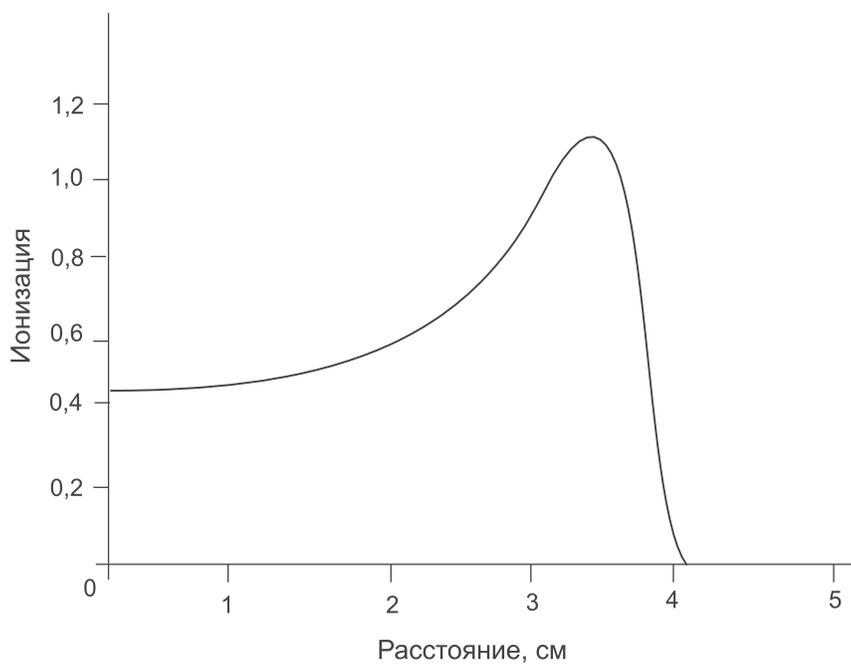


Рис. 11.14. Удельная ионизация, создаваемая α -частицами в воздухе при 760 мм рт. ст. и 15 °С

кристаллов полупроводников в значительной степени зависят от наличия в них примесей. Для изготовления детекторов с заданными свойствами в них вводится незначительное количество электронодонорных или электроноакцепторных примесей (легирование). В зависимости от способа легирования различают метод диффузии примеси или ионного внедрения [9].

Для определения α -излучателей наибольшее распространение получили кремниевые полупроводниковые поверхностно-барьерные (SBS — Surface Barrier Detector) или ион-имплантированные (PIPS — Passivated Implanted Planar Silicon) детекторы. В настоящее время для определения α -излучателей применяют кремниевые детекторы различной площади и с толщиной чувствительного слоя около 100 мкм, что обеспечивает полное поглощение α -частиц с энергиями от 4 до 9 МэВ.

При проведении измерений детектор и препарат находятся в вакуумной камере для предотвращения ослабления потока α -частиц воздухом. Современные α -спектрометрические системы могут работать одновременно с несколькими детекторами. В подобных системах каждый детектор с вакуумной камерой, предусилителем, источником питания и усилителем составляют интегрированный блок.

Альтернативой α -спектрометрии с полупроводниковыми детекторами является жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия. Однако, несмотря на высокую (практически 100%) эффективность регистрации, разрешение α -пиков в ЖС спектрометрии не превышает 300–600 кэВ.

11.4.2. КАЛИБРОВКА α -СПЕКТРОМЕТРА ПО ЭНЕРГИИ И ЭФФЕКТИВНОСТИ

Для калибровки α -спектрометра по энергии используют доступные стандарты α -излучателей с относительно высокой радиоактивностью. При использовании поверхностно-барьерных детекторов, которые обладают относительно толстым входным окном, разрешение пиков зависит от расстояния от препарата до детектора. Это связано с тем, что α -частицы входят в детектор под острыми углами, при этом увеличивается эффективная толщина входного окна. Этот эффект не сказывается при использовании ион-имплантированных детекторов. Независимо от типа детектора форма α -пиков и их разрешение зависят от остаточного давления в камере. На рисунке 11.15 приведены α -спектры ^{239}Pu , ^{238}Pu и ^{233}U , полученные при различных давлениях в вакуумной камере.

Из-за малой проникающей способности α -частиц препараты, приготовленные для измерения, по возможности, не должны содержать посторонних примесей, а только измеряемый радионуклид, нанесенный тонким слоем. В «толстых» препаратах, содержащих примеси, наблюдается самоослабление α -частиц, вследствие чего калибровка по эффективности является достаточно сложной задачей. На рисунке 11.16 приведены кривые ослабления α -частиц ^{239}Pu [10].

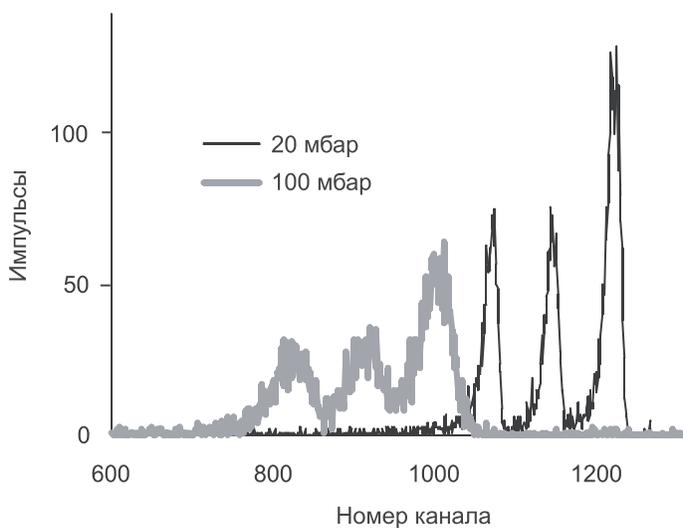


Рис. 11.15. α -Спектры ^{239}Pu , ^{238}Pu и ^{233}U , полученные при различных давлениях в вакуумной камере

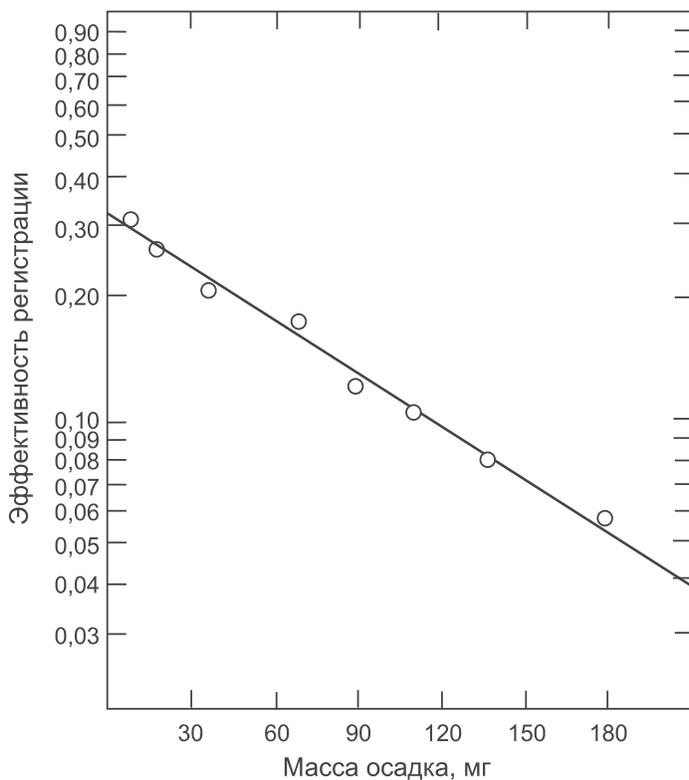


Рис. 11.16. Зависимость эффективности регистрации α -частиц от массы осадка NdF_3 , содержащего ^{239}Pu [10]

Из-за того что свойства (размеры, наличие примесей) стандартных препаратов и препаратов реальных проб различаются, значения эффективностей, полученные с помощью доступных стандартов, применяют относительно редко. При использовании изотопных меток химического выхода (см. разд. 8.4) калибровка по эффективности для расчета радиоактивности определяемых компонентов не требуется. В этом случае радиоактивность определяемого изотопа вычисляют по формуле:

$$A = \frac{I \cdot p_M \cdot A_M}{I_M \cdot p},$$

где A и A_M — радиоактивность определяемого α -излучателя и метки химического выхода соответственно, I и I_M — значения скоростей счета (интенсивности) пиков определяемого α -излучателя и метки, p и p_M — вероятности испускания α -частиц для определяемого радионуклида и метки.

Разрешение α -пиков зависит от свойств детектора и измеряемого препарата. Для сравнения разрешающей способности различных детекторов используется значение полной ширины на полувысоте α -пика ^{241}Am ($E_\alpha = 5,486$ МэВ) на удалении от детектора, вдвое превышающем диаметр его чувствительной зоны. Разрешающая способность современных полупроводниковых детекторов составляет около десяти кэВ.

11.4.3. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЯ

Полная энергия α -распада является суммой энергии α -частицы и кинетической энергии дочернего ядра (энергии отдачи). Атом отдачи разрывает химические связи и может покинуть источник. В результате по мере эксплуатации детектора его фон может постепенно увеличиваться. Загрязнение, связанное с эффектом отдачи, в наибольшей степени сказывается при измерении относительно высокоактивных препаратов, поэтому не рекомендуется после измерения оставлять препараты в α -спектрометрической камере. Для предотвращения увеличения фона детектора в результате эффекта отдачи рекомендуется незначительно увеличить давление в вакуумной камере или расстояние от препарата до детектора. Экспериментально было установлено [10], что слой воздуха толщиной 12 мкг/см^2 является оптимальным для предотвращения загрязнения детектора в результате эффекта отдачи. Оптимальное давление в α -камере (P , мбар) выражается через расстояние от препарата до детектора (h , см) и толщину слоя воздуха (a , мкг/см^2) следующим образом:

$$P = \frac{0,84 \cdot a}{h}$$

Таким образом, для расстояния в $0,5$ см и значения толщины 12 мкг/см^2 требуется давление в 20 мбар.

Для подавляющего большинства задач, связанных с определением α -излучающих радионуклидов, необходима процедура выделения определяемого радионуклида, для чего можно использовать экстракцию, ионный обмен, экстракционную хроматографию и другие методы.

После отделения определяемого радионуклида от матрицы и других радионуклидов важнейшей процедурой является приготовление препаратов для измерения. Основное требование, предъявляемое к препарату для α -спектрометрии, — отсутствие примесей, способных поглощать α -частицы и тем самым ухудшить разрешение α -пиков. В настоящее время используют три основных способа приготовления препаратов: выпаривание на подложке, электролитическое осаждение и микросоосаждение с фторидами или гидроксидами редкоземельных элементов.

Выпаривание при его относительной простоте редко используется для определения малых содержаний радионуклидов вследствие возможной неоднородности распределения вещества на подложке и осаждения микропримесей, что ухудшает разрешение α -пиков.

Для определения актинидов часто используют электролитическое осаждение на катоде, который представляет собой пластину из нержавеющей стали, никеля или другого металла (осаждение ведется только на одной стороне пластины). Анод представляет собой платиновую проволоку. Схема электролитической ячейки приведена на рис. 11.17. Методики по электроосаждению с использованием растворов сульфата аммония, хлорида аммония, хлорида аммония в смеси с оксалатом аммония в качестве электролита подробно описаны в ряде работ (например, [11, 12]). Для предотвращения сорбции радионуклидов на стенках электролитиче-

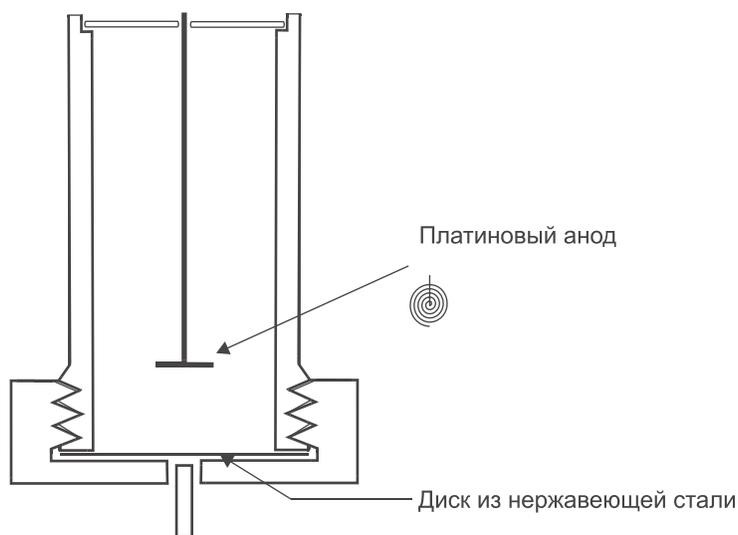


Рис. 11.17. Схема ячейки для электролитического приготовления препаратов для α -спектрометрии

Таблица 11.1

Возможные условия электроосаждения актинидов [11]

Анод	Платиновая проволока, диаметр 1 мм
Катод	Диск из нержавеющей стали
Напряжение	7,5 В
Объем	12 мл
Продолжительность электроосаждения	2 ч
Раствор электролита	0,2 М раствор оксалата аммония 0,4 М раствор сульфата аммония 0,005 М раствор ДТПА
pH	1,8

ской ячейки возможно добавление комплексообразующих реагентов (например, диэтилтриаминпентаацетата (ДТПА)). В табл. 11.1 приведены возможные условия проведения количественного электроосаждения актинидов [11].

Препараты для α -спектроскопии можно быстро приготовить соосаждая радионуклиды с микроколичествами (50–100 мкг) фторидов РЗЭ (лантан, церий, неодим и др.) [13]. Осадок отфильтровывают на микрофильтре с диаметром пор 0,1 мкм, затем его просушивают.

11.4.4. ОБРАБОТКА α -СПЕКТРОВ

Для определения активностей отдельных радионуклидов используют два основных подхода: интегрирование по областям и метод анализа формы α -пика.

Интегрирование по областям является простым способом определения интенсивностей индивидуальных α -пиков, но может использоваться только в том случае, если не происходит их наложения. Для нахождения интенсивностей индивидуальных α -пиков выделяют соответствующие области спектра, в которых находятся пики, и проводят суммирование числа импульсов в пределах этих областей. Практической рекомендацией по установлению границ областей могут служить значения 2,5 ПШПВ в низкоэнергетическую область от максимума пика и 1,5 ПШПВ в высокоэнергетическую область от него при условии отсутствия перекрытия этой области с другими пиками. Таким образом, область интегрирования имеет ширину, равную 4 величинам ПШПВ.

Если разрешение α -пиков недостаточно для применения метода интегрирования по областям (наблюдается наложение пиков), используют более сложную процедуру анализа формы α -пика, заключающуюся в математическом разложении пиков. Эта процедура требует применения специальных программных средств. Асимметричность пиков может быть учтена

введением поправок в формулу распределения Пуассона [14]. Успешное использование анализа формы α -пика возможно только в том случае, если в спектре имеется хотя бы один интенсивный пик, из анализа которого возможно определить параметры несимметричности остальных пиков.

11.5. ЖИДКОСТНО-СЦИНТИЛЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

11.5.1. ВВЕДЕНИЕ

С начала 1950-х гг. началось быстрое развитие жидкостно-сцинтилляционного (ЖС) метода измерения радиоактивности, основанного на определении числа и яркости световых вспышек, возбуждаемых ионизирующим излучением в жидком сцинтилляторе (ЖС смеси) [15–17].

При использовании этого метода появляется возможность вводить измеряемое вещество непосредственно в ЖС смесь путем растворения, эмульгирования или просто погружением фильтров, отрезков хроматограмм и т. п. в жидкость. При этом измеряемое вещество находится в рабочем объеме детектора, и значения коэффициентов ослабления, самоослабления и обратного рассеяния β -излучения в ЖС системах практически равны единице, геометрический коэффициент в гомогенных системах также равен единице, а при измерениях осадков на фильтрах, отрезков хроматограмм и т. п. он равен 0,5.

ЖС детекторы обладают высокой эффективностью по отношению к корпускулярному излучению: даже для такого низкоэнергетического β -излучателя, как тритий ($E_{\beta \text{ max}} = 18,6$ кэВ), эффективность регистрации достигает 60%, а для более высокоэнергетических β - и для α -излучателей она приближается к 100%. Сравнительно невысока их эффективность к γ -излучению высоких и средних энергий, однако с уменьшением энергии γ -квантов эффективность их регистрации также существенно возрастает. Для повышения эффективности регистрации γ -квантов средних и высоких энергий в ЖС смеси, состоящие в основном из органических веществ, т. е. соединений легких элементов (С, Н, О, N), вводят добавки — соединения элементов с высокими значениями атомных номеров.

Пропорциональность яркости отдельных сцинтилляций энергетическим потерям частиц или квантов в объеме ЖС смеси позволяет выполнять спектрометрические измерения, т. е. определять энергии частиц или квантов и идентифицировать радионуклиды по энергии излучения. Особенно заметны преимущества ЖС метода при измерениях β -излучателей с низкими значениями максимальной энергии (таких как тритий и ^{14}C) или радионуклидов, превращение которых происходит путем K -захвата с последующим испусканием квантов рентгеновского излучения (например, ^{55}Fe). Разработаны автоматические ЖС-спектрометры, позволяющие измерять β - и α -радиоактивность в больших сериях препаратов (300 и более) практически без участия экспериментатора.

Задачу определения абсолютных активностей по результатам ЖС измерений осложняет необходимость учета гашения, т. е. снижения яркости и числа сцинтилляций под действием тех или иных примесей в ЖС смеси. Однако в современных приборах определение параметров гашения выполняется в основном также автоматически. Оказалось возможным использовать серийную ЖС аппаратуру для регистрации черенковского излучения, возбуждаемого в прозрачных средах β -частицами высоких энергий. ЖС метод практически вытеснил гейгеровские и пропорциональные счетчики из практики измерения низкоэнергетических β -излучателей.

ЖС метод позволяет легко определять активность индивидуальных β - и α -излучателей и компонентов их бинарных смесей. Анализ смесей более сложного состава требует использования наиболее совершенных методов идентификации радионуклидов, связанных с достоверным определением эффективностей регистрации отдельных радионуклидов в данных условиях гашения и с необходимостью подготовки библиотек спектров α - и β -излучающих радионуклидов в широком диапазоне уровней гашения.

11.5.2. ПРОЦЕСС РЕГИСТРАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ. ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ В ЖИДКОСТНО-СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

Большую часть объема жидкого сцинтиллятора составляет органический растворитель, в нем растворена небольшая в процентном отношении добавка органического вещества, молекулы которого содержат ароматические и гетероциклические кольца, например 2,5-дифенил-оксазол (латинская аббревиатура PPO). В качестве растворителей в большинстве ЖС «коктейлей» используются органические вещества, в молекулах которых имеются делокализованные π -электроны: бензол, толуол, изомеры ксилола, 1,2,4-триметилбензол и другие алкилбензолы. При рассмотрении элементарных актов взаимодействия в ЖС смеси в качестве растворителя в основном рассматривается толуол [15–17].

Физические процессы, позволяющие регистрировать излучения, происходят в сцинтилляторе только под действием заряженных частиц. В случае γ -излучения таковыми являются электроны, возникающие в результате фотоэффекта, комптоновского рассеяния и образования электрон-позитронных пар. Энергия заряженных частиц тратится на возбуждение и ионизацию молекул толуола. Около 90% возбужденных молекул толуола получают в результате переходов σ -электронов в возбужденные σ -состояния, которые теряют энергию возбуждения путем безызлучательных переходов. Остальные ~10% возбужденных молекул возникают в результате переходов π -электронов в возбужденные π -состояния. При переходе возбужденных π -состояний в основное испускаются кванты света в видимой или ближней ультрафиолетовой области спектра (здесь также возможны безызлучательные переходы, но вклад их относительно невелик),

т. е. происходит флуоресценция (люминесценция) толуола под воздействием ионизирующего излучения¹.

Итак, лишь ~10% возбужденных молекул толуола принимают участие в сцинтилляционном процессе — испускании фотонов в результате взаимодействия отдельных ионизирующих частиц с веществом. Отношение числа испущенных квантов света к числу возбужденных молекул называется квантовым выходом флуоресценции. Из сказанного видно, что квантовый выход флуоресценции для толуола равен 0,1.

Для повышения квантового выхода флуоресценции к толуолу добавляют сцинтиллятор (РРО). Нижний уровень возбуждения π -состояний молекул сцинтиллятора по энергии должен быть ниже уровня возбуждения молекул растворителя. Если в процессе тепловой миграции возбужденная молекула толуола оказывается в достаточной близости от молекулы сцинтиллятора, происходит процесс переноса энергии от молекулы толуола к молекуле сцинтиллятора. Возбужденные π -состояния молекул активатора тратят всю энергию возбуждения на испускание квантов света (максимум спектра флуоресценции РРО — 375 нм).

С ростом концентрации сцинтиллятора квантовый выход флуоресценции сначала растет, а затем падает, поскольку при повышении концентрации сцинтиллятора сверх некоторого оптимального значения увеличивается вероятность повторного поглощения излучения молекулами сцинтиллятора. При оптимальной концентрации сцинтиллятора квантовый выход флуоресценции становится близким к единице, т. е. почти вся энергия возбужденных состояний молекул растворителя передается молекулам сцинтиллятора и преобразуется в фотоны. Таким образом, конечной стадией ЖС процесса является идущая с высоким квантовым выходом и длящаяся 10^{-8} – 10^{-9} с флуоресценция молекул сцинтиллятора. Она и регистрируется фотоэлектронными умножителями (ФЭУ) ЖС установок, принципы работы которых изложены далее. Схема регистрации сцинтилляций, возникающих под действием ионизирующего излучения, представлена на рис. 11.18.

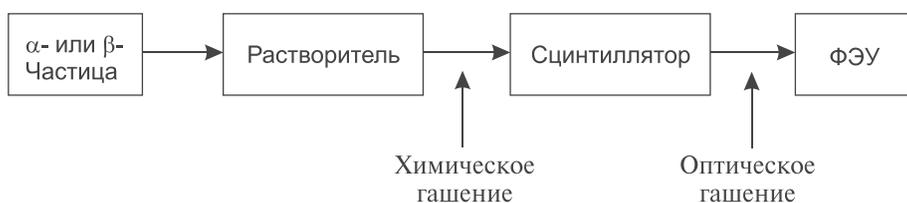


Рис. 11.18. Регистрация сцинтилляций, возникающих под действием ионизирующего излучения

¹ Термин «люминесценция» употребляется для обозначения преобразования поглощенной энергии в энергию светового излучения независимо от длительности высвечивания. Процессы с малой длительностью высвечивания называют флуоресценцией. Таким образом, в приложении к механизмам сцинтилляционного счета применимы оба этих понятия.

Важным преимуществом ЖС измерений является простота приготовления препаратов. Достаточно смешать в стандартном флаконе, изготовленном из материала, прозрачного для излучения флуоресценции (стекла, полиэтилена или тефлона), определенный объем радиоактивного вещества с известным объемом ЖС смеси, обеспечивающим гомогенность полученной системы, и препарат готов к измерениям.

Для измерения радиоактивности органических веществ, растворимых в толуоле, наибольшее распространение получил 0,4%-й раствор РРО в толуоле. В прежних рецептурах к этому раствору добавляли 0,2 г/л дифенилоксазолилбензола (латинская аббревиатура РОРОР) с максимумом флуоресценции при 415 нм. Это вещество играло роль сместителя спектра, т. е. эффективно преобразовывало кванты света, испускаемые возбужденными молекулами РРО, в более длинноволновое излучение, в большей степени соответствовавшее области максимальной спектральной чувствительности фотокатодов ФЭУ старых выпусков. Однако современные фотокатоды имеют достаточно широкие области спектральной чувствительности и, как правило, не требуют применения сместителей спектра. Сместители спектра могут оказаться полезными при измерении растворов, содержащих высокие концентрации гасителей. В таких случаях часто пользуются ЖС смесями с повышенными концентрациями сцинтиллятора. Добавление сместителя спектра к такой системе снижает вероятность повторного поглощения излучения активатором, т. е. увеличивает прозрачность ЖС смеси к собственному излучению [15–17].

Основными требованиями, предъявляемыми к сцинтилляторам, являются высокая химическая устойчивость, малое время жизни возбужденных состояний, высокий квантовый выход флуоресценции.

Одним из важнейших компонентом ЖС смесей являются поверхностно-активные вещества (ПАВ), способствующие смешиванию сцинтиллятора как с водными растворами, так и с неполярными веществами. В частности, используются неионные ПАВ, такие как тритон X-100 ($4-(C_8H_{17})C_6H_{10}(OCH_2CH_2)_{10}OH$) и т. п.

В настоящее время различными фирмами разработаны составы ЖС смесей, смешивающихся с водой в соотношении 1:1 в достаточно широком интервале рН. Существуют ЖС смеси, позволяющие солиubilизировать, т. е. перевести в коллоидное состояние, биологические материалы; смеси для измерения радиоактивности в суспензиях и т. п. Выбор рецептуры сцинтиллятора является одним из важнейших этапов работы. Рецептуры наиболее распространенных ЖС смесей можно найти, например, в инструкциях, прилагаемых к ЖС приборам.

ЖС методом можно регистрировать и α -излучение. Доля энергии, затрачиваемая α -частицами на возбуждение молекул ЖС смеси, примерно на порядок ниже, чем в случае β -частиц. Поэтому в приборах, настроенных для регистрации β -излучения, α -частицы с энергиями 5–6 МэВ попадают в область амплитудных распределений импульсов, соответствующую

β -частицам с энергией 500–600 кэВ. Так как α -частицы обладают дискретным спектром, их линии сравнительно легко обнаруживаются на фоне непрерывных распределений импульсов от β -излучателей даже без специальных мер, направленных на разделение (дискриминацию) импульсов от α - и β -частиц [17].

Преимуществом ЖС метода определения α -излучателей является практически 100% эффективность их регистрации (даже при значительном гашении, когда соответствующий максимум смещается в низкоэнергетическую область) и низкий фон в измеряемой области спектра. Однако с ростом гашения разрешение ухудшается.

При смешивании жидких сцинтилляторов с исследуемым веществом иногда возникает хемилюминесценция. Обычно бывает достаточно выдержать образец несколько минут для затухания хемилюминесценции, после чего можно приступить к измерению радиоактивности.

На рисунках 11.19 и 11.20 приведены ЖС спектры некоторых β - и α -излучателей, энергетическая шкала представлена в линейном и логарифмическом масштабе (получены авторами).

11.5.3. ПРОЦЕССЫ ГАШЕНИЯ В ЖС СИСТЕМАХ

В ЖС препарате могут происходить процессы, приводящие к снижению доли энергии ионизирующей частицы, затрачиваемой на собственно сцинтилляционный процесс, т. е. к **гашению**. Так, молекулы некоторых примесей способны «перехватывать» энергию возбуждения от молекул растворителя до ее передачи молекулам сцинтиллятора (активатора) и растрчивать ее путем безызлучательных переходов (см. рис. 11.18). Такой вид гашения называется химическим гашением. Химическое гашение присутствует в любом препарате, поскольку любые вводимые вещества конкурируют с молекулами сцинтиллятора при передаче энергии от возбужденных молекул растворителя [18].

В окрашенных ЖС смесях также имеет место уменьшение яркости сцинтилляций, связанное с поглощением света определенных длин волн, называемое цветовым или оптическим гашением. Величина цветового гашения определяется длиной волны максимума поглощения гасителя, оптической плотностью раствора, а также областью спектральной чувствительности ФЭУ. Цветовое гашение приводит к изменению спектрального состава излучения, попадающего на ФЭУ.

Явление гашения приводит к тому, что реально регистрируемое распределение амплитуд импульсов оказывается сжатым вдоль энергетической шкалы. β -Излучение имеет непрерывный спектр, т. е. энергии β -частиц распределены в интервале от 0 до $E_{\beta \max}$, и с увеличением гашения возрастает доля незарегистрированных низкоэнергетических β -частиц, так как количество образующихся в загашенной ЖС смеси фотонов оказывается недостаточным для их регистрации. Это снижает эффективность регистрации и затрудняет спектральную идентификацию β -излу-

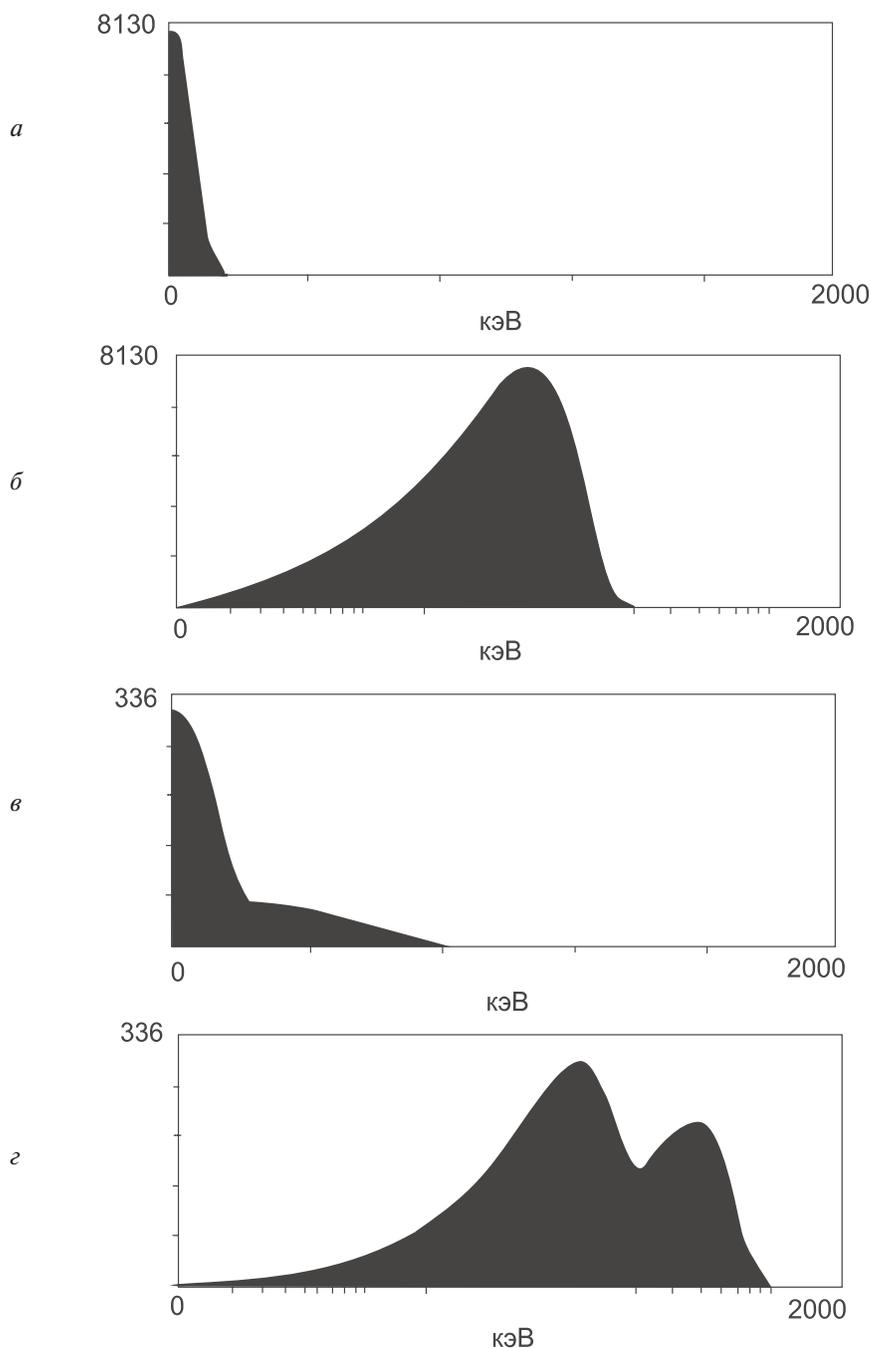


Рис. 11.19. Жидкостно-сцинтилляционные спектры β -излучателей:
 ^{14}C ($E_{\beta \text{ max}} = 156,5$ кэВ) в линейном (*a*) и логарифмическом (*б*) масштабе;
 ^{90}Sr ($E_{\beta \text{ max}} = 546$ кэВ) в равновесии с ^{90}Y ($E_{\beta \text{ max}} = 2,284$ кэВ) в линейном (*в*)
 и логарифмическом (*г*) масштабах

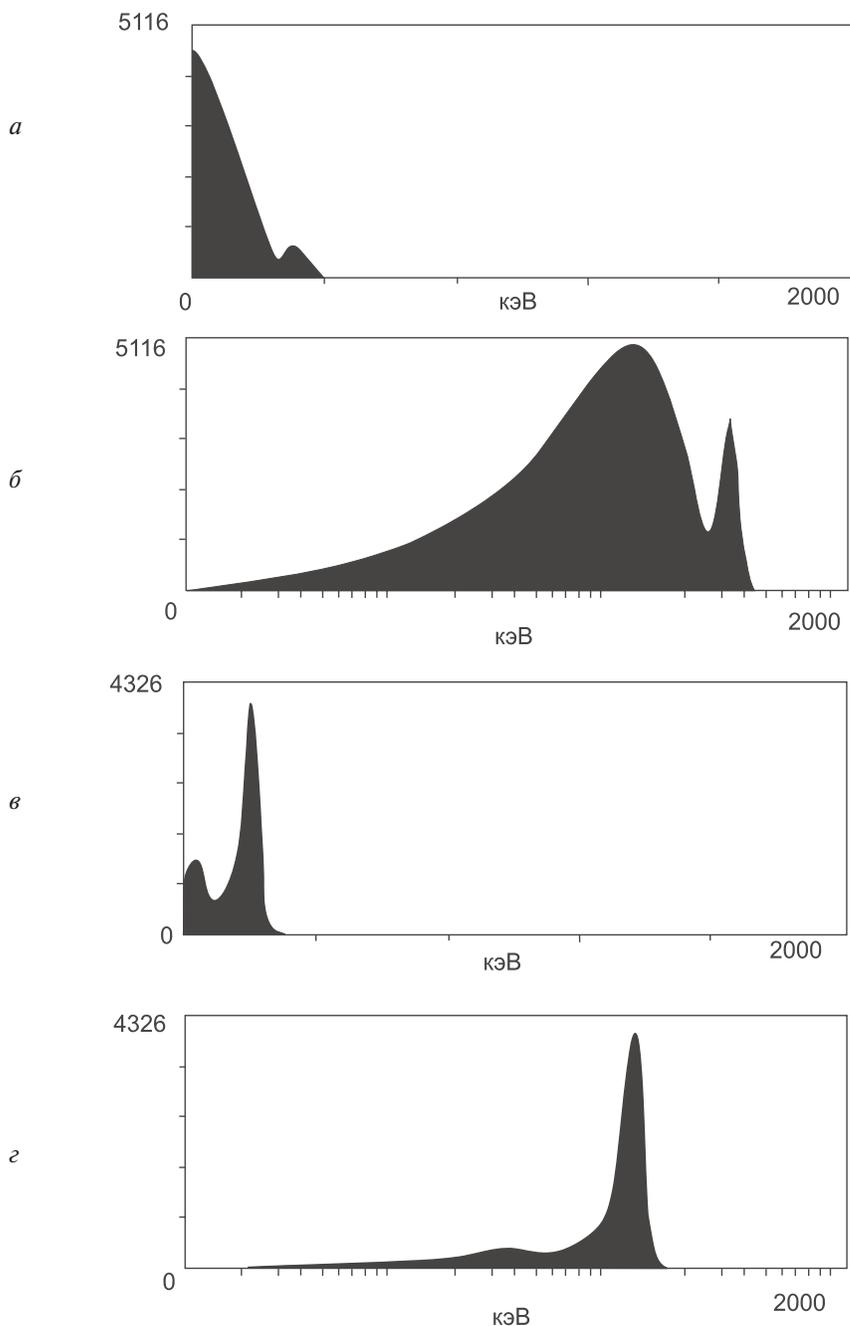


Рис. 11.20. Жидкостно-сцинтилляционные спектры ^{137}Cs ($E_{\beta \text{ max}} = 512$ кэВ) в равновесии с $^{137\text{m}}\text{Ba}$ (энергия конверсионных электронов 624 кэВ) в линейном (*a*) и логарифмическом (*б*) масштабах, ^{237}Np ($E_{\alpha} = 4771, 4788$ кэВ) в равновесии с ^{233}Pa ($E_{\beta \text{ max}} = 232$ кэВ) в линейном (*в*) и логарифмическом (*г*) масштабах

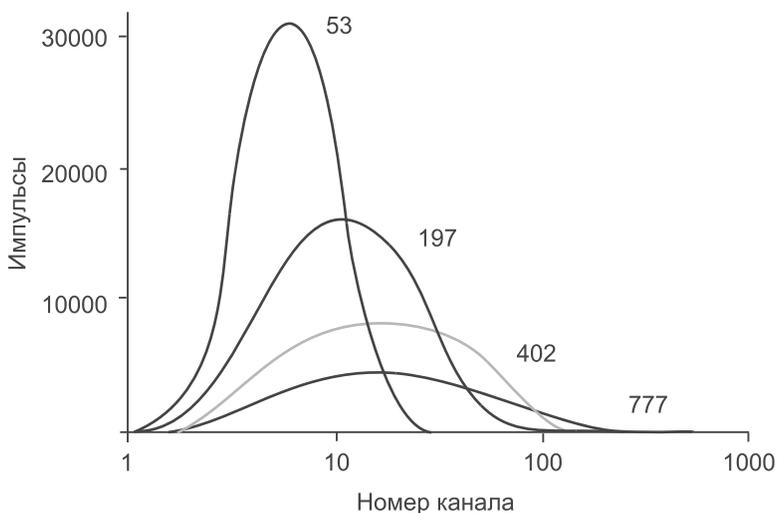


Рис. 11.21. Жидкостно-сцинтилляционные спектры препаратов ^{14}C с различным уровнем гашения. По мере увеличения гашения, т. е. уменьшения величины параметра гашения $tSIE$ (указан для каждой кривой), спектр смещается в низкоэнергетическую область

чателей. На рисунке 11.21 приведены ЖС спектры ^{14}C при различных уровнях гашения.

Таким образом, с увеличением гашения снижается эффективность регистрации β -излучателей, и, следовательно, для определения абсолютной активности β -излучающих радионуклидов необходимо знать, как связана эффективность регистрации с гашением.

Эффективность регистрации α -частиц уменьшается только при весьма значительном гашении (высокой концентрации гасителя). Однако по мере увеличения гашения происходит уменьшение разрешения пиков, что хорошо заметно на примере спектра ^{211}At (искусственный радионуклид) с дочерним ^{211}Po (рис. 11.22). По мере роста гашения (уменьшения параметра $tSIE$, см. разд. 11.5.4) два α -пика, соответствующие этим нуклидам, сливаются в один.

11.5.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ АКТИВНОСТИ. ПАРАМЕТРЫ ГАШЕНИЯ

Простейшим методом определения эффективности ЖС регистрации β -излучателей является метод внутреннего стандарта. При внутренней стандартизации к препарату с неизвестным содержанием измеряемого радионуклида добавляют известное количество (A , Бк) того же радионуклида (внутренний стандарт) и сравнивают результаты измерения радиоактивности до (I_1 , имп./с) и после (I_2 , имп./с) введения внутреннего стан-

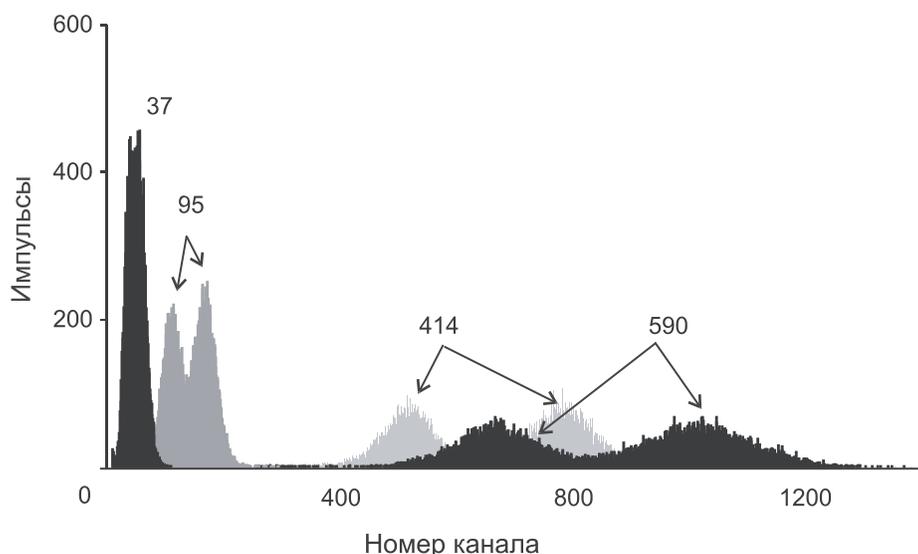


Рис. 11.22. Смещение α -пиков в ЖС спектре в зависимости от гашения. Спектры ^{211}At (искусственный радионуклид) с дочерним ^{211}Po . Значения tSIE указаны для каждого спектра

дарт. Это позволяет оценить эффективность регистрации ε данного радионуклида в исследуемой системе:

$$\varepsilon = \frac{I_2 - I_1}{A}$$

Метод внутренней стандартизации сравнительно трудоемок, так как требует выполнения ряда дополнительных химических и измерительных операций. Важно, чтобы введение внутреннего стандарта значимо не повлияло на гашение в ЖС смеси.

Для количественного описания зависимости эффективности регистрации β -излучателей от гашения в ЖС системах используют так называемые параметры гашения (ПГ). Их можно разделить на две группы [16].

а. Параметры гашения, основанные на спектральных характеристиках измеряемого препарата

К этой группе ПГ относятся **соотношение скоростей счета в различных энергетических каналах** (Sample Channel Ratio, SCR) и **спектральный индекс препарата** (Spectral Index of the Sample, SIS). Эти параметры чаще всего требуют априорной информации о радионуклидном составе пробы и наличия набора стандартов измеряемого радионуклида с различными уровнями гашения.

Соотношение скоростей счета в различных энергетических каналах позволяет судить о деформации спектра и, следовательно, о гашении. Использование SCR не требует высокого разрешения, достаточно разбить

спектр на два окна, в которых происходит измерение. SCR является единственным параметром гашения при измерении радиоактивности высокоэнергетических β -излучателей по черенковскому излучению.

Недостатками параметра SCR являются ограниченный интервал гашения, так как спектры сильно загашенных препаратов полностью сдвигаются в низкоэнергетический канал; зависимость точности определения ПГ от выбора каналов; меньшая точность, чем в методе SIS (см. ниже), так как измерения проводятся лишь в одной части энергетического спектра.

Для определения абсолютной активности радионуклида необходимо предварительно получить кривую гашения, т. е. зависимость эффективности регистрации от ПГ, с использованием стандартных препаратов определяемого радионуклида при различных уровнях гашения.

Спектральный индекс препарата (SIS) определяется средней амплитудой импульсов в аппаратурном спектре препарата и является наиболее чувствительным параметром гашения [19]. Этот ПГ не зависит ни от активности измеряемого препарата (он не изменяется при увеличении или уменьшении активности препарата), ни от его объема, ни от эффекта стенок (искажение формы спектра в результате взаимодействия β -частиц со стенками флакона), ни от плотности коктейля.

Основным недостатком SIS является ограничение, связанное с измерением препаратов с низкой активностью, однако уже при регистрируемой активности, равной 1000 имп./мин, достигается погрешность в пределах 5–7%.

б. Параметры гашения, основанные на спектральных характеристиках внешнего стандарта

Для внешней стандартизации непосредственно под флакон с препаратом на сравнительно короткое время подводится внешний источник γ -излучения (обычно это ^{133}Ba , ^{137}Cs или ^{226}Ra). При взаимодействии γ -квантов средних и высоких энергий с ЖС смесь наблюдается спектр комптоновского рассеяния — основного вида взаимодействия таких γ -квантов с веществом с низким эффективным атомным номером $Z_{\text{эфф}}$. С увеличением гашения комптоновский спектр смещается в низкоэнергетическую область, и его площадь уменьшается (как и в ЖС β -спектрах), что может быть использовано для определения гашения.

Все ПГ, основанные на внешней стандартизации, могут использоваться только в том случае, если регистрируемая активность препарата много меньше регистрируемой активности внешнего стандарта. Важным преимуществом внешней стандартизации является высокая точность определения эффективности.

Использование **соотношения скоростей счета в различных энергетических каналах спектра внешнего стандарта** (External Standard Ratio, ESR), а не измеряемого радионуклида позволяет упростить выбор этих энергетических диапазонов по сравнению с методом SCR. Для определения ESR используются два фиксированных дискриминатора, настройка которых

проводится изготовителем прибора. Это позволяет автоматизировать измерения и избежать поисков оптимального режима при каждом измерении.

Положение точки перегиба в спектре внешнего стандарта ($H^\#$) используется в ЖС спектрометрах фирмы Вексман (стандартом служит ^{137}Cs). При малых объемах препарата интенсивность регистрируемого комптоновского излучения снижается, и определение $H^\#$ становится менее воспроизводимым.

Спектральный индекс внешнего стандарта (Spectral Index of the External Standard, SIE) — весьма точный ПГ, так как он рассчитывается из всей совокупности зарегистрированных импульсов.

Ряд экспериментальных особенностей — так называемый эффект стенок, непостоянство объема ЖС смеси, цветное гашение, материал флакона и т. д. — приводит к некоторым искажениям спектра в низкоэнергетической области. Это может вызывать неточность в определении эффективности при использовании некоторых ПГ.

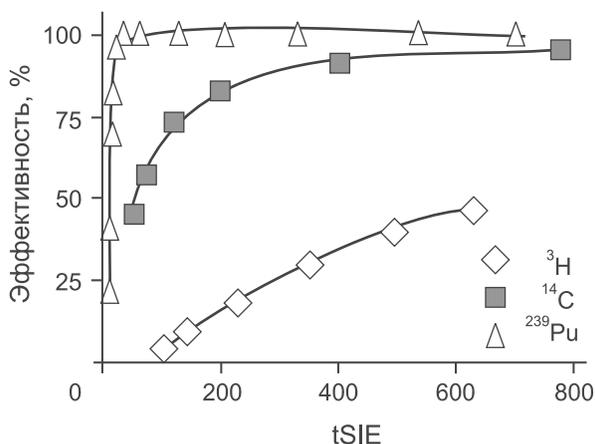


Рис. 11.23. Зависимость эффективности регистрации β -частиц ^3H , ^{14}C и α -частиц ^{239}Pu от гашения

Фирма Packard предложила в качестве ПГ **преобразованный спектральный индекс внешнего стандарта (Transformed Spectral Index of the External Standard, tSIE)**, позволяющий уменьшить роль таких факторов, как, например, изменение объема препарата, цветное гашение, плотность коктейля, эффект стенок, материал и тип флакона и т. п. Значение tSIE составляет 1000 для незагашенных препаратов и уменьшается с ростом гашения. На рисунке 11.23 представлены типичные кривые гашения ^3H и ^{14}C .

11.5.5. ТРАССИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Известны два метода определения абсолютной активности, называемые методами трассирования эффективности (ТЭ) [16, 17].

Метод ТЭ-DPM. В первом — практическом и простом экстраполяционном методе (ТЭ-DPM) — в качестве основного стандарта используется незагашенный стандарт ^{14}C . Процедура ТЭ-DPM состоит из следующих операций.

- 1) измеряется незагашенный препарат ^{14}C и энергетическая шкала разбивается на шесть отдельных областей, например от 0, 2, 4, 6, 8 и 10 кэВ до верхнего предела 2000 кэВ.
- 2) эффективность регистрации (%) незагашенного стандарта ^{14}C в каждой из шести областей регистрации рассчитывается согласно уравнению.

$$\varepsilon = \frac{I}{A}$$

где ε — эффективность (%), I — скорость счета (имп./с), A — активность (Бк).

- 3) неизвестный препарат измеряется в тех же шести областях энергетической шкалы, что и незагашенный стандарт ^{14}C .
- 4) шесть значений I неизвестного препарата наносятся на график относительно шести значений эффективности регистрации незагашенного стандарта ^{14}C . Полученная кривая экстраполируется до значения эффективности, равного 100%, при которой I неизвестного препарата становится равным A .

Таким образом, данный метод ТЭ не требует построения кривой гашения (серии стандартных загашенных препаратов) для каждого анализируемого радионуклида и может использоваться для многих чистых β - и β, γ -излучателей. Для расчета A требуется лишь один незагашенный стандарт ^{14}C , например из используемых для настройки ЖС приборов. Расчет значений A этим методом достаточно прост. Погрешность определения абсолютной активности составляет обычно 1–5%. Метод пригоден для измерения смесей нескольких радионуклидов.

Получаемые этим методом результаты не зависят от состава ЖС коктейлей, материала и размеров флаконов, объемов препаратов во флаконах, цветового и химического гашения.

Метод неприменим к радионуклидам, максимальная энергия β -излучения которых ниже максимальной энергии β -излучения ^{14}C (например, тритий, ^{63}Ni и др.).

Метод СИЕМАТ/NIST. Другой метод определения абсолютной активности, потенциально применимый к любому ЖС прибору, любому сцинтилляционному коктейлю и любому радионуклиду, был разработан сотрудниками СИЕМАТ (Центра исследований в области энергетики, окружающей среды и технологий, Мадрид, Испания) и NIST (Национального института стандартов и технологий, Гейтсбург, США) и называется методом трассирования эффективности СИЕМАТ/NIST.

Энергия β -частиц (в кэВ), необходимая для того, чтобы один из фотоэлектронов, образовавшихся на фотокатоде ФЭУ, смог достичь его перво-

го динода, обозначается как «свободный параметр» (СП). Принимается, что СП как функция ПГ универсален и не зависит от конкретного радионуклида.

Выполняется компьютерный расчет эффективности регистрации исследуемого радионуклида и первичного стандарта, такого как тритий, при различных значениях СП и полученных экспериментально параметрах гашения для набора стандартов трития. Тритиевые стандарты доступны, период полураспада трития достаточно велик, что делает эти стандарты весьма удобными для использования в данном методе стандартизации.

Первоначально были получены соотношения между эффективностью регистрации радионуклидов и СП для чистых β -излучателей. Позже были выполнены соответствующие расчеты для радионуклидов, распадающихся путем электронного захвата, испускания позитронов, а также и β, γ -излучателей.

Для радионуклидов со сложными схемами распада были сделаны расчеты, относящиеся к каждой группе β -частиц. Так, в схеме распада ^{125}Sb присутствуют восемь групп β -превращений, и все эти переходы были учтены при расчете СП.

Еще более сложный случай — $^{110\text{m}}\text{Ag}$, который распадается до ^{110}Cd . Схема распада включает 12 групп β -частиц и 50 γ -квантов.

Процедура трассирования эффективности в методе СИМАТ/NIST включает следующие операции:

- 1) измеряется набор стандартов трития и строится кривая зависимости эффективности регистрации от параметра гашения;
- 2) рассчитывается теоретическая кривая зависимости эффективности регистрации трития от СП;
- 3) из двух предыдущих выражений получается зависимость СП от ПГ. Хотя оба предыдущих выражения получены для тритиевых стандартов, СП как функция ПГ универсален и не зависит от конкретного радионуклида. Он характерен только для данного ЖС прибора и выбранного коктейля;
- 4) рассчитывается теоретическая кривая зависимости эффективности регистрации исследуемого радионуклида от СП;
- 5) затем можно получить соотношение между эффективностью регистрации исследуемого радионуклида и ПГ.

Последняя кривая служит для определения эффективности регистрации экспериментальных образцов и соответственно для определения их абсолютной активности.

Этот метод применим практически к любым радионуклидам, и в отличие от метода ТЭ-ДРМ погрешность определения эффективности регистрации, например для ^{63}Ni ($E_{\beta \text{ max}} = 63$ кэВ), в методе СИМАТ/NIST составила 0,07%.

Описанные методы определения гашения применимы, строго говоря, только к гомогенным системам. Действительно, если, например, тритие-

вая вода диспергирована в ЖС смеси, с которой она не смешивается, поправка на гашение, определенная методом внешнего стандарта, относится только к органической (содержащей сцинтиллятор) фазе. В то же время для такого низкоэнергетического β -излучателя, как тритий, ослабление излучения даже в мельчайших капельках воды, диспергированных в объеме сцинтиллятора, может привести к заметному снижению эффективности регистрации, и реальное значение коэффициента регистрации окажется намного меньше значения, полученного методом внешней стандартизации. В случае гетерогенных систем (суспензии, осадки на фильтрах, отрезки хроматограмм и т. п.) более целесообразно говорить не об абсолютных, а главным образом об относительных измерениях.

Часть энергии β -частиц, испущенных в непосредственной близости от стенок флакона, может быть затрачена на взаимодействие со стенками. В результате наблюдаемые амплитудные распределения (спектры импульсов) отличаются от теоретических спектров β -излучения. Определенные искажения в форму спектра может вносить и γ -излучение, сопровождающее β -распад (хотя оно регистрируется с существенно меньшей эффективностью). Однако градуировка аппаратуры и оценка эффективности регистрации относится именно к спектрам импульсов реальных препаратов, что и позволяет выполнять количественные измерения абсолютной активности [15].

11.5.6. УСТАНОВКИ ДЛЯ ЖИДКОСТНО-СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Типичная блок-схема современного прибора для ЖС измерений показана на рис. 11.24. Препарат, содержащий радиоактивное вещество и ЖС смесь, в стандартном флаконе (обычно 20 мл) помещается между фотокатодами двух ФЭУ.

Фотокатоды ФЭУ под действием тепловых флуктуаций испускают электроны, не связанные с регистрацией световых квантов (темновой ток). Эти электроны, пройдя цикл умножения на диодах ФЭУ, создают на выходе так называемые шумовые импульсы. Вероятность одновременного появления шумовых импульсов на обоих ФЭУ сравнительно низка. В то же время взаимодействие ионизирующей частицы с жидким сцинтиллятором порождает довольно большое число световых квантов (на один кэВ энергии β -частиц испускается в среднем 12–13 квантов света [20]), которые могут выбивать фотоэлектроны с фотокатодов каждого из двух ФЭУ (эффективность современных фотокатодов составляет около 30%), что обеспечивает одновременное возникновение импульсов на обоих ФЭУ.

Импульсы с выходов каждого ФЭУ усиливаются и поступают на схему быстрых совпадений и управляемый ею сумматор. Импульсы на выходе схемы быстрых совпадений возникают только в том случае, если на оба ее входа одновременно (с точностью до разрешающего времени схемы совпадений) поступили импульсы от обоих ФЭУ, таким образом происходит отделение полезных (совпадающих) импульсов от шумовых.

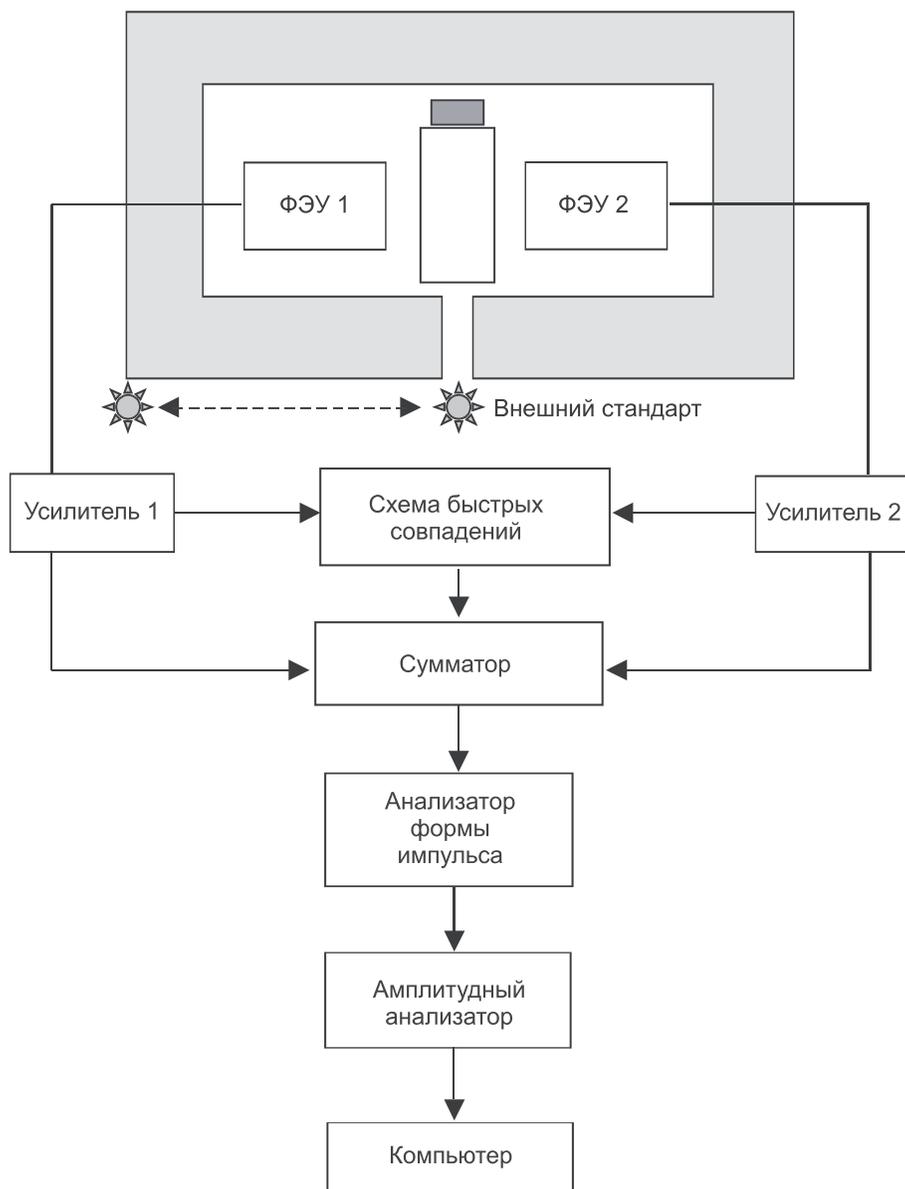


Рис. 11.24. Блок-схема ЖС спектрометра

Схема быстрых совпадений управляет сумматором. Это значит, что суммируются только совпадающие по времени импульсы. Суммирование импульсов от обоих ФЭУ позволяет удвоить объем информации о поступлении квантов света на фотокатоды, т. е. получить статистически более

достоверную информацию об амплитудном распределении импульсов. Это особенно важно в случае регистрации низкоэнергетических излучателей, порождающих в жидком сцинтилляторе сравнительно небольшое число квантов света на одну частицу.

Импульс суммарной амплитуды поступает с сумматора на вход анализатора формы импульсов, а затем на амплитудные анализаторы для α - и β -частиц. Современные ЖС установки позволяют наблюдать спектры как с линейной, так и с логарифмической шкалой энергий. Преимуществом логарифмической энергетической шкалы является удобство одновременного наблюдения спектров смесей низкоэнергетических (таких, как тритий, $E_{\beta \text{ max}} = 18 \text{ кэВ}$) и высокоэнергетических (таких, как ^{32}P , $E_{\beta \text{ max}} = 1700 \text{ кэВ}$) β -излучателей в пределах одной шкалы. На логарифмической амплитудной шкале области амплитудных распределений, в которых преобладают импульсы от низкоэнергетического и высокоэнергетического β -излучателей, могут быть четко разграничены.

Собственно ЖС детектор, представляющий собой, как правило, флакон с ЖС смесью, расположенный между фотокатодами двух ФЭУ, работающих в режиме совпадений, размещается в массивной свинцовой защите, уменьшающей уровень внешнего β - и γ -фона и мягкую составляющую фона космического излучения (пассивная защита). Для более полного подавления космической составляющей фона в приборах, предназначенных для измерения низких активностей, применяется так называемая активная защита — дополнительный детектор, расположенный вокруг основного детектора и включенный вместе с ним в цепь схемы антисовпадений. Высокоэнергетические протоны и мюоны, являющиеся главными составляющими космического фона на уровне моря, регистрируются одновременно обоими детекторами, и схема антисовпадений не пропускает эти сигналы, а позволяет регистрировать только те импульсы, возникающие в основном детекторе, одновременно с которыми не появляются импульсы в детекторе активной защиты.

Процессы, протекающие в жидких сцинтилляторах при регистрации β -частиц, укладываются в промежутки времени, составляющие десятки наносекунд; разрешающее время электронных схем ЖС установок также достаточно мало. ЖС приборы позволяют надежно определять скорость счета до $8 \cdot 10^5$ – 10^6 имп./мин.

Процессы, происходящие при регистрации α -частиц, обладающих существенно большей (по сравнению с β -частицами) массой и затрачивающих большее время на полную потерю кинетической энергии в жидком сцинтилляторе, несколько более длительны. На различии в длительности и форме импульсов от α - и β -частиц основано использование электронных схем дискриминации, позволяющих выделить эти составляющие по отдельности. Так можно снизить вклад от β -излучения в области амплитудных распределений, на которые приходятся пики регистрируемого α -излучения, и наоборот, на 6 порядков.

11.5.7. АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ РАДИОНУКЛИДОВ ЖС МЕТОДОМ

Даже сравнительно простые ЖС приборы позволяли надежно определять концентрации радионуклидов, присутствовавших в бинарной смеси («двойная метка»), например, методом SCR, если максимальные энергии β -частиц в их спектрах существенно различались. По мере совершенствования аппаратуры появилась возможность увеличивать количество «окон» для анализа спектров смесей радионуклидов. Вообще говоря, «окон» может быть столько, сколько каналов имеет амплитудный анализатор прибора. В современных ЖС приборах, как правило, амплитудные анализаторы имеют тысячи каналов, так что обработка получаемого в результате одного измерения массива данных непроста. В 1988 г. был разработан один из наиболее перспективных методов ЖС анализа сложных смесей — метод оцифровки перекрытия спектров (DOT — Digital Overlay Technique).

Вместо кривых гашения в методе DOT в памяти прибора хранятся поверхности эффективности как функции химического и цветового гашения. Для каждого представляющего интерес радионуклида хранятся нормализованные спектры стандартов как функции гашения. Любые отдельно взятые данные по гашению могут быть скомбинированы при анализе многокомпонентных смесей. Отпадает необходимость в предварительных калибровках для единичных радионуклидов или их пар. Предприятие-изготовитель встраивает библиотеку на 6 радионуклидов с 6–8 стандартами для каждого, например ^3H , ^{125}I , ^{14}C , ^{45}Ca и ^{32}P . Отдельные библиотеки создаются для стеклянных и пластиковых флаконов, для сцинтилляторов на основе ксилола или других растворителей. Нажатием одной кнопки система запускается для решения задачи идентификации радионуклидов. Библиотека может быть перестроена под любой другой тип препаратов, содержащих эти радионуклиды. В библиотеку могут быть введены и другие радионуклиды с использованием до 10 стандартов для каждого набора гасителей. Метод позволяет надежно разрешать до трех чистых β -излучателей, присутствующих в смеси.

Иллюстрацией возможностей метода DOT является, например, тот факт, что он позволяет достоверно различать даже смеси таких радионуклидов, как ^{14}C ($E_{\beta \text{ max}} = 155$ кэВ) и ^{35}S ($E_{\beta \text{ max}} = 167$ кэВ), для которых разница максимальных энергий β -спектров составляет всего 12 кэВ.

Задача анализа сложных смесей радионуклидов может быть несколько облегчена использованием некоторых индивидуальных особенностей схем распада радионуклидов. Например, присутствующие в смеси β, γ -излучатели могут быть легко идентифицированы путем предварительных γ -спектрометрических измерений.

Наконец, при одновременном анализе импульсов по амплитуде и по форме могут быть построены трехмерные спектры, на которых α - и β -излучатели группируются по разные стороны линии, разделяющей области α - и β -излучателей, а положение геометрических мест точек в каждой из областей характеризует амплитудные распределения, свойственные присутствующим в системе излучателям. Например, на рис. 11.25 представлена подобная диаграмма для радия-226 с короткоживущими продуктами распада.

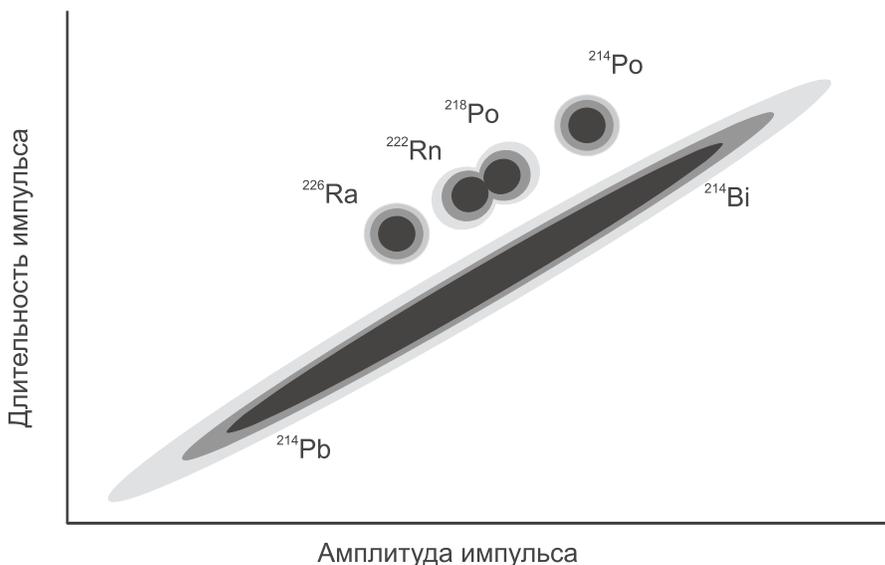


Рис. 11.25. Трехмерный ЖС спектр радия-226 и продуктов его распада

11.5.8. ИЗМЕРЕНИЕ ЧЕРЕНКОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Современная ЖС аппаратура регистрирует весьма слабые световые импульсы и может быть использована для измерения радиоактивности высокоэнергетических β -излучателей по черенковскому излучению.

Известно, что в прозрачной диэлектрической среде с показателем преломления n (n всегда больше единицы) свет распространяется со скоростью c' , меньшей, чем скорость света в вакууме c : $c' = c/n < c$. Скорость β -частиц в такой среде может оказаться выше, чем скорость света в той же среде. В этих случаях (при движении высокоэнергетических β -частиц в прозрачных средах со скоростями, превышающими скорость распространения света в данной среде c') и возникает излучение Черенкова. Требование $v > c'$ эквивалентно $v/c > c'/c = 1/n$. Для воды $n = 1,33$, соответственно $1/n = 1/1,33 = 0,75$, и для электронов, движущихся в воде, условие $v/c > 0,75$ выполняется при энергиях выше 0,267 МэВ. Интенсивность черенковского излучения быстро возрастает с ростом энергии β -частиц. На рис. 11.26 приведены черенковские спектры ^{89}Sr и равновесной смеси ^{90}Sr с ^{90}Y , полученные с помощью ЖС аппаратуры.

Важное преимущество измерений радиоактивности по черенковскому излучению состоит в том, что можно отказаться от использования ЖС смесей, в состав которых входят токсичные и горючие компоненты, к тому же нередко достаточно дорогие. Для измерения радиоактивности по черенковскому излучению препарат растворяют в какой-либо бесцветной жидкости (в воде или органическом растворителе).

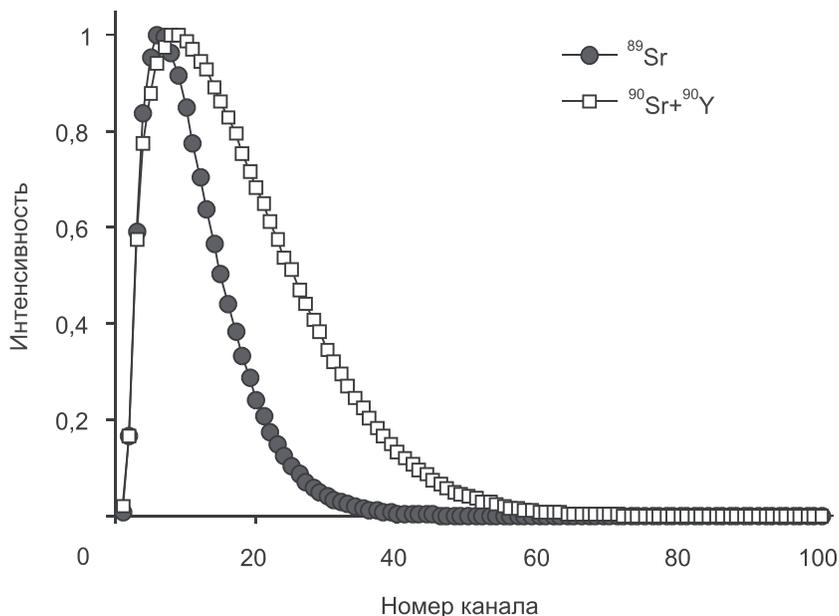


Рис. 11.26. Черенковские спектры $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ и ^{89}Sr , полученные с помощью ЖС спектрометра

Другое преимущество измерения высокоэнергетических β -излучателей по черенковскому излучению — почти полное отсутствие химического гашения, так как описанные выше процессы передачи энергии, характерные для ЖС систем, не реализуются, например, в водных растворах радионуклидов, регистрируемых по черенковскому излучению.

Фон при измерениях радиоактивности по черенковскому излучению обычно существенно ниже, чем при ЖС измерениях.

В случае измерения радиоактивности по черенковскому излучению практически отпадает очень важный для ЖС систем вопрос о смешиваемости, например, водных проб с органической сцинтилляционной смесью, особенно при рН водных проб, отличных от нейтральных. В случае измерений по черенковскому излучению важно лишь учитывать, что при тех или иных изменениях в составе препарата может измениться показатель преломления и, следовательно, эффективность регистрации исследуемого радионуклида.

Эффективность регистрации по черенковскому излучению зависит от значения максимальной энергии β -частиц и от формы спектра, т. е. от того, какая доля β -частиц, испускаемых ядрами данного β -излучателя, приходится на тот или иной участок энергетической шкалы. В качестве примера укажем, что для ^{90}Sr ($E_{\beta \text{ max}} = 0,54$ МэВ) эффективность регистрации по черенковскому излучению составляет 1,5–3%, для ^{40}K ($E_{\beta \text{ max}} = 1,33$ МэВ) — 22–25%, для ^{32}P ($E_{\beta \text{ max}} = 1,7$ МэВ) она достигает 50%, а для ^{90}Y ($E_{\beta \text{ max}} = 2,27$ МэВ) — 70%. Однако даже для самых

высокоэнергетических β -излучателей эффективность регистрации по черенковскому излучению не может достигать 100%, так как для любого β -излучателя значительная часть β -спектра приходится на частицы с энергиями ниже порога возбуждения черенковского излучения и на частицы, энергии которых лишь незначительно превышают этот порог и регистрируются с низкой эффективностью. Использование сместителей спектра существенно повышает эффективность регистрации черенковского излучения.

Радиоактивность препаратов по черенковскому излучению измеряют без внешней стандартизации, так как применяемые обычно способы определения гашения предназначены для ЖС смесей, а эффективность регистрации используемых для этого встроенных препаратов по черенковскому излучению обычно невелика и соответственно погрешности в определении параметра гашения становятся весьма значительными. В случае необходимости для учета гашения прибегают к методу внутренней стандартизации или используют метод SCR.

11.5.9. ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА С АППАРАТУРОЙ ДЛЯ ЖС ИЗМЕРЕНИЙ

В современных ЖС приборах процессы измерения и обработки результатов полностью автоматизированы. Флаконы с препаратами (300 или более стандартных флаконов по 20 мл или до 700 минифлаконов по 0,5 мл, помещаемых в специальные кассеты) устанавливаются на конвейер, их смена, процедура внешней стандартизации, измерение, обработка и запись результатов выполняются без участия оператора.

В простейшем случае внешняя стандартизация осуществляется следующим образом. Перед началом измерения под флакон с препаратом автоматически подводится вмонтированный в прибор источник, испускающий γ -кванты определенной энергии (например, ^{133}Ba с наиболее интенсивной γ -линией 0,356 МэВ). В течение определенного времени измеряется спектр импульсов препарата с «подсветкой» от внешнего источника. Затем источник автоматически удаляется за свинцовую защиту и проводится еще одно измерение в течение того же времени. Спектры импульсов, полученные в результате этих двух измерений, вычитаются один из другого. Сопоставление спектра импульсов внешнего стандарта при данном гашении со спектром, полученным в отсутствие гасителя, позволяет определить параметр внешней стандартизации.

ЖС приборы могут непрерывно работать в течение нескольких лет. В них предусмотрены системы непрерывного контроля и поддержания стабильного режима работы. Например, вблизи фотокатодов ФЭУ размещаются светодиоды, посылающие световые импульсы с определенной частотой. По прохождению этих импульсов через весь электронный тракт прибора выполняется коррекция его режима, а из конечного результата измерения радиоактивности препаратов эти импульсы автоматически вычитаются.

В комплект современных ЖС приборов входят персональные компьютеры, позволяющие во время измерения выводить на дисплей вид спектров исследуемых препаратов и другую информацию. Это дает возможность получить наглядное представление о реальных спектрах импульсов от различных радионуклидов, об искажении их формы под действием гасителей, выделять слабые α -линии на фоне непрерывных амплитудных распределений от β -излучателей, оценивать эффективность действия системы подавления β -составляющей при измерениях α -излучения с помощью дискриминации по форме импульсов и т. п.

В разных ЖС приборах применяются различные автоматические системы выбора программ или режимов работы. Специальные программы предназначаются обычно для измерения таких наиболее распространенных в радиохимических и медико-биологических исследованиях радионуклидов, как ^3H , ^{14}C , ^{32}P (каждого в отдельности, или при использовании двойной метки в сочетании попарно, или еще более сложных комбинаций); для измерения любых других радионуклидов, для которых спектры стандартных образцов были предварительно введены в память прибора (также в отдельности или попарно); для измерений в гетерогенных системах (фильтры, отрезки хроматограмм и др.) и т. д.

Во флакон, предназначенный для определения фона, помещают только ЖС смесь без добавления радиоактивного вещества. Это позволяет оценить вероятность взаимодействия космического излучения и внешнего γ -излучения с веществом сцинтиллятора и флакона. Образующиеся в результате этих процессов вторичные частицы, например высокоэнергетические электроны или нейтроны, могут быть зарегистрированы детектором как составляющая фона. При этом учитывается и собственный фон веществ, которые были использованы для приготовления ЖС смеси и при изготовлении флакона (если скорость счета фона намного ниже скорости счета препаратов, ячейка конвейера, предназначенная для «фонового» флакона может быть оставлена пустой). Далее помещают флаконы с пробами, активность которых требуется определить.

11.6. ИЗМЕРЕНИЕ НИЗКИХ АКТИВНОСТЕЙ

Для решения многих задач, возникающих при исследовании радиоактивности окружающей среды, необходимо измерять препараты с низкими уровнями радиоактивности (доли беккереля в пробе).

Непосредственным результатом измерения радиоактивности является разность скорости счета препарата с фоном (I_{S+B})² и скорости счета фона (I_B), выраженные в импульсах за единицу времени. Предполагается, что разброс результатов измерения скорости счета препарата за вычетом фона

² Индексом S обозначаются величины, относящиеся к измеряемому радионуклиду (от англ. *sample*), индексом B — величины, относящиеся к фону (от англ. *background*). Если речь идет об измерении препарата с фоном, индексом служит $S + B$.

следует тем же статистическим закономерностям, что и радиоактивный распад и изменчивость фона, рассматриваемые по отдельности.

Если за время измерения зарегистрировано достаточно большое число импульсов N , чтобы стало возможным применение общепринятых статистических подходов [21], среднее квадратичное отклонение σ , обусловленное статистическим характером радиоактивного распада, равно:

$$\sigma \approx \sqrt{N}$$

Чем больше длительность измерения, тем, при прочих равных условиях, больше значение N , и тем меньше относительное квадратичное отклонение:

$$\frac{\sigma}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Скорость счета I равна:

$$I = \frac{N}{t}$$

При анализе объектов окружающей среды часто возникает вопрос, какой минимальный уровень радиоактивности можно обнаружить и определить количественно выбранным методом. Подход, основанный на проверке статистических гипотез, разработан Керри в 1968 г. [21], и в настоящее время является общепринятым. В соответствии с этим подходом (рекомендации IUPAC 1995 г. [22]) в зависимости от постановки задачи можно выделить три величины, характеризующие предельные возможности метода.

- Предположим, что в результате эксперимента получена некоторая скорость счета. Требуется решить, отличается ли это значение от результатов холостого опыта (т. е. присутствует ли в анализируемом объекте определяемый радионуклид). Логично задать некий **критический уровень** скорости счета I_C , при превышении которого *a posteriori* (т. е. исходя из данных эксперимента) радионуклид будет считаться обнаруженным (рис. 11.27).
- Часто *a priori* (т. е. до эксперимента) задают значение скорости счета (или радиоактивности, или количества импульсов) I_D , которое будет детектировано с достаточно высокой вероятностью. Это значение называют **минимальной детектируемой** скоростью счета (активностью).
- **Минимальной количественно определяемой** скоростью счета I_Q называется минимальное значение скорости счета, которое может быть определено со стандартным отклонением, не превышающим заданную величину.

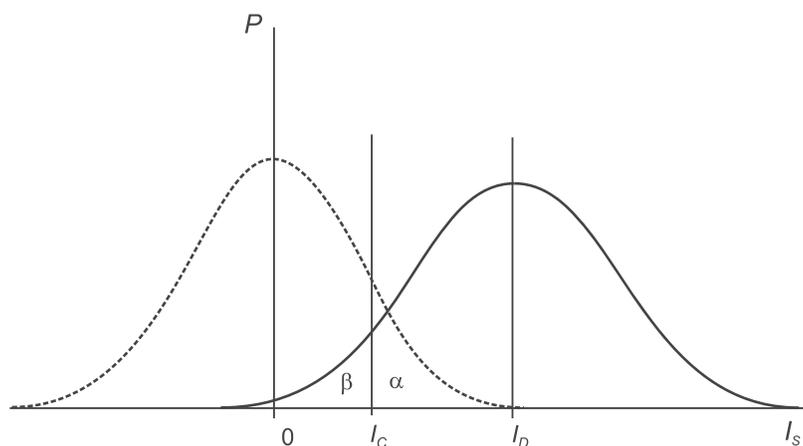


Рис. 11.27. Иллюстрация к выводу формул для нахождения критического уровня и минимальной детектируемой скорости счета. Пунктирная кривая соответствует гипотезе $\mu_S = 0$, правая — гипотезе $\mu_S = I_D$

11.6.1. КРИТИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ I_C

Предположим, что скорость счета³ равна нулю, т. е. определяемый радионуклид отсутствует. Критический уровень устанавливает величину I_C , за пределы которой результат эксперимента I_S может выйти с пренебрежимо малой вероятностью α ⁴:

$$P(I_S > I_C | \mu_S = 0) = \alpha$$

где P — вероятность события, I_S — скорость счета препарата (за вычетом фона), μ_S — среднее значение скорости счета радионуклида в препарате (без фона).

Таким образом, если результат измерения превышает I_C , то исходная гипотеза ($\mu_S = 0$) неверна, и результат анализа можно считать положительным (вещество определено). Выразить величину I_C можно как:

$$I_C = z_{1-\alpha} \sigma_0$$

где $z_{1-\alpha}$ — абсцисса стандартного нормального распределения, соответствующая уровню вероятности $1 - \alpha$, σ_0 — среднее квадратичное отклонение при $\mu_S = 0$.

Вероятность ошибки, т. е. ситуации, когда при отсутствии сигнала он будет детектирован (ошибка первого рода), равна α .

³ Имеется ввиду скорость счета препарата за вычетом фона.

⁴ В случае дискретных распределений (например, если определяется критическое число импульсов) не любые значения α могут быть достигнуты, поэтому в общем случае знак равенства следует заменить на «меньше или равно».

11.6.2. МИНИМАЛЬНАЯ ДЕТЕКТИРУЕМАЯ СКОРОСТЬ СЧЕТА I_D

Можно *a priori* сказать, что радионуклид будет определен, если скорость счета препарата I_D с достаточно большой вероятностью $1 - \beta$ превышает I_C :

$$P(I \leq I_C | \mu_S = I_D) = \beta \quad (11.6)$$

В выражении (11.6) β представляет собой вероятность ошибки второго рода, т. е. вероятность того, что сигнал величиной I_D не будет детектирован.

$$I_D = I_C + z_{1-\beta} \sigma_D$$

где $z_{1-\beta}$ — абсцисса стандартного нормального распределения, соответствующая уровню вероятности $1 - \beta$, σ_D — среднее квадратичное отклонение при $\mu_S = I_D$.⁵

11.6.3. РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКОГО УРОВНЯ И МИНИМАЛЬНОГО ДЕТЕКТИРУЕМОГО КОЛИЧЕСТВА ИМПУЛЬСОВ

При измерении радиоактивности скорость счета препарата и результат холостого опыта, как правило, подчиняются статистике Пуассона. Дисперсию количества импульсов препарата за вычетом фона можно выразить так:

$$\sigma_S^2 = \sigma_{S+B}^2 + \sigma_B^2 = (\mu_S + \mu_B) + \frac{\mu_B}{n}$$

где n — количество параллельных холостых опытов, а $\sigma_B^2 = \frac{\mu_B}{n}$ — соответствующая дисперсия. Принимая во внимание, что σ_D^2 — дисперсия при $\mu_S = 0$, а σ_0^2 — дисперсия при $\mu_S = N_D$, получаем:

$$N_C = z_{1-\alpha} \sigma_0 = z_{1-\alpha} \sqrt{\mu_B + \sigma_B^2} \quad (11.7)$$

$$N_C = N_C + z_{1-\beta} \sigma_D = N_C + z_{1-\beta} \sqrt{N_D + \sigma_0^2} \quad (11.8)$$

При условии $z_{1-\alpha} = z_{1-\beta} = z$ из соотношений (11.7) и (11.8) получается простое выражение:

$$N_D = z^2 + 2N_C$$

В таблице 11.2 приведены «рабочие» формулы для расчета N_C и N_D в некоторых типичных случаях.

⁵ Часто вводят понятие *предела обнаружения*, равного утроенной дисперсии результатов холостого опыта, т. е. $I_C = I_D = 3\sigma$. Такой подход не вполне корректен, поскольку вероятность ошибки второго рода в этом случае составляет 50%!

Таблица 11.2

Формулы для расчета N_C и N_D [21]

	N_C , импульсы	N_D , импульсы
Единичное измерение образца и один холостой опыт $\sigma_B^2 = \mu_B$	$2,33\sqrt{\mu_B}$	$2,71 + 4,65\sqrt{\mu_B}$
Надежно установленный результат холостого опыта $\sigma_B^2 \approx 0$	$1,64\sqrt{\mu_B}$	$2,71 + 3,29\sqrt{\mu_B}$
Нулевой результат холостого опыта $\mu_B = 0$	0	2,71

Оптимальная длительность измерения препарата с фоном и фона, обеспечивающая получение результата с заданной погрешностью, равна [23]:

$$t_{S+B} = z_\gamma^2 \frac{I_{S+B} + \sqrt{I_{S+B}I_B}}{\delta^2(I_{S+B} - I_B)^2}$$

$$t_B = z_\gamma^2 \frac{I_B + \sqrt{I_{S+B}I_B}}{\delta^2(I_{S+B} - I_B)^2}$$

где t_{S+B} — оптимальная длительность измерения препарата с фоном, t_B — оптимальная длительность измерения фона, z_γ — абсцисса стандартного нормального распределения, соответствующая необходимой доверительной вероятности γ (для $\gamma = 95\%$ $z_\gamma = 1,96$), δ — требуемая относительная погрешность результата, выраженная в долях единицы.

Суммарная длительность измерения препарата с фоном и фона тем короче, чем выше эффективность детектирующей системы и ниже фон. Величина, обратная суммарной длительности измерения препарата с фоном и фона, называется критерием качества (КК) [24]⁶. При измерении низких активностей зависимость КК от эффективности регистрирующей системы и от фона можно приближенно выразить так:

$$\text{КК} = \frac{1}{t_{S+B} + t_S} \propto \frac{\varepsilon^2}{I_B}$$

где ε — эффективность детектирующей системы.

⁶ В англоязычной литературе — Figure of merit (FOM).

Эффективность регистрации зависит в основном от типа детектора, материала, из которого он изготовлен, и размеров (а в случае регистрации β -частиц γ -квантов и от их энергии). Важную роль также играют геометрические условия регистрации, толщина препарата, материал подложки и т. п. Эффективность детекторов во многих случаях близка к единице (ЖС измерения α -излучателей и высокоэнергетических β -излучателей, пропорциональный счетчик внутреннего наполнения) или не может быть значительно увеличена по технологическим причинам (современный детектор из сверхчистого германия). Таким образом, основной возможностью увеличить КК остается снижение фона.

11.6.4. МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ФОНА

Для снижения фона установки помещают в **пассивную защиту**, состоящую из материалов с большим эффективным атомным номером $Z_{\text{эфф}}$. Чаще всего используют свинец или ртуть. Пассивная защита экранирует детектор от воздействия находящихся вне ее источников γ - и жесткого β -излучения, частично ослабляет действие низкоэнергетической составляющей космического излучения.

В толще пассивной защиты происходят известные процессы взаимодействия ионизирующих излучений с веществом, и вторичные, сравнительно низкоэнергетические излучения (например, комптоновские электроны или рассеянные γ -кванты), поступающие во внутреннюю полость пассивной защиты, где расположен детектор, могут быть зарегистрированы детектором. Для подавления этого эффекта внутренние стенки пассивной защиты часто покрывают материалом с низким эффективным атомным номером (например, плексигласом). В некоторых специальных случаях, например, когда необходимо ослабить нейтронную составляющую фона, между свинцом и плексигласом помещают кадмиевую фольгу и т. п.

Наиболее распространенной мерой для подавления космической составляющей фона является так называемая **активная защита**. В установках с активной защитой центральный детектор полностью или частично окружается дополнительным детектором, включенным с основным детектором в схему антисовпадений. **Схема антисовпадений** пропускает только те импульсы от центрального детектора, одновременно с которыми не были зафиксированы импульсы от детектора активной защиты. Высокоэнергетические частицы космического излучения, регистрируемые центральным детектором, обязательно должны быть зарегистрированы и детектором активной защиты. Такие импульсы схема антисовпадений не пропускает.

В качестве примера установки с пассивной защитой можно привести получившую распространение еще в 50-е гг. XX в. отечественную установку УМФ-1500. Ось симметрии установки располагалась горизонтально. Вдоль этой оси был расположен центральный газоразрядный детектор СТС-5, а вокруг него размещался «коврик» из плотно расположенных по внутренней поверхности свинцовой защиты счетчиков СТС-6. Счетчики активной защиты были включены друг с другом параллельно, а весь «ков-

рик» был включен в схему антисовпадений с центральным детектором. Фон установки УМФ-1500 составлял обычно 0,8–1 имп./мин.

В качестве еще одного примера использования активной защиты можно привести низкофоновую установку, разработанную на кафедре радиохимии химического факультета МГУ для измерения β -активности препаратов объемом до 300 см³ в экспедиционных условиях [25]. Установка (рис. 11.28) состояла из двух расположенных симметрично относительно горизонтальной плоскости и параллельно друг другу сцинтилляционных детекторов с пластмассовыми сцинтилляторами размером 200 × 150 × 1,5 мм. Для уменьшения массы пассивной защиты и общих размеров установки фотоэлектронные умножители (ФЭУ-93) были вынесены за пределы пассивной защиты, а оптическая связь между торцами пластмассовых сцинтилляторов и фотоатодами ФЭУ осуществлялась с помощью тонковолоконных световодов. Коэффициент пропускания световодов составлял 50–60%. Каждый сцинтиллятор просматривался с торцов через два световода двумя ФЭУ, включенными в схему совпадений для снижения составляющей фона, обусловленной собственными шумами ФЭУ.

Для снижения космической составляющей фона детекторы были включены один относительно другого по схеме двойных антисовпадений. Сцинтилляторы были защищены от прямого попадания света алюминизированной лавсановой пленкой. Масса пассивной защиты из свинцовой дробы составляла 500 кг.

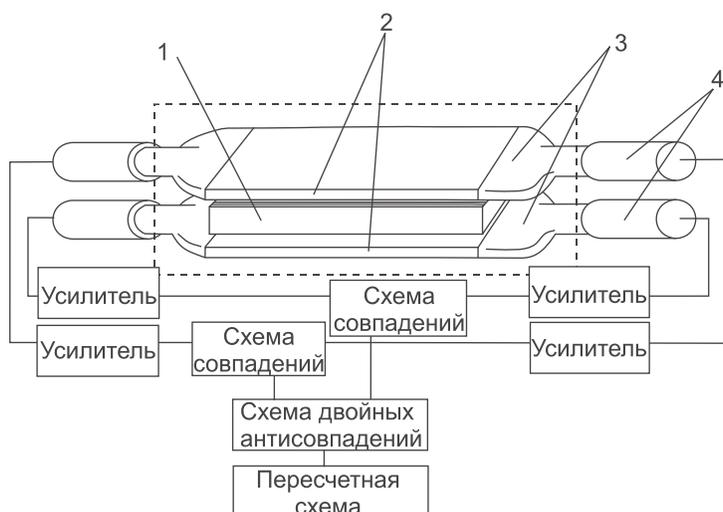


Рис. 11.28. Схема низкофоновой установки для работы в экспедиционных условиях: 1 — кювета с препаратом; 2 — пластмассовые сцинтилляторы; 3 — волоконные световоды; 4 — ФЭУ. Пунктиром обведена часть установки, размещенная в пассивной защите, источники питания не показаны

При испытаниях установки в качестве стандартов применяли препараты ^{40}K и ^{90}Sr – ^{90}Y , а в качестве нерадиоактивного наполнителя использовали хлористый аммоний (ч. д. а.).

Испытания показали, что для «тонких» препаратов эффективность регистрации β -излучения ^{40}K и ^{90}Y составляла 15 и 25% соответственно, порог чувствительности при длительности измерений 1 ч для ^{40}K был равен 0,27 Бк, для ^{90}Y — 0,17 Бк при 95%-й доверительной вероятности. При измерении β -насыщенных слоев толщиной до 10 мм эффективность регистрации для ^{40}K и ^{90}Y достигала 3 и 11% соответственно, порог чувствительности при длительности измерений 1 ч для ^{40}K был равен 1,4 Бк, для ^{90}Y — 0,39 Бк при 95%-й доверительной вероятности. Фон установки составлял 125 имп./мин, что для препарата такого объема вполне приемлемо. Результаты испытаний находились в согласии с предварительными расчетными оценками.

Подключение дополнительного детектора при γ -спектрометрических измерениях позволяет существенно снизить интенсивность непрерывного распределения импульсов, появляющихся в результате вылета комптоновских γ -квантов из основного кристалла, который регистрирует в этом случае лишь энергию комптоновских электронов. Рассеянные из основного кристалла комптоновские кванты регистрируются дополнительным кристаллом, и такие процессы отсеиваются схемой совпадений (рис. 11.29).

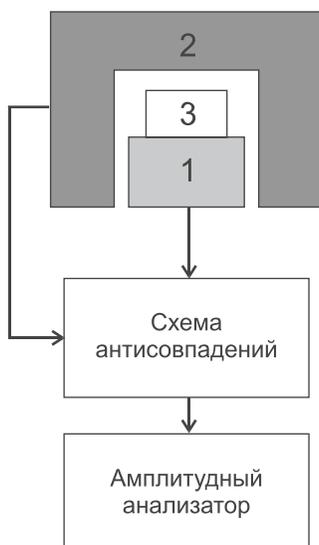
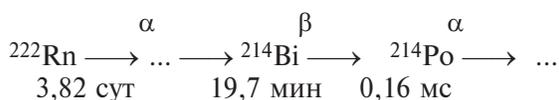


Рис. 11.29. Схематическое изображение гамма-детектора с «антикомптоновской» активной защитой: 1 — основной детектор (Ge), 2 — детектор активной защиты (NaI), 3 — анализируемый образец

Подключение любых дополнительных детекторов к основному, естественно, снижает регистрируемую им скорость счета (т. е. общую эффективность регистрации), так как схемы совпадений или антисовпадений выделяют из общего числа регистрируемых основным детектором частиц или квантов только определенную часть, соответствующую поставленной задаче. Однако такие приемы, при которых система настраивается на регистрацию какого-то одного процесса (например, одного звена схемы распада данного радионуклида) и подавляется возможность регистрации других событий, приводят в конечном итоге к заметному снижению предела обнаружения.

Интересен пример [26], в котором значительное снижение предела обнаружения достигнуто ЖС детектором с одним ФЭУ, но с остроумным использованием сочетания нескольких известных электронных схем. Прибор был предназначен для определения радона в пробах природных вод. Радон экстрагировался из водной пробы ЖС смесью на основе толуола. ЖС установка всего с одним ФЭУ была настроена на регистрацию лишь одного звена из цепочки продуктов распада радона:



Импульсы, регистрируемые ФЭУ, подвергались α, β -дискриминации, т. е. сортировались по длительности, так что в дальнейшем импульсы, соответствующие β -частицам, поступали на один из входов **схемы задержанных совпадений**, а импульсы, соответствующие α -частицам, — на другой ее вход. Схема задержанных совпадений запускалась любым β -импульсом и оставалась в «ждушем» состоянии в течение 2 мс, т. е. более чем десяти периодов полураспада ${}^{214}\text{Po}$ (считается, что через десять периодов полураспада радионуклид полностью распадается). Если за эти 2 мс на α -вход схемы задержанных совпадений поступал импульс, с большой вероятностью принималось, что зарегистрирован распад цепочки $\dots {}^{214}\text{Bi} \rightarrow {}^{214}\text{Po} \rightarrow \dots$

Вероятность того, что за 2 мс «ожидания» схемы задержанных совпадений на ее α -вход поступит импульс, соответствующий α -распаду любого другого α -излучателя (радона или другого продукта его распада, кроме ${}^{214}\text{Po}$), весьма незначительна при реальных уровнях активности радона в пробах природных вод.

Предел обнаружения этой установки именно при измерении радона в природных водах оказался практически таким же, как у столь совершенной ЖС системы, как Quantulus (фирма Wallace, Финляндия). Однако с помощью последней может быть решено множество других задач измерения низких активностей, в то время как вышеописанная система создана исключительно для определения радона в природных водах.

Какой бы совершенной ни была система пассивной и активной защиты той или установки, ее предел обнаружения зависит и от чистоты тех

материалов, из которых состоит ее детектор и другие элементы конструкции. Так, радиоактивные примеси, присутствующие в крупных сцинтилляционных кристаллах, применяемых при измерении экстремально низких уровней радиоактивности, являются главным источником фона [7]. Примесь ^{40}K составляет в лучших сцинтилляционных кристаллах $\text{NaI}(\text{Tl})$ 10^{-9} – 10^{-10} их массы. Однако наибольшее внимание уделяется присутствию α -излучателей уранового и ториевого рядов. Рентгеновское излучение, испускаемое радионуклидами этих рядов, создает заметный фон в низкоэнергетической части спектра, а ядра отдачи очень малых энергий порождают импульсы, очень похожие на импульсы от α -частиц [27]. Обычно предполагают, что радионуклиды уранового и ториевого рядов находятся в сцинтилляторах в состоянии равновесия. Исследования показали, что это предположение не всегда соответствует истине. В природных радиоактивных рядах присутствуют короткоживущие α -излучатели, и для определения концентраций α -излучателей в сцинтилляционных кристаллах исследуются амплитудно-временные корреляции, позволяющие идентифицировать индивидуальные радионуклиды. Было установлено, что большая часть α -активности в сцинтилляционных кристаллах обусловлена присутствием ^{226}Ra и ^{228}Th , а не их долгоживущих предшественников $^{234,238}\text{U}$ и ^{232}Th . Получение сцинтилляционных кристаллов из расплавов галогенидов щелочных металлов вряд ли существенно изменяет равновесие между членами радиоактивных рядов. Причина нарушения равновесия скорее относится к геохимии сырьевых материалов, из которых получают указанные галогениды [27].

Ограничения, связанные с чистотой материала детектора, не распространяются на черенковские детекторы для определения концентраций высокоэнергетических излучателей в природных водах [28, 29]. В черенковских детекторах сама вода, радиоактивность которой измеряется, является детектирующей средой: под действием высокоэнергетических β -частиц в ней возникает черенковское излучение.

Для измерения стронция-90 в грунтовых водах *in situ* разработан детектор, регистрирующий черенковское излучение, возбуждаемое высокоэнергетическими β -частицами в воде [29]. В данном случае речь идет о β -излучении дочернего иттрия-90 с максимальной энергией 2,27 МэВ, эффективность регистрации которого в описываемом приборе превышает 20%. Это позволяет обойтись без трудоемких и длительных радиохимических процедур. Основными составляющими фона такого детектора являются другие (кроме ^{90}Sr и ^{90}Y) высокоэнергетические β - и γ -излучатели, присутствующие в воде (например, ^{40}K); высокоэнергетические γ -излучатели снаружи детектора и космическое излучение. Для снижения влияния внешних источников детектор был окружен свинцовой защитой. Низкоэнергетические β -излучение и α -частицы не генерируют черенковское излучение. При чувствительном объеме детектора 0,765 л для измерения концентрации ^{90}Sr на уровне 0,3 Бк/л необходима длительность измерения ~ 50 мин.

11.7. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ

11.7.1. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Масс-спектрометрические методы основаны на ионизации атомов или молекул вещества и последующем разделении ионов по отношению их масс к зарядам (m/z). В аналитической практике используют различные типы масс-спектрометров, каждый из которых содержит функциональные блоки для ионизации, ускорения и разделения ионов по m/z , а также блок детектирования. Ионизация определяемого вещества может быть осуществлена различными способами: с помощью электронного удара, искрового разряда, с использованием лазерного излучения, бомбардировкой пучком ионов и т. д.

Масс-спектрометрия служит основным методом определения многих долгоживущих радионуклидов, когда применение ядерно-спектрометрических методов затруднено ввиду низкой удельной радиоактивности (чем больше период полураспада радионуклида, тем меньше его активность при том же количестве ядер):

$$A = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N$$

Масс-спектрометрию применяют для определения таких радионуклидов, как ^{14}C , ^{99}Tc , ^{129}I , ^{238}U , ^{232}Th , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{237}Np .

Среди различных методов масс-спектрометрии широкое распространение получила **масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой** (ИСП-МС). С помощью распылителя, образующего мелкодисперсный аэрозоль, проба вводится в высокотемпературную плазму, в которой и происходит ионизация.

Основным недостатком масс-спектрометрических методов является наличие фона, обусловленного присутствием изобарных нуклидов и образованием молекулярных ионов с совпадающими значениями m/z . Например, основным мешающим ионом при определении ^{239}Pu является молекулярный ион $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$. Наличие азота в остаточном газе масс-спектрометра приводит к образованию иона $^{14}\text{N}^+$, что затрудняет определение ^{14}C методом ИСП-МС. Снизить до минимума влияние мешающих компонентов возможно при использовании предварительного разделения радионуклидов методами ионного обмена, жидкостной экстракции, экстракционной хроматографии и других методов. Так, после предварительного выделения минимально детектируемая активность ^{237}Np составляет 2 мБк/мл (0,06 пг/мл), а ^{239}Pu — 1 мБк/мл (0,6 пг/мл) [30].

Уменьшения вероятности образования молекулярных ионов добиваются путем использования лазера (методы **масс-спектрометрии с резонансным возбуждением** и **лазерной абляции**, т. е. уноса вещества с поверхности твердого тела), бомбардировки пучком ионов (**масс-спектрометрия вторичных ионов**), а также ультразвуковым распылением при вводе пробы.

Это позволяет увеличить чувствительность определений до 10^6 – 10^7 атомов [31]. Для определения ^{239}Pu и ^{240}Pu в пробах воды (объем 1 л), отобранных в Ирландском море, использовали предварительное микросоосаждение с фторидом неодима [32]. Для удаления неодима, следов ^{238}U и других мешающих примесей применяли метод ионного обмена. Последующее использование ультразвукового распылителя при вводе пробы позволило уменьшить соотношение $^{238}\text{U}^1\text{H}^+ / ^{238}\text{U}^+$ до $1 \cdot 10^{-5}$. Минимально определяемая концентрация ^{239}Pu составила 5 фг/л. Важное преимущество масс-спектрометрических методов заключается в возможности определения и ^{239}Pu , и ^{240}Pu , что невозможно с использованием полупроводниковой альфа-спектрометрии из-за небольшой разницы в энергиях α -частиц (5143 и 5156 кэВ для ^{239}Pu , 5123 и 5168 кэВ для ^{240}Pu).

Масс-спектрометрия может быть использована для анализа твердых препаратов (анализ поверхности). Для выбивания атомов с поверхности пробы применяют вышеупомянутый метод лазерной абляции. При этом происходит одновременное выбивание атомов с поверхности и их ионизация. Масс-спектрометрия вторичных ионов позволяет осуществлять микропробный анализ (глубина анализируемого слоя 0,2–0,5 нм, т. е. два атомных слоя) с высоким пространственным разрешением.

В последние десятилетия стал широко использоваться метод **ускорительной масс-спектрометрии** (УМС), в котором происходит глубокая ионизация с использованием ускорителя. Этот метод является основным для определения таких радионуклидов, как ^{10}Be , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{39}Ar , ^{129}I , ^{99}Tc , ^{59}Ni (техногенный радионуклид, входящий в состав ОЯТ). Метод УМС позволяет анализировать пробы минимальной массы (100–200 мг). Возможно использование УМС для определения изотопов плутония (^{239}Pu и ^{240}Pu) и нептуния (^{237}Np) после предварительного разделения радионуклидов с использованием стандартных методов, применяемых в α -спектрометрии. Ионизация пробы с помощью ионов Cs^+ приводит к образованию отрицательных ионов $^{237-242}\text{An}^{16}\text{O}^-$. Низкоэнергетический масс-спектрометр настраивают на селекцию ионов $^{237-242}\text{An}^{16}\text{O}^-$, которые, попадая в ускоритель, подвергаются глубокой ионизации (до состояния $+4 \div +7$). Дальнейшее разделение ионов с энергиями 39–40 МэВ также осуществляется с использованием масс-спектрометра. В таблице 11.3 приведены чувствительности УМС для определения изотопов актинидов.

Таблица 11.3

Минимальные определяемые концентрации актинидов методом УМС [33, 34]

Радионуклид	Минимальное определяемое количество атомов
^{237}Np	$3,9 \cdot 10^7$
^{239}Pu	$2 \cdot 10^7$
^{240}Pu	$2 \cdot 10^7$

Ускорительная масс-спектрометрия также может быть использована для определения ^{129}I после предварительного выделения иода и его микроосаждения в виде иодида серебра [35]. Возможно использование УМС для определения ^{99}Tc [36].

11.7.2. АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Основой активационного анализа служит определение радионуклидов, образовавшихся в результате ядерных реакций. После облучения исследуемого вещества ядерными частицами (нейтронами, протонами, дейтронами и др.) или γ -квантами с использованием методов ядерной спектрометрии проводят идентификацию и определение абсолютного или относительного содержания продуктов активации. Радиоактивность продуктов активации (A) пропорциональна числу ядер исходного изотопа и прямо пропорциональна потоку нейтронов и сечению реакции:

$$A = \Phi \sigma N (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2}$$

где Φ — поток частиц или квантов (число частиц / $\text{см}^2 \cdot \text{с}$), σ — сечение (вероятность) ядерной реакции (см^2), N — число ядер активируемого нуклида, λ — постоянная распада образующегося нуклида (с^{-1}), t_1 — время облучения образца (с), t_2 — время выдержки образца после облучения (с).

Из-за возможного непостоянства потока частиц приведенная выше формула практически не используется для расчета концентрации определяемых элементов (абсолютный активационный анализ). Чаще на практике используют метод относительного активационного анализа, при котором проводят измерение радиоактивности продуктов активации в анализируемой пробе относительно стандарта, для которого достоверно установлено содержание определяемых компонентов. При этом облучение и измерение радиоактивности продуктов активации в пробе и в стандарте проводят в строго одинаковых условиях.

После облучения пробы несколько раз последовательно проводят γ -спектрометрию с использованием детекторов высокого разрешения (например, полупроводниковых детекторов из сверхчистого германия), что позволяет определять радионуклиды как по энергии γ -квантов, так и по их периодам полураспада.

Наиболее часто используют **нейтронно-активационный анализ** (НАА), при котором, как правило, проводят облучение пробы в реакторе потоком тепловых нейтронов (10^{13} – 10^{15} частиц/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$). Сечение реакции (n, γ) в этом случае для большинства элементов выше, чем других ядерных реакций.

Нейтронно-активационный анализ подразделяют на инструментальный (ИНАА), при котором пробу после облучения подвергают неструктурной γ -спектрометрии, не проводя химического выделения определяемых

компонентов или продуктов активации, и радиохимический (РНАА), при котором проводят выделение либо определяемых компонентов перед облучением, либо продуктов активации после него. Последний метод используют для определения низких содержаний нуклидов.

Помимо определения стабильных нуклидов НАА широко используют для определения долгоживущих радионуклидов. Для сравнения НАА и гамма-спектрометрических методов определения долгоживущих радионуклидов используют [37,38] **фактор выигрыша (ФВ)**, который равен:

$$\text{ФВ} = I_2/I_1$$

где I_1 и I_2 — скорости счета частиц или квантов, испускаемых ядрами определяемого радионуклида и продукта активации соответственно. Инструментальный нейтронно-активационный анализ используют для определения таких радионуклидов, как ^{238}U и ^{232}Th (табл. 11.4).

РНАА может быть использован для определения ^{129}I после его выделения из проб методами экстракции или сублимации [39,40]. Химический выход определяют с использованием ^{125}I .

В главе 13 описана методика определения ^{237}Np в природных пробах с помощью РНАА, основанная на его выделении из азотнокислых растворов жидкостной экстракцией три-*n*-октилфосфиноксидом с последующим облучением экстракта. Продукт активации — ^{238}Np ($T_{1/2} = 2,12$ сут, $E_\gamma = 984,5, 1028,5$ кэВ) — экстрагируют после облучения и определяют его активность. Типичный гамма-спектр ^{238}Np , полученный после его экстракционного выделения, приведен на рис. 11.30. Хорошо видны пики ^{238}Np (984,5 и 1028,5 кэВ).

Таблица 11.4

Определение некоторых долгоживущих радионуклидов методом ИНАА [38–40]

Радионуклид	Продукты активации	Энергия γ -квантов, кэВ	ФВ
^{238}U	^{239}U ($T_{1/2} = 23,5$ мин)	74,7 (48 %)	$7,0 \cdot 10^6$
	^{239}Np ($T_{1/2} = 2,36$ сут)	106,1 (27,2 %)	$8,0 \cdot 10^5$
^{232}Th	^{233}Pa ($T_{1/2} = 27$ сут)	312 (38,6 %)	$4,0 \cdot 10^5$
^{237}Np	^{238}Np ($T_{1/2} = 2,12$ сут)	984,5 (27,8 %) 1028,5 (20,3 %)	640
^{231}Pa	^{232}Pa ($T_{1/2} = 1,31$ сут)	969,3 (41,6 %)	106
^{129}I	^{130}I ($T_{1/2} = 12,36$ ч)	418,0 (34,2%) 536,1 (99%) 668,5 (96,1%) 739,5 (82,3%)	10^5

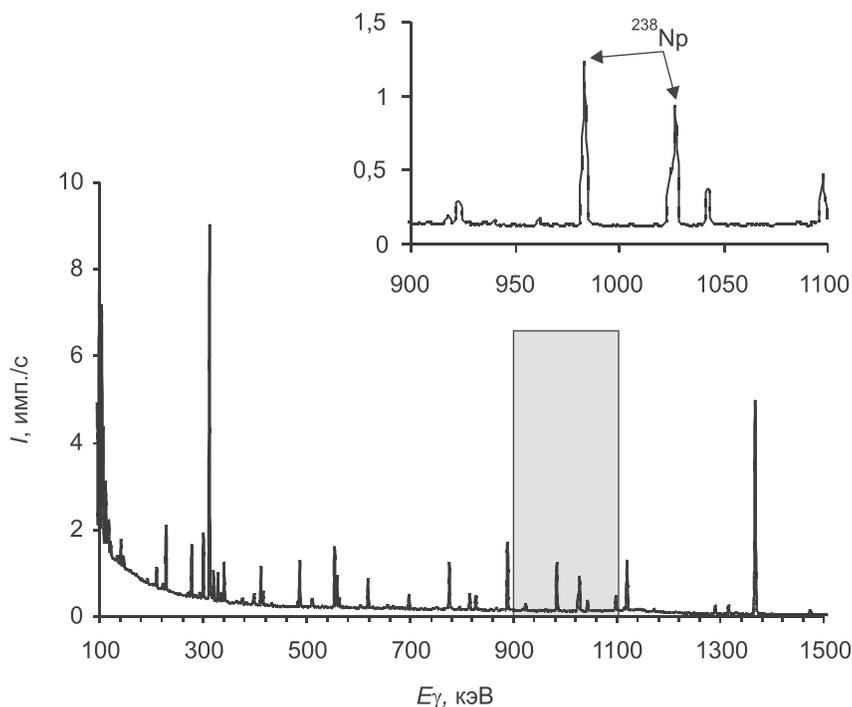


Рис. 11.30. Гамма-спектр облученной пробы донного осадка (Белое море)

ЛИТЕРАТУРА

1. Zvara I., Povinec P., Sykora I. Determination of Very Low Levels of Radioactivity. — Pure Appl. Chem., 1994, v. 66, p. 2537.
2. Debertin K., Helmer R. G. Gamma- and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors. North-Holland. Amsterdam, 1988. 332 p.
3. Коган Р. М., Назаров И. М., Фридман Ш. Д. Основы гамма-спектрометрии природных сред. — М.: Атомиздат, 1969. 468 с.
4. Дорошенко Г. Г., Шлягин К. Н. Справочник по идентификации гамма-излучающих нуклидов. — М.: Атомиздат, 1980. 144 с.
5. Lund Nuclear Data WWW Service <http://nucleardata.nuclear.lu.se>
6. Cutshall N. H., Larsen I. L., Olsen R. Direct analysis of ^{210}Pb in sediment samples: self-absorption corrections. — Nucl. Instrum. Methods, Sect. A., 1983, v. 206, p. 309.
7. Вартанов Н. А., Самойлов П. С. Прикладная сцинтилляционная гамма-спектрометрия. — М.: Атомиздат, 1969. 463 с.
8. Схемы распада радионуклидов. Энергия и интенсивность излучения. Публикация МКРЗ № 38. — Энергоатомиздат, 1987.
9. Акимов Ю. К., Игнатьев О. В., Калинин А. И., Кушнирук В. Ф. Полупроводниковые детекторы в экспериментальной физике. — М.: Энергоатомиздат, 1989. 344 с.
10. Высокопроизводительный скрининг образцов, содержащих альфа- и бета-излучающие радионуклиды: обзор методов. Packard Ind., CPR-000047.
11. Lee M. H., Pimpl M. Development of a new electrodeposition method for Pu determination in environmental samples. — Appl. Radiat. Isot., 1999, v. 50, p. 851.

12. Подготовка образца для альфа-спектрометрии. Packard Ind., CPR-000046.
13. Nilsson H., Rameback H., Skalberg M. An improved method for α -source preparation using neodymium fluoride coprecipitation. — Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 2001, v. 462, p. 397.
14. Koskelo M. J., Burnett W. C., Cable P. H. An Advanced Analysis Program for Alpha-Particle Spectrometry. — Radioact. Radiochem., 1996, v. 7, No. 1.
15. Peng C. T. The history of liquid scintillation counting. A personnel view. — In: Liquid Scintillation Spectrometry 1992 / Noakes J. E., Schoenhofer F., Polach H. A. (eds). Radiocarbon, Tucson, 1993. P. 1.
16. Liquid Scintillation Analysis. Science and Technology / Ed. by M. J. Kessler. Publication No. 169–3052, Packard Instruments Co., Inc. 1989.
17. Handbook of Radioactivity Analysis / L'Annunziata M. (ed.). Second Edition. Academic Press, 2003. 1273 p.
18. The Effect of Quenching on Quantificating Alpha Radionuclides by Liquid Scintillation Counting. Application Note ABA-003, Packard Instrument Co., 1992.
19. Mantel J. J. Appl. Radiat. Isot., 1972, v. 23, p. 407.
20. Horrocks D. L. The Scintillator Solute. — In: The Current Status of Liquid Scintillation Counting / Bransom Jr. (ed) N. Y., Grune and Stratton, 1970. P. 25.
21. Currie L. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. — Anal. Chem., 1968, v. 40, p. 586.
22. Currie L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). — Anal. Chim. Acta, 1999, v. 391, p. 105.
23. Коробков В. И., Лукьянов В. Б. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности. — М.: Атомиздат, 1973. 216 с.
24. Oeshger H., Wallen M. Low level counting techniques. — Annu. Rev. Nucl. Sci., 1975, v. 25, p. 423.
25. Сапожников Ю. А., Мурзин В. Е., Сапожникова Л. Д. Низкофоновая установка для работы в экспедиционных условиях. — Атомная энергия, 1981, т. 51, № 6, с. 405.
26. Theodorsson P. A new method for automatic measurement of low-level radon in water. — Appl. Radiat. Isot., 1996, v. 47, p. 855.
27. Barton J. C., Edgington J. A. Analysis of alpha-emitting isotopes in an inorganic scintillator. — Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 2000, v. 443, p. 277.
28. Сапожников Ю. А., Меркушов А. В., Мурзин В. Е. Черенковский детектор для измерения радиоактивности морской воды. — В кн.: Ученые МГУ — науке и производству. Открытия, изобретения, результаты научных исследований, предлагаемые для практического использования. Изд-во Моск. ун-та, 1984. С. 55.
29. Bowyer T. W., Geelhood B. D., Hossbach T. W. et al. In situ, high sensitivity, measurement of $^{90}\text{strontium}$ in ground water using Cherenkov light. — Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 2000, v. 441, p. 577.
30. Rameback H., Skalberg M. Separation of neptunium, plutonium, americium and curium from uranium with di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (HDEHP) for radiometric and ICP-MS analysis. — J. Radioanal. Nucl. Chem., 1998, v. 235, p. 229.
31. Nunnemann M., Erdmann N., Hasse H.-U., Huber G., Kratz J. V., Kunz P., Mansel A., Passler G., Stetzer O., Trautmann N., Waldek A. Trace analysis of plutonium in environmental samples by resonance ionization mass spectrometry. — J. Alloys Compd., 1998, v. 271–273, p. 45.
32. Eroglu A. E., McLeod C. W., Leonard K. S., McCubbin D. Determination of plutonium in seawater using co-precipitation and inductively coupled plasma mass spectrometry with ultrasonic nebulisation. — Spectrochim. Acta, Part B, 1998, v. 53, p. 1221.

33. *Fifield L. K., Clacher A. P., Morris K., King S. J., Cresswell R. G., Day J. P., Livens.* Accelerator mass spectrometry of the planetary elements. — Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 1997, v. 123, p. 400.
34. *Keith-Roach M. J., Day J. P., Fifield L. K., Livens F. R.* Measurement of ^{237}Np in environmental water samples by accelerator mass spectrometry. — Analyst, 2001, v. 126, p. 58.
35. *Szidat S., Schmidt A., Handl J., Jakob D., Michel R., Synal H.-A., Suter M.* Analysis of iodine-129 in environmental materials: quality assurance and applications. — J. Radioanal. Nucl. Chem., 2000, v. 244, p. 45.
36. *Fifield L. K., Carling R. S., Cresswell R. G., Hausladen P. A., Day J. P.* Accelerator mass spectrometry of ^{99}Tc . — Nucl. Instr. Methods Phys. Res., Sect. B, 2000, v. 168, p. 427.
37. *Burne A. R.* — J. Environ. Radioact., 1986, v. 4, p. 133.
38. *Burne A.R., Benedik L.* Application of neutron activation analysis in determination of natural and man-made radionuclides, including Pa-231. — Czech. J. Phys., 1999, v. 49/S1, p. 263.
39. *Hou X., Dahlgaard H., Rietz B., Jacobsen U., Nielsen S. P., Aarkrog A.* Determination of ^{129}I in seawater and some environmental materials by neutron activation analysis. — Analyst, 1999, v. 124, p. 1109.
40. *Стыро Б. И., Недвецкайте Т. Н., Филостович В. И.* Изотопы иода и радиационная безопасность. — С.-П.: Гидрометеоздат, 1992. 255 с.

12. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ РАДИОНУКЛИДОВ

Для прогнозирования поведения радионуклидов в окружающей среде, установления степени их подвижности и биодоступности данных по их суммарным (общим) содержаниям чаще всего недостаточно, требуется информация об их физико-химических формах. Понятие физико-химической формы включает:

- связывание с частицами разного размера;
- распределение по различным геохимическим фракциям — обменной, окисляемой, восстанавливаемой, сульфидной и т. д.;
- распределение по катионной, анионной или нейтральной формам;
- химическую форму радионуклида¹ (в состав какого соединения он входит, ближайшее лигандное окружение, валентность и т. д.).

Методы определения физико-химических форм радионуклидов можно разделить на косвенные и прямые (спектральные). Косвенные методы включают предварительное выделение (экстракционное, сорбционное, фильтрационное и т. п.) тех или иных форм или фракций с дальнейшим определением в них радионуклидов доступными методами. Косвенные (или химические) методы широко используются для определения физико-химических форм радионуклидов в окружающей среде, поскольку обладают высокой чувствительностью. Однако результаты косвенных определений носят оценочный характер, так как воздействие на пробу в процессе выделения может привести к изменению равновесного распределения форм.

Прямые методы позволяют получить информацию о формах радионуклидов без химического воздействия на пробу. Они обладают существенно большей информативностью по сравнению с косвенными, однако в целом их чувствительность значительно ниже.

12.1. ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ С ЧАСТИЦАМИ РАЗНОГО РАЗМЕРА

Радионуклиды могут находиться в истинно растворенной форме (в виде ионов или в составе низкомолекулярных соединений), а также

¹ В англоязычной литературе различают термины *partitioning*, соответствующий фракционированию, и *speciation*, соответствующий химической форме.

быть связанными с коллоидной фракцией² или взвешенным веществом. Распределение различных частиц, встречающихся в природных водах, по размерам приведено на рис. 12.1 [1]. Коллоидные частицы могут существенно варьировать по размерам (от единиц нм до единиц мкм), причем их свободная поверхность (выражаемая в м²/г) увеличивается при уменьшении размера частиц.

В окружающей среде нанокolloиды (частицы нанометрового размера) могут обладать большей миграционной способностью не только по сравнению с более крупными коллоидными частицами, но и ионными формами радионуклидов, так как последние могут сорбироваться на компонентах почв, грунтов и пород. В отличие от ионных форм, нанокolloиды мигрируют в окружающей среде, практически не взаимодействуя с почвами или минералами, со скоростью распространения потока воды. Керстинг с соавторами установил [2], что распространение плутония из полости подземных ядерных взрывов на ядерном полигоне в штате Невада (США) определяется миграцией в составе смектитовых коллоидов.

Наиболее распространенными методами выделения частиц различного размера являются микро- и ультрафильтрация, а также различные варианты центрифугирования. В настоящее время существуют устройства, позволяющие проводить фильтрацию жидкости (объемом от долей мл до сотен литров) с использованием последовательных патронов с фильтрами с различными диаметрами пор (в том числе и ультрафильтрами). Основным

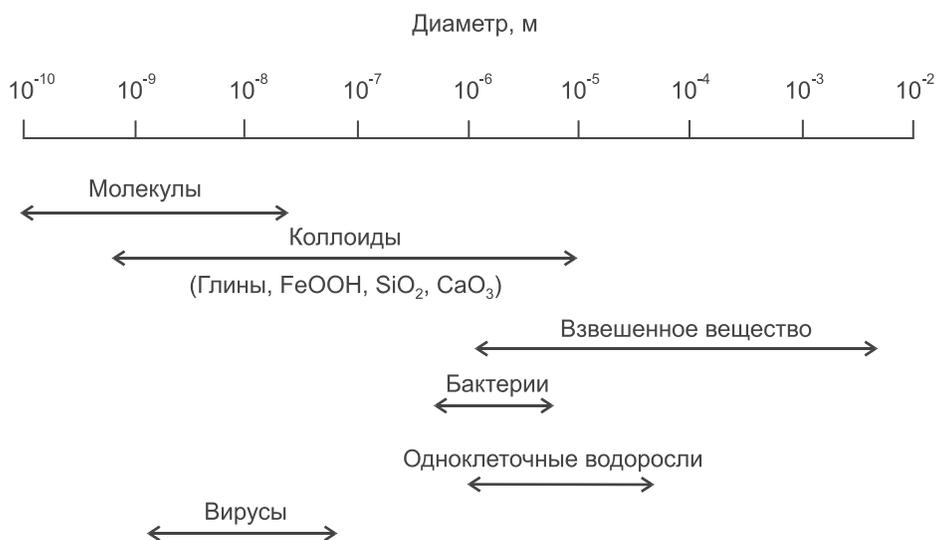


Рис. 12.1. Распределение частиц, встречающихся в природных водах, по размерам [1]

² Речь идет о псевдоколлоидных частицах по отношению к радионуклиду. Истинные коллоиды радионуклидов (радиокolloиды) не встречаются в окружающей среде вследствие низких концентраций радионуклидов.

недостатком фильтрационного метода является возможность сорбции радионуклидов на фильтре. В варианте тангенциальной ультрафильтрации направление потока фильтруемой жидкости параллельно поверхности фильтра. Доступны коммерческие патроны для тангенциальной ультрафильтрации с рабочей площадью фильтра 4,6 м². Даи с соавторами [3] для изучения распределения плутония в морской воде вблизи побережья США использовали микрофильтрацию (1 мкм) и тангенциальную ультрафильтрацию (1 kD). Основная доля плутония оказалась связанной с истинно растворенной фракцией (рис. 12.2).

Стейнманн с соавторами [4] исследовал связывание космогенного ⁷Be с частицами различного гранулометрического состава в пробах озерной воды. Для отделения взвешенного вещества применяли последовательно фильтрацию и проточное центрифугирование. Для выделения коллоидных частиц использовали установку для тангенциальной фильтрации. Было установлено, что большая часть ⁷Be находится в растворенной форме (<10 kD).

Разделение частиц разного размера возможно с использованием их сегрегации в растворах различной плотности, например смеси этилового спирта и тетрабромэтана. В зависимости от соотношения компонентов

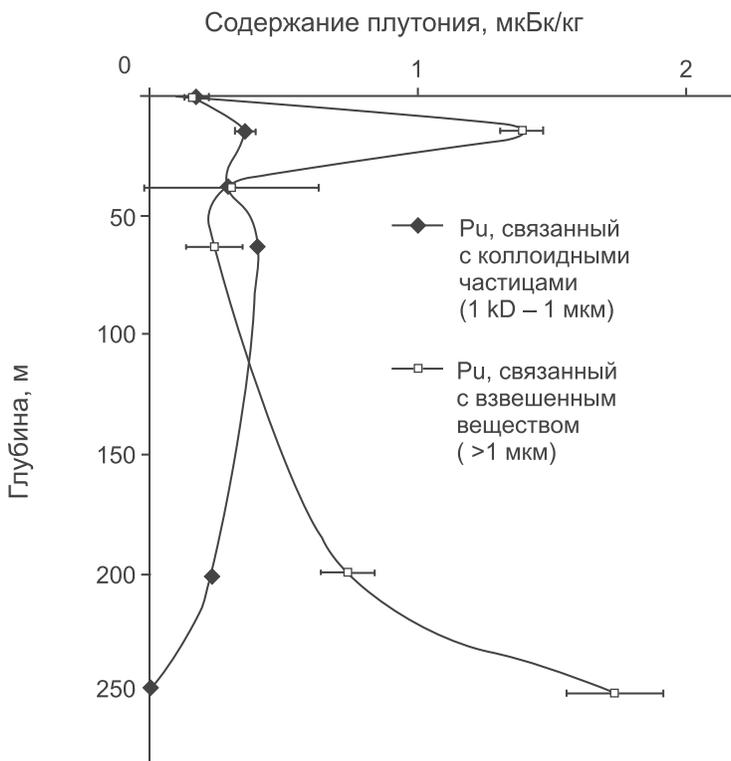


Рис. 12.2. Доли плутония, связанного с коллоидной фракцией (1 kD – 1 мкм) и взвешенным веществом (> 1 мкм) [3]

возможно создать градиент плотности от 1,8 до 2,9 г/см³. Радионуклиды, связанные с легкими органическими компонентами (например, ГК) концентрируются на поверхности, а в объеме раствора сегрегируются минеральные частицы. На дно осаждаются тяжелые минеральные частицы с плотностью более 2,9 г/см³ [5].

Для выделения коллоидных и взвешенных частиц из незначительных объемов (несколько миллилитров) природной воды или модельных растворов возможно использовать проточное фракционирование [6–8]. Разделение частиц ведется в тонком плоском канале (100–500 мкм), в который подается проба. Перпендикулярно к поверхности канала приложено какое-либо поле, например гравитационное или электромагнитное. Меньшие по размеру частицы в большей степени способны диффундировать в направлении, перпендикулярном приложенному полю, чем крупные частицы. Таким образом, поток жидкости, заполняющей канал, выносит последовательно более мелкие частицы, затем более крупные. Современные устройства для проточного фракционирования позволяют разделять частицы размером от единиц нанометров до единиц микрометров. Существуют устройства для проточного фракционирования, соединенные с масс-спектрометрами, позволяющие определять такие радионуклиды, как ²³⁸U или ²³²Th, в природных водах [7, 8].

Для определения содержания коллоидных частиц в водных растворах возможно использовать различные оптические методы, включая светорассеяние. Относительно недавно появился метод детектирования пробоя на коллоидных частицах, индуцированного лазером. При воздействии лазера на коллоидные частицы происходит пробой с образованием плазмы. Плотность энергии, требующаяся для пробоя, существенно ниже для твердого диэлектрика, чем для непроводящего раствора. Энергия лазера устанавливается таким образом, чтобы вызвать пробой при взаимодействии с твердыми коллоидными частицами. Вероятность пробоя (отношение числа плазменных вспышек к числу вспышек лазера) пропорциональна концентрации и размеру коллоидных частиц. Размер плазменной вспышки зависит только от размера коллоидной частицы. Таким образом, измеряя вероятность пробоя и размеры вспышек, можно определять концентрацию и размер коллоидных частиц. Прибор для детектирования пробоя, индуцированного лазером, включает микроскопическую цифровую камеру, фиксирующую вспышки в кювете с раствором, в которую направлен лазерный луч. Спектральный анализ вспышки позволяет определить элементный состав коллоидных частиц. Описанный метод существенно превосходит по чувствительности другие доступные методы определения коллоидных частиц, включая методы лазерного рассеяния (рис. 12.3). Метод детектирования пробоя, индуцированного лазером, позволяет определить концентрацию коллоидных частиц диаметром 19 нм при их содержании 1,6 нг/л [9]. В литературе описано устройство, комбинирующее проточное фракционирование с детектированием пробоя на коллоидах, индуцированного лазером [10].

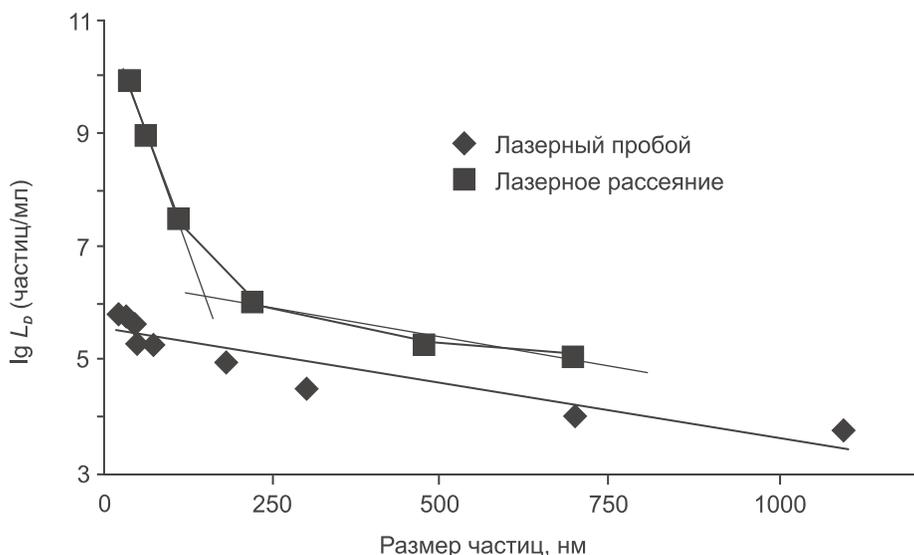


Рис. 12.3. Чувствительность методов лазерного пробоя и лазерного рассеяния для определения коллоидных частиц различного размера [9].
 L_D — минимально детектируемое содержание частиц

12.2. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ПО РАЗЛИЧНЫМ ГЕОХИМИЧЕСКИМ ФРАКЦИЯМ ПОЧВ И ДОННЫХ ОСАДКОВ

Радионуклиды, связанные с различными геохимическими фракциями почв, горных пород и донных осадков, обладают различной подвижностью в окружающей среде. Выделяют следующие основные геохимические фракции — обменная, карбонатная, восстанавливаемая, окисляемая, сульфидная и труднорастворимый остаток.

В настоящее время существует ряд методик извлечения (экстракции) радионуклидов, связанных с теми или иными фракциями. В таблице 12.1 приведены два метода последовательной экстракции, предложенные Тессьером [11] и Смитом [12].

На результаты определения связывания металлов с различными фракциями почв и донных осадков оказывают влияние такие факторы, как выбор реагентов, последовательность их использования, условия проведения эксперимента (соотношение реагент/проба, температура, время), способ предварительной обработки и хранения пробы, доступ кислорода [13]. Оценочный характер данных, получаемых методами последовательных экстракций, определяется возможностью реадсорбции радионуклидов в процессе выделения, неселективностью используемых реагентов и неполным растворением соответствующих фракций. Целесообразно проводить предварительное выдерживание препаратов (в течение суток) в бидистиллированной воде для насыщения глинистых минералов [14]. Органический слой,

покрывающий частицы почвы или донного осадка может препятствовать экстракции других фракций. Поэтому Шульц с соавторами [14] рекомендуют выделение органической фракции в первую очередь (после обменной фракции).

Лойланд с соавторами [15] использовали приведенные схемы последовательной экстракции для определения фракционирования урана и плутония в почвах, отобранных в Савана Ривер. Уран в основном содержался в остаточной фракции, однако незначительная его доля содержалась в восстанавливаемой и окисляемой фракциях (т. е. была связана с аморфными оксидами железа и органическим веществом соответственно). Несмотря на незначительные концентрации органических веществ, большая доля как ^{238}Pu , так и $^{239,240}\text{Pu}$ связана с окисляемой фракцией. Так, по методу Тессьера около 50% как ^{238}Pu , так и $^{239,240}\text{Pu}$ связано с окисляемой фракцией. При использовании метода Смита соответствующие значения составили 55% и 70%. До 10% ^{238}Pu и $^{239,240}\text{Pu}$ связано с восстанавливаемой фракцией, до 40% $^{239,240}\text{Pu}$ связано с остаточной фракцией. Различия во фракционировании ^{238}Pu и $^{239,240}\text{Pu}$ обусловлены различными источниками их поступления.

Таблица 12.1

Методы определения фракционирования радионуклидов

Фракция	Реагент	Температура, °С	Время, ч
<i>Метод Смита [12]</i>			
Обменная	0,4 М MgCl_2 , pH 4,5	комнатная	1
Карбонаты	0,5 М NH_4Ac , (HAc)	комнатная	2
Восстанавливаемая	0,1 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в 25% HAc, pH 2	70	6
Окисляемая	30% H_2O_2 в 0,02 М HNO_3	50	4
Сульфидная	4,0 М HNO_3	90	4
Остаток	Сплавление с KF/пиросульфатом или вскрытие HF	900–1000	
<i>Метод Тессьера [11]</i>			
Обменная	0,4 М MgCl_2 , pH 4,5	комнатная	1
Оксиды (Fe/Mn)	0,4 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в 25% HAc, pH 2 (HNO_3)	комнатная	5
Окисляемая	30% H_2O_2 в 0,02 М HNO_3	комнатная	5
Остаток	Сплавление с KF/пиросульфатом или вскрытие HF	900–1000	

12.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМЫ РАДИОНУКЛИДОВ

12.3.1. КОСВЕННЫЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ РАДИОНУКЛИДОВ

Среди радионуклидов, встречающихся в окружающей среде, актиниды обладают наибольшим разнообразием валентных форм (от III до VI). Среди осадительных методов, применяемых для разделения актинидов в различных степенях окисления, наиболее часто используется соосаждение с фторидами РЗЭ [16, 17]. Метод основан на малой растворимости ионов трех- и четырехвалентных актинидов в присутствии LaF_3 или NdF_3 и позволяет отделить «восстановленные» (трех- и четырехвалентные) формы от «окисленных» (пяти- и шестивалентных форм). Основным недостатком метода является возможность восстановления пятивалентных актинидов при избытке фторид-ионов. Кроме того, использование этого метода ограничено неудобством обращения с пробами большого объема и расходом значительных количеств осадителя.

С учетом относительно низких содержаний актинидов в окружающей среде (соответственно значительного объема пробы) сорбционные методы являются более удобными, чем экстракционные или осадительные. Использование силикагеля позволяет разделить шести- и пятивалентные формы актинидов [18, 19, 20]. При использовании 10 г/л силикагеля 90%-я сорбция Pu(VI) из морской воды достигается в течение часа. Карбонат кальция способен извлекать пятивалентные формы актинидов из природных вод [18, 20]. При его концентрации 50 г/л сорбция достигает 80–85% за 10 мин. Возможно также использование TiO_2 в смеси с BiPO_4 (извлекаются «восстановленные» формы актинидов) [21] или BaSO_4 [19].

Экстракционное поведение актинидов в различных степенях окисления изучено достаточно полно, однако использование жидкостной экстракции для определения форм актинидов ограничено из-за необходимости менять значение pH для извлечения тех или иных форм и неудобством обращения с пробами значительных объемов. Восстановительные свойства некоторых экстрагентов (например, НТТА) также должны приниматься во внимание. Теноилтрифторацетон селективно извлекает четырехвалентные актиниды при значениях $\text{pH} \sim 1$, тогда как трехвалентные актиниды экстрагируются при $\text{pH} > 3$. Пятивалентные формы практически не экстрагируются, тогда как шестивалентные формы плутония подвержены восстановлению [22–24]. НТТА был использован для проведения экспрессного отделения «восстановленного» плутония от «окисленного» в системе природная вода–плутоний–гуминовые кислоты [25]. Дибензоилметан (ДБМ) может быть использован для разделения актинидов при нейтральных значениях pH ($\text{p}K_a = 9,35$). Саито и Чоппин [26] разработали экстракционный метод разделения актинидов, находящихся в разных степенях окисления с использованием ДБМ (см. рис. 12.4). Этот метод был использован для установления основной валентной формы плутония в морской воде в истинно растворенной форме [27]. Использование трибутилфосфа-

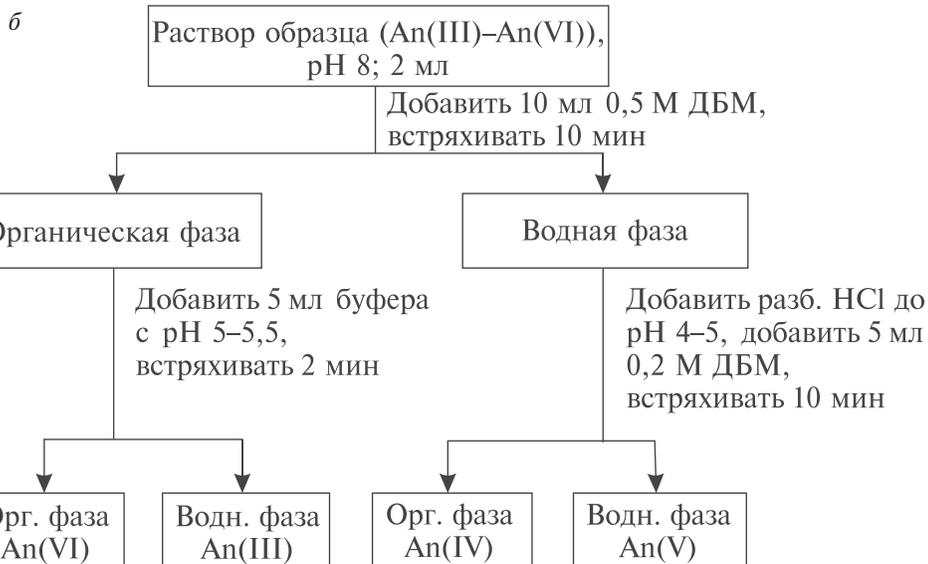
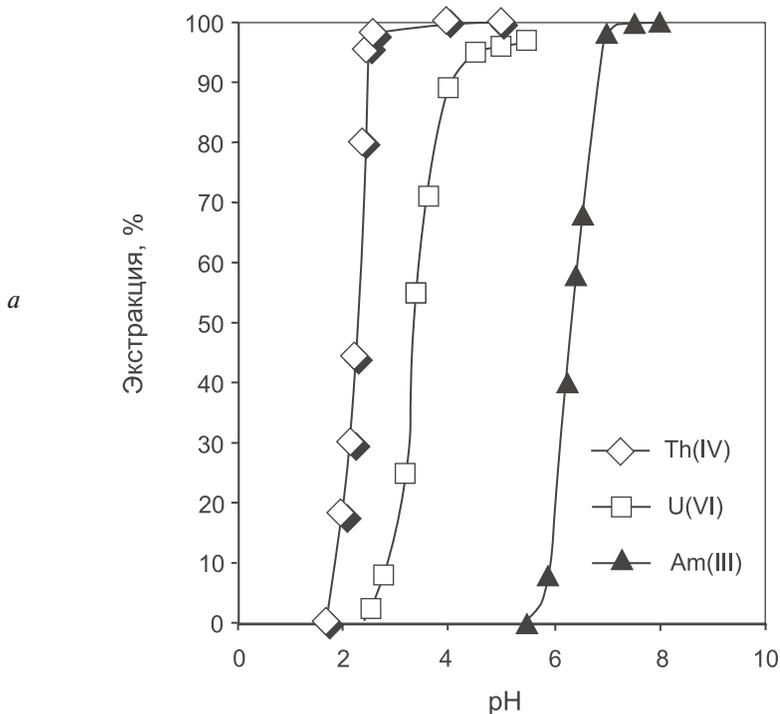


Рис. 12.4. Экстракция Th(IV), U(VI) и Am(III) раствором ДБМ в хлороформе (*a*) и схема выделения валентных форм актинидов и использованием ДБМ (*б*)

та и ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты ограничено необходимостью существенного изменения кислотности анализируемых растворов.

12.3.2. ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ РАДИОНУКЛИДОВ

Чувствительность прямых методов, включая основанные на использовании синхротронного излучения, не позволяет использовать их для анализа природных проб. Однако большинство этих методов обладает высокой информативностью (дают информацию о валентности, лигандном окружении иона) и с успехом применяются в модельных экспериментах.

Благодаря хорошему разделению полос поглощения ионов актинидов в различных степенях окисления, возможно определение их валентных состояний с использованием спектрофотометрии в УФ, видимой и ближней ИК областях. Однако этот метод применяется в большей степени для исследования кислых растворов. Из-за низкой чувствительности спектрофотометрии (не ниже 10^{-5} М) этот метод непригоден для определения радионуклидов в природных водах, однако может быть использован в модельных экспериментах, например для исследования комплексообразования Np(V) в природных водах в присутствии гуминовых кислот [25].

Методы лазерной спектрометрии, включая лазерную спектроскопию тепловых линз (ЛСТЛ), лазерную фотоакустическую спектроскопию (ЛФАС) и лазерную флуоресцентную спектроскопию с временным разрешением (ЛФСВР), позволяют проводить определения на уровне 10^{-6} – 10^{-8} М, что, однако, существенно выше природных концентраций большинства радионуклидов. Так, ЛФСВР используется для прямого определения физико-химических форм урана и кюрия [28, 29].

12.4. РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФОРМ РАДИОНУКЛИДОВ

Для определения физико-химических форм радионуклидов наибольшее распространение получили методы рентгеновской абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, а также рентгеноэлектронной спектроскопии. Эти методы фактически являются единственными спектральными методами исследования физико-химических форм радионуклидов на поверхности минералов и почв. Применение источников синхротронного излучения позволило существенно повысить чувствительность данных методов [30].

Рентгеновская абсорбционная спектрометрия основана на измерении коэффициента поглощения рентгеновского излучения (μ) от энергии фотонов. При увеличении энергии рентгеновских квантов наблюдается монотонное снижение коэффициента поглощения вплоть до резонансного поглощения, при котором он скачкообразно увеличивается. Зависимость коэффициента поглощения от энергии рентгеновских квантов вблизи края поглощения обладает тонкой структурой. Выделяют **околокраевую**, или ближнюю, тонкую структуру края полосы рентгеновского поглоще-

ния (область XANES, X-ray absorption near edge structure) и **дальнюю** тонкую структуру края полосы рентгеновского поглощения (область EXAFS, extended X-ray absorption fine structure). На рисунке 12.5 представлен спектр рентгеновского поглощения, где выделены указанные области.

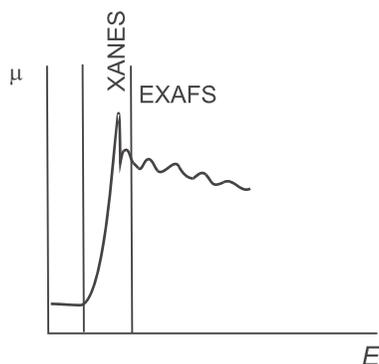


Рис. 12.5. Участок спектра рентгеновского поглощения (выделены области XANES и EXAFS)

Область XANES состоит из совокупности резонансных полос, соответствующих электронным переходам с основного уровня на вакантные вплоть до ионизации. Область EXAFS характеризуется рассеянием фотоэлектронов на атомах ближайшего окружения.

Методы XANES и EXAFS спектроскопии позволяют исследовать электронное строение вещества (определить валентность атома) и получить информацию о его локальном окружении (координационные числа, межатомные расстояния) соответственно. В таблице 12.2 приведены энергии края рентгеновского поглощения некоторых радионуклидов [31], определяемых методом EXAFS спектроскопии.

Таблица 12.2

Энергии края рентгеновского поглощения некоторых радионуклидов, используемых в EXAFS спектроскопии

Элемент	Энергия, эВ (край)	Элемент	Энергия, эВ (край)
Sr	16 105 (K)	Eu	8 052 (L_I)
Zr	17 998 (K)	Th	16 300 (L_{III})
Tc	21 004 (K)	Pa	16 733 (L_{III})
Cs	35 985 (K)	U	17 166 (L_{III})
Bi	13 419 (L_{III})	Np	17 606 (L_{III})
Po	13 814 (L_{III})	Pu	18 053 (L_{III})
Ra	15 444 (L_{III})	Am	18 504 (L_{III})

XANES и EXAFS спектроскопия была использована для изучения физико-химического состояния урана, сорбированного на поверхности гетита (α -FeOOH), лепидокрокита (γ -FeOOH) и мусковита ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \times 6SiO_2 \cdot H_2O$) [32]. Полученные спектры приведены на рис. 12.6.

Возможность определения степени окисления радионуклида по данным XANES спектроскопии основана на незначительном изменении энергии края рентгеновского поглощения от валентности радионуклида. В работе Конрадсона с соавторами [33] приведены значения энергий края рентгеновского поглощения и XANES спектры для ионов Pu(III), Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI) в водном растворе (рис. 12.7).

Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия основана на регистрации вторичного излучения, возникающего при поглощении первичного рентгеновского излучения. Рентгенофлуоресцентный спектр представляет собой набор характеристических линий, отвечающих электронным переходам с заполненных уровней на вакантные. Положения рентгеновских линий в спектре зависят от степени окисления и координационного окружения излучающего атома, что позволяет использовать этот метод наряду с методами рентгеновской абсорбции и фотоэлектронной спектроскопии для определения физико-химических форм на поверхности минералов и почв [34, 35]. На рисунке 12.8 приведены зависимости химических сдвигов *L*-линий урана от содержания кислорода в его оксидах.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) или электронная спектроскопия для химического анализа основана на регистрации электронов, выбиваемых из образца рентгеновским излучением. Метод РФЭС позволяет проводить количественный химический анализ поверхности. Положения линий в спектре соответствуют энергиям связи электронов, что несет информацию о строении валентной зоны и соответственно

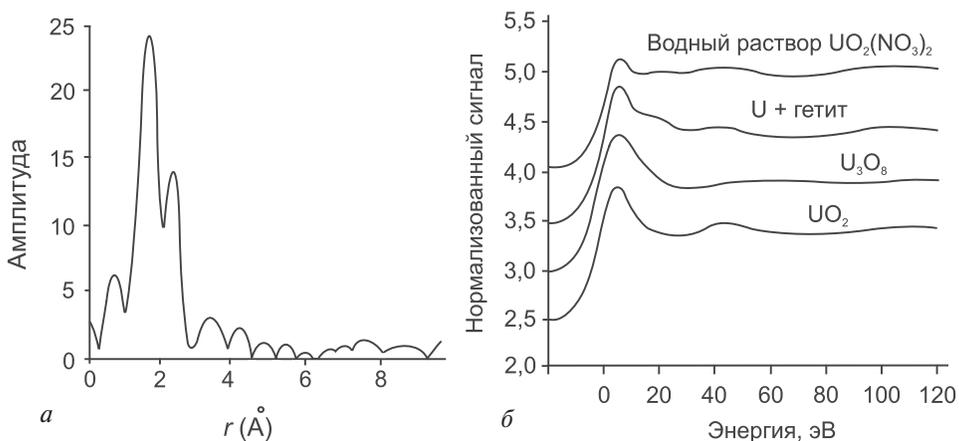


Рис. 12.6. Фурье-преобразованный EXAFS спектр урана на поверхности гетита (а) и XANES спектры соединений урана (б) [32]

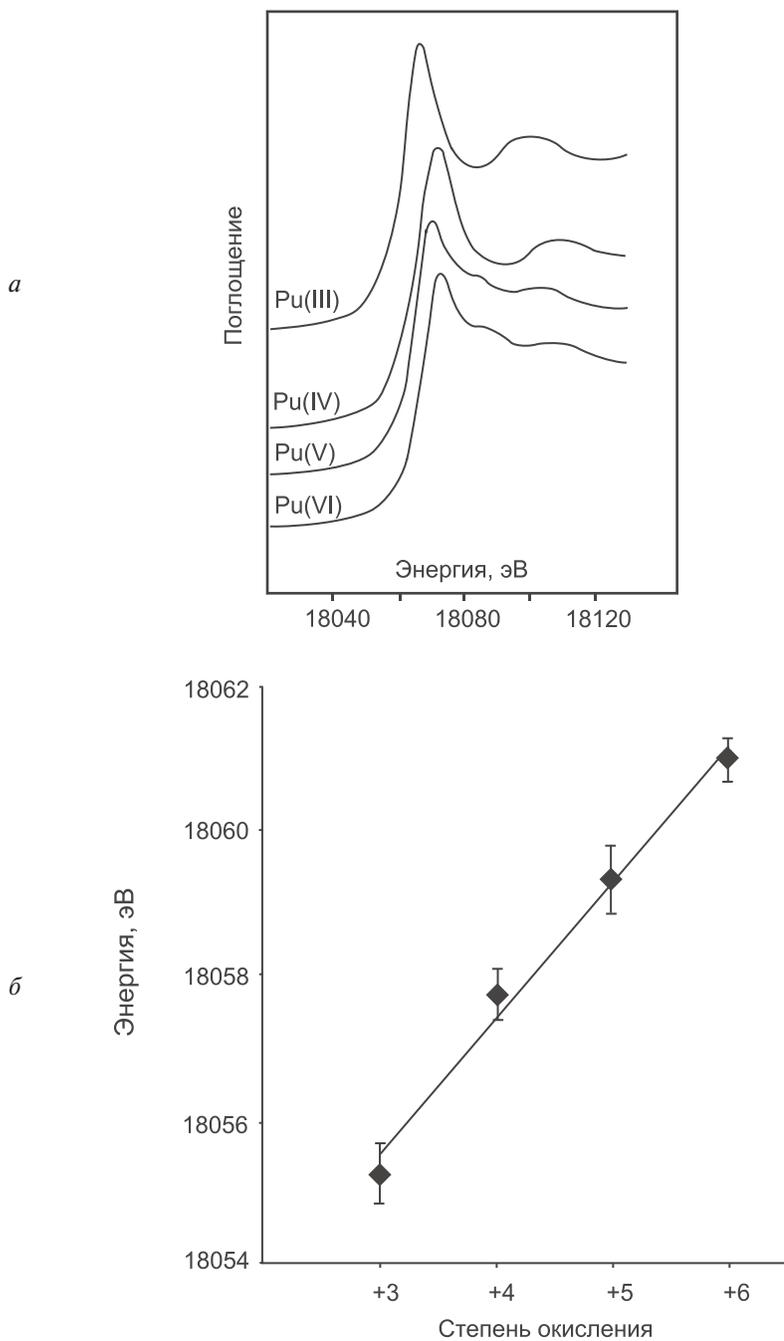


Рис. 12.7. XANES спектры плутония в различных степенях окисления (*a*) и зависимость энергии края рентгеновского поглощения от валентности плутония (*б*)

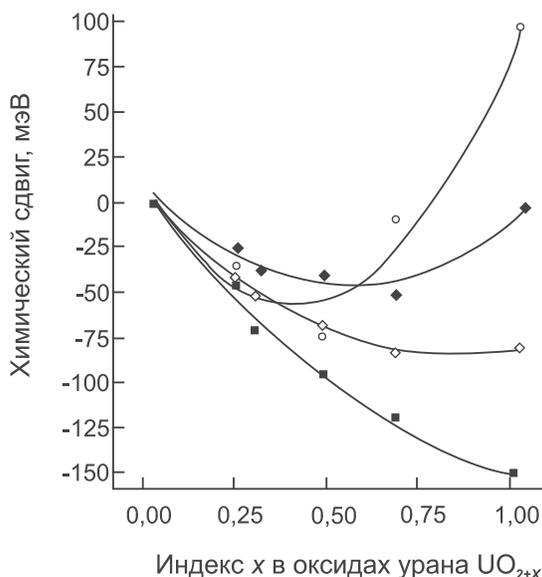


Рис. 12.8. Зависимость химического сдвига в рентгеновских L -линиях урана от индекса x в соединениях UO_{2+x} . (1 — $L_{\alpha 1}$, 2 — $L_{\beta 2}$, 3 — $L_{\gamma 1}$, 4 — $L_{\beta 1}$) [35]

химическом состоянии элементов [36]. Тетерин и Гагарин [37] исследовали в РФЭС спектрах многих соединений тонкую структуру, которая обусловлена образованием внутренних валентных молекулярных орбиталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Stumm W.* Chemistry of the solid — water interface. Wiley, New York, 1992.
2. *Kersting A. B., Efurud D. W., Finnegan D. L., Rokop D. J., Smith D. K., Thompson J. L.* Migration of plutonium in groundwater at the Nevada Test site. — *Nature*, 1999, v. 397, p. 56.
3. *Dai M. H., Buesseler K. O., Kelley J. M., Andrews J. E., Pike S., Wacker J. F.* Size-fractionated plutonium isotopes in a coastal environment. — *J. Environ. Radioact.*, 2001, v. 53, p. 9.
4. *Steinmann P., Billen T., Loizeau J.-L., Dominik J.* Beryllium-7 as a tracer to study mechanisms and rates of metal scavenging from lake surface waters. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, v. 63, p. 1621.
5. *Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.* Коллоидная химия. — М.: Изд-во МГУ, 1982.
6. *Hasselov M., Lyven B., Bengtsson H., Jansen R., Turner D. R., Beckett R.* Particle Size Distributions of Clay-rich Sediments and Pure Clay Minerals: A Comparison of Grain Size Analysis with Sedimentation Field-Flow Fractionation. — *Aquatic Geochem.*, 2001, v. 7, p. 155.
7. *Hasselov M., Lyven B., Haraldsson C., Sirinawin W.* Determination of Continuous Size and Trace Element Distribution of Colloidal Material in Natural Water by On-Line Coupling of Flow Field-Flow Fractionation with ICP-MS. — *Anal. Chem.*, 1999, v. 71, p. 3497.
8. *Hasselov M., Lyven B., Beckett R.* Sedimentation Field-Flow Fractionation Coupled Online to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry New Possibilities for Studies of Trace Metal Adsorption onto Natural Colloids. — *Environ. Sci. Technol.*, 1999, v. 33, p. 4528.
9. *Bundschuh T., Yun J.-I., Knopp R.* Determination of size, concentration and elemental composition of colloids with laser induced breakdown detection / spectroscopy (LIBD/S). — *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, v. 371, p. 1063.

10. *Thang N. M., Knopp R., Geckeis H., Kim J. I., Beck H. P.* Detection of nanocolloids with flow-field flow fractionation and laser-induced breakdown detection. — *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, p. 1.
11. *Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.* Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. — *Anal. Chem.*, 1979, v. 7, p. 51.
12. *Smith G. E.* Fractionation of actinide elements in sediments via an optimized protocol for sequential chemical extractions. Masters Thesis, Florida State University, 1998.
13. *Rapin F., Tessier A., Campbell P. G. C., Carignan R.* Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. — *Environ. Sci. Technol.*, 1986, v. 20, No. 8, p. 836.
14. *Schultz M. K., Burnett W. C., Inn K. G. W.* Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments. — *J. Environ. Radioact.*, 1998, v. 40, p. 155.
15. *Loyland S. M., LaMont S. P., Herbison S. E., Clark S. B.* Actinide partitioning to an acidic, sandy lake sediment. — *Radiochim. Acta*, 2000, v. 88, p. 793.
16. *Magnusson L. B., LaChapelle T. J.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, v. 70, p. 3534.
17. *Wallmann J. C.* First isolation of the transuranium elements. — *J. Chem. Educ.*, 1959, v. 36, p. 340.
18. *Kobashi A., Choppin G. R., Morse J. W.* Spectrophotometric studies of complexes of neptunium in solution. I. Complexes with the anions of oxalic, malonic, succinic and maleic acid. — *Radiochim. Acta*, 1988, v. 43, p. 211.
19. *Inoue Y., Tochiyama O. J.* — *Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, v. 39, p. 1443.
20. *Orlandini K. A., Penrose W. R., Nelson D. M.* A solvent extraction method for the colorimetric determination of nanomolar concentrations of silicic acid in seawater. — *Marine Chem.*, 1986, v. 18, p. 49.
21. *Bondiotti E. A., Trabalka J. R.* Evidence for plutonium(V) in an alkaline, freshwater pond. — *Radiochim. Radioanal. Lett.*, 1980, v. 42, p. 169.
22. *Foti S. C., Freiling E. C.* Determination of the oxidation states of tracer U, Np and Pu in aqueous media. — *Talanta*, 1964, v. 11, p. 385.
23. *Bertrand P. A., Choppin G. R.* Determination of the stability constants for NHL formation by a tracer method. — *Radiochim. Acta*, 1982, v. 31, p.135.
24. *Schramke J. A., Rai D., Fulton R. W., Choppin G. R.* Determination of aqueous plutonium oxidation states by solvent extraction. — *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1989, v. 130, p. 338.
25. *Artinger R., Marquardt C. M., Kim J. I., Seibert A., Trautmann N., Kratz J. V.* Humic colloid-borne Np migration: influence of the oxidation state. — *Radiochim. Acta.*, 2000, v. 88, p. 609.
26. *Чоппин Г. П., Бонд А. Х.* Определение форм существования актинидов в различных степенях окисления. — *Журн. аналит. химии*, 1996, т. 51, с. 1240.
27. *Choppin G. R.* — *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1991, v. 147, p. 109.
28. *Moulin C., Laszak I., Moulin V., Tondre C.* Time-resolved laser-induced fluorescence as a unique tool for low-level uranium speciation. — *Appl. Spectroscopy*, 1998, v. 52, p. 528.
29. *Wimmer H., Kim J. I., Klenze R.* A direct speciation of Cm(III) in natural aquatic systems by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). — *Radiochim. Acta.*, 1992, v. 58/59, p. 165.
30. *Зубавичус Я. В., Словохотов Ю. Л.* Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях. — *Успехи химии*, 2001, т. 70, с. 429.
31. *Nitsche H.* Synchrotron X-ray absorption spectroscopy: a new tool for actinide and lanthanide speciation in solids and solution. — *J. Alloys Compd.*, 1995, v. 223, p. 274.

32. *Moyes L., Parkman R., Charnock J., Vaughan D., Livens F., Hughes C., Braithwaite A.* Uranium uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, muscovite, and mackinawite: an X-ray absorption spectroscopy study. — *Environ. Sci. Technol.*, 2000, v. 34, p. 1062.
33. *Conradson S. D., Mahamid I. A., Clark D., Hess N. J., Hudson E. A., Neu M. P., Palmer P. D., Runde W. H., Tait C. D.* Oxidation state determination of plutonium aqua ions using X-ray absorption spectroscopy. — *Polyhedron*, 1998, v. 17, p. 599.
34. *Bogdanov R. V., Zaytsev Yu. M., Sergeev A. S.* The use of cerium valence state for evaluation of accessory minerals durability to radiation damage. — *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2002, v. 713, p. 469.
35. *Богданов Р. В., Батраков Ю. Ф., Пучкова Е. В., Сергеев А. С.* Программа «Natural analogues studies» и проблема идентификации химического состояния урана в природных веществах. — *Радиохимия*, 1999, т. 41, с. 385.
36. *Тетерин Ю. А., Баев А. С., Маширов Л. Г., Суглобов Д. Н.* Структура спектров РЭС монокристаллов $\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ и $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$. — *Докл. АН СССР*, 1984, т. 276, с. 154.
37. *Тетерин Ю. А., Гагарин С. Г.* Внутренние валентные молекулярные орбитали соединений и структура рентгеноэлектронных спектров. — *Успехи химии*, 1996, т. 65, с. 895.

13. АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Данная глава посвящена определению некоторых радионуклидов в природных объектах. Сначала рассматриваются природные радионуклиды (космогенные и некоторые члены естественных рядов), затем искусственные. Особое внимание уделяется радионуклидам, потенциально опасным для человека (цезий-137, стронций-90, актиниды, радий, радон), а также представляющим интерес в качестве трассеров для исследования окружающей среды (бериллий-7, углерод-14, фосфор-32, свинец-210, торий-234 и т. д.)

13.1. УГЛЕРОД-14

Углерод-14 образуется в верхних слоях атмосферы под действием космических лучей, в основном по реакции $^{14}\text{N}(p,n)^{14}\text{C}$. В 1946 г. Либби предложил метод, позволяющий определять возраст геологических и археологических объектов по соотношению изотопов углерода $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ (радиоуглеродный метод датирования, см. разд. 3.2.1). Удельная активность углерода, обусловленная космогенным ^{14}C , составляет примерно 13,5 актов распада в минуту на 1 г углерода. Радиоуглерод является низкоэнергетическим β -излучателем ($E_{\beta \text{ max}} = 156,5 \text{ кэВ}$), поэтому для определения его активности используют газовые пропорциональные счетчики внутреннего наполнения или жидкостно-сцинтилляционную аппаратуру. В каждом методе углерод, содержащийся в образце, необходимо перевести в подходящую химическую форму. При использовании пропорциональных счетчиков такими формами являются углекислый газ или метан. Жидкостно-сцинтилляционный метод имеет ряд существенных преимуществ при определении ^{14}C (см. разд. 11.5). При таком подходе, как правило, синтезируют бензол, затем в него добавляют сцинтиллирующие добавки и определяют радиоактивность. Схема синтеза бензола включает получение карбида лития и ацетилена. Заключительной стадией является тримеризация ацетилена с применением катализатора V_2O_5 . Основной недостаток указанных методов — относительно высокая минимально определяемая активность, ограниченная фоном и стабильностью работы радиометрической аппаратуры. Результаты определения возраста могут быть искажены за счет загрязнения пробы современным углеродом.

В 1977 г. было впервые выполнено определение ^{14}C методом ускорительной масс-спектрометрии. В настоящее время этот метод становится основным в мировой практике [1, 2]. Он обладает существенно большей точностью по сравнению с радиометрическими и позволяет определять возраст в пределах 55 000 лет. Кроме того масс-спектрометрические установки могут работать в автоматическом режиме и обладают существенно большей производительностью (до 15 000 образцов в год). Для анализа методом УМС требуется всего лишь 20 мкг углерода, тогда как для радиометрических методов необходимы количества анализируемого вещества от десятых долей грамма и более. Минимальное детектируемое методом УМС содержание ^{14}C составляет $2 \cdot 10^4$ атомов на пробу, что соответствует изотопному соотношению $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} \approx 8 \cdot 10^{-16}$.

13.2. БЕРИЛЛИЙ-7

Бериллий-7 образуется в атмосфере под действием космических лучей. Этот радионуклид является важнейшим трассером, позволяющим исследовать многие процессы, протекающие в окружающей среде. Бериллий-7 определяют методом гамма-спектрометрии по линии 477,6 кэВ. Определение бериллия-7 в атмосферных выпадениях не представляет сложности, для анализа достаточно упарить пробу объемом в несколько литров. При анализе морской воды необходимо более сложное предварительное концентрирование. Так, Силкер [3] использовал сорбент на основе оксида алюминия. Эффективность сорбции составила 70% при скорости потока 35 л/мин. В таблице 13.1 приведены примеры, иллюстрирующие типичное содержание бериллия-7 в некоторых объектах окружающей среды.

На рис. 13.1. приведен гамма-спектр пробы снега, отобранного в начале апреля 2002 г. в губе Чупа в Белом море. Концентрирование бериллия-7 проводилось путем упаривания пробы досуха, объем пробы 15 л.

Таблица 13.1

Содержание ^7Be в некоторых объектах окружающей среды

Объект	Объем пробы	Метод концентрирования	Содержание ^7Be	Источник
Атмосферные аэрозоли, Египет	1800 м ³ воздуха	Прокачивание через фильтр	1,1–3,0 мБк/м ³	[4]
Морская вода, Атлантика	2–4 м ³	Сорбция на Al_2O_3	13,7 Бк/м ³	[3]
Снег, Белое море	12–15 л талого снега	Упаривание	2,8–2,9 Бк/л	Данные авторов
Дождевая вода, Швейцария		Соосаждение с $\text{Fe}(\text{OH})_3$	0,9–9 Бк/л	[5]

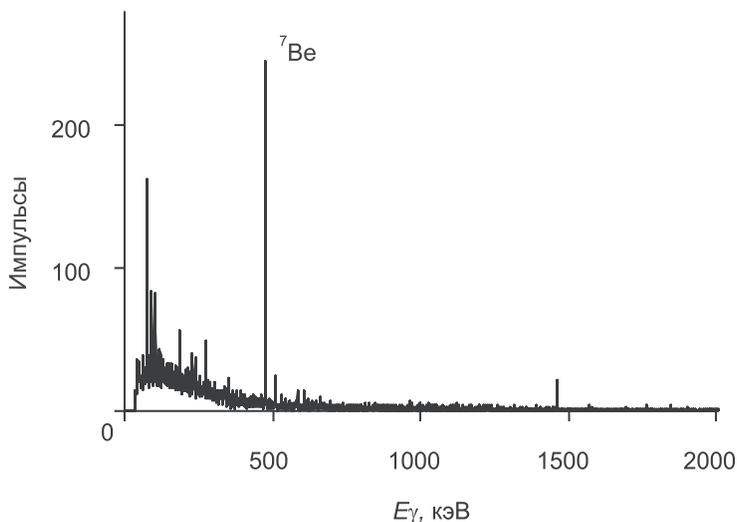


Рис. 13.1. Гамма-спектр пробы снега, отобранной 7.04.2002 в Губе Чупа, Белое море (время измерения — 100 мин)

13.3. ФОСФОР-32 и ФОСФОР-33

Первая работа по определению фосфора-32 в морской воде была выполнена Меркушовым, Сапожниковым и Несмеяновым в 1980 г. [6]. Фосфор-32 определяли в пробах воды объемом 50–100 л с использованием ортофосфата в качестве носителя. Фосфор осаждали в виде фосфата магния–аммония, затем переосаждали дважды — в виде фосфомолибдата аммония и фосфата магния–аммония. Выход определяли по стабильному носителю, который добавлялся в количестве на два порядка превышающем возможное содержание в морской воде. Измерение β -активности фосфора-32 проводили на установке УМФ-1500 с центральным газоразрядным детектором СТС-5 с активной защитой, включающей счетчики СТС-6. Фон установки составлял 0,8 имп./мин, эффективность регистрации — 18%. Излучение фосфора-33 при этом практически не регистрировалось, так как испускаемые им β -частицы относительно низкой энергии (249 кэВ) поглощались стенками счетчика. Радиохимическую чистоту радионуклида определяли по кривым распада. Недостаток подобного подхода — зависимость эффективности регистрации от толщины препарата.

Бенитес-Нельсон и Бюсселер [7] разработали методику определения космогенных изотопов ^{32}P и ^{33}P в дождевой и морской воде с использованием ЖС измерения радиоактивности. Для предварительного концентрирования авторы применяли сорбент собственной разработки на основе гидроксида железа. Радиохимическую очистку проводили осаждением фосфора в виде фосфомолибдата аммония и фосфата магния–аммония, а также анионообменной хроматографией. Основное преимущество ЖС

спектрометрии — высокая эффективность регистрации β -частиц (>50% для низкоэнергетического ^{33}P). Метод позволяет определять оба изотопа из суммарного спектра разделением энергетической шкалы на два окна: 10–90 кэВ для ^{33}P и 90–1700 кэВ для ^{32}P .

13.4. РАДИЙ

В природе встречаются изотопы радия с массовыми числами 226 ($T_{1/2} = 1620$ лет), 228 ($T_{1/2} = 5,75$ лет), 224 ($T_{1/2} = 3,6$ сут), 223 ($T_{1/2} = 11,4$ сут). Все эти изотопы представляют интерес как трассеры для изучения процессов, протекающих в гидросфере. Кроме того, долгоживущие изотопы радия потенциально опасны для организма, поскольку способны накапливаться в костях. Содержание радия-226 в природных водах может быть значительным. Так, в грунтовых водах в Швеции активность ^{226}Ra достигает 2,5 Бк/л [8].

Радий-226, -224 и -223 можно определять регистрируя α -частицы, радий-228 является низкоэнергетическим β -излучателем, обычно его определяют, регистрируя β -частицы дочернего актиния-228 ($T_{1/2} = 6,14$ ч).

13.4.1. РАДИЙ-226

Радий-226 определяют, регистрируя α -частицы или γ -кванты ($E = 186$ кэВ (3,3%)). Возможно также косвенное определение по радону или короткоживущим продуктам его распада. В природных водах радий-226 часто определяют по радону, экстрагируя последний жидкими сцинтилляторами на основе неполярных растворителей. Применение жидкостно-сцинтилляционных установок, оснащенных схемой α, β -дискриминации, позволяет понизить минимальную детектируемую активность. Возможно предварительное концентрирование радия методом ионообменной хроматографии или соосаждением с сульфатом бария. Осадок можно растворить в ЭДТА и раствор смешать с жидким сцинтиллятором. Использовали также экстрагирующий жидкий сцинтиллятор, содержащий дициклогексано-21-краун-7 [9]. Описаны методы, основанные на вытеснении радона путем продувания воздуха через пробу воды. Затем радон определяли, регистрируя α -частицы с помощью ионизационной камеры внутреннего наполнения [8]. Предел обнаружения составил 45 мБк/л при 8-часовом измерении.

Аль-Масри и Блэкберн [10] предложили метод, позволяющий определять одновременно два изотопа (^{226}Ra и ^{228}Ra) по черенковскому излучению. Радий концентрировали и отделяли от свинца двукратным переосаждением с сульфатом бария. Химический выход определяли гравиметрически. Осадок растворяли в ЭДТА и измеряли скорость счета черенковского излучения I_1 через 25 суток после осаждения. Эта скорость счета обусловлена равновесной активностью ^{228}Ac , ^{214}Pb и ^{214}Bi . Затем проводили переосаждение сульфата бария—радия (при этом отделяются накопившиеся дочерние продукты) и повторное измерение скорости счета черенковского

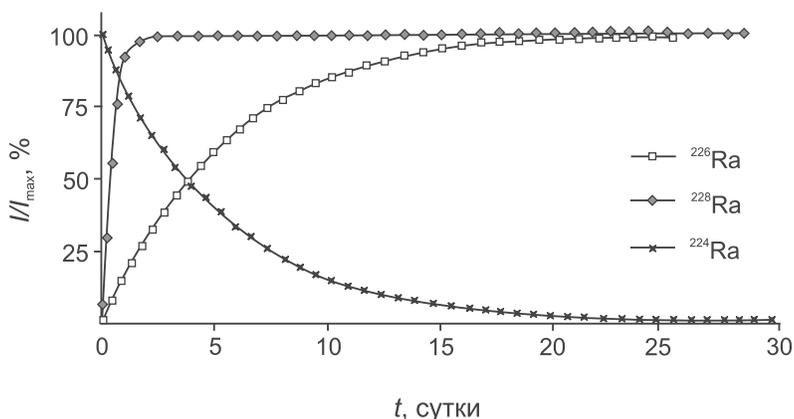


Рис. 13.2. Относительная скорость счета изотопов радия (регистрируется черенковское излучение продуктов распада)

излучения I_2 через 2 суток после осаждения. В этом случае активность ^{228}Ac успевает достичь равновесного значения, тогда как доля ^{214}Bi и ^{214}Pb составляет лишь около 30% от максимальной (рис. 13.2). По разности $I_1 - I_2$ можно определить радиоактивность обоих изотопов радия. Радий-224 не мешает определению, так как успевает распасться до первого измерения. Эффективность регистрации можно определить, измеряя скорость счета стандартных растворов ^{226}Ra и ^{228}Ra .

Радий-226 можно определять гамма-спектрометрически по линиям ^{226}Ra (186 кэВ), ^{214}Pb (351,9 кэВ) или ^{214}Bi (609,3 кэВ). Метод обладает меньшей чувствительностью и обычно применяется для проб почв, горных пород, донных отложений. При определении радия по дочерним продуктам пробу следует выдержать в герметичном контейнере около двух недель для установления равновесия между радием и продуктами распада радона. Содержание радия в природных водах может быть сравнительно небольшим, поэтому для гамма-спектрометрического определения требуется предварительное концентрирование из 10 л, например соосаждением с диоксидом марганца [8].

13.4.2. РАДИЙ-228

Радий-228 определяют гамма-спектрометрически, регистрируя γ -кванты дочернего ^{228}Ac ($E = 911,1; 969,1$ кэВ). Более чувствительные методы основаны на регистрации β -частиц ^{228}Ac , который отделяют от материнского радионуклида с помощью экстракции или экстракционной хроматографии.

Барнеттом с соавторами [11] предложен метод определения радия-228, основанный на экстракционно-хроматографическом разделении радия и актиния с помощью Д2ЭГФК или раствора СМРО в ТБФ. Радий концентрировали из проб объемом 1–2 л соосаждением с сульфатом бария (30 мг Ва), используя в качестве метки ^{133}Ba ; затем осадок переводили

в карбонат и растворяли в азотной кислоте. Препарат выдерживали не менее 30 ч для накопления ^{228}Ac . Колонку, заполненную экстракционно-хроматографическим сорбентом на основе СМО (TRU Spec), промывали азотной кислотой, затем пропускали раствор пробы, после снова промывали 0,5 М азотной кислотой для удаления бария, свинца, стронция и других мешающих элементов. Актиний смывали 3 М соляной кислотой, при этом висмут, иттрий и торий оставались на колонке. Возможно применение сорбента на основе Д2ЭГФК (Ln Spec). Препарат для измерения активности готовили упариванием раствора или соосаждением с трифторидом церия. Радиоактивность актиния-228 мерили в течение 30 мин на низкофоновом β -счетчике с фоном 1,0 имп./мин. Химический выход составил 80% (по барию), предел детектирования — около 0,07 Бк при объеме пробы 2 л. Особое внимание следует уделять очистке от свинца-212, поскольку он имеет период полураспада 10,64 ч, близкий к периоду полураспада актиния. При γ -спектрометрическом определении ^{228}Ac по линии 911 кэВ предел детектирования составил те же 0,07 Бк при 6-часовой экспозиции. Сообщалось об определении радия-228 и радия-226 в 5-литровых пробах морской воды, отобранных в Бенгальском заливе [12]. Пробы упаривали до 10% объема, затем выдерживали 25 суток для установления равновесия и регистрировали γ -кванты с помощью полупроводникового детектора в течение 14–22 ч. Активность ^{228}Ra менялась в пределах 3,0–7,6 мБк/л, относительное стандартное отклонение составляло ~50%. Активность ^{226}Ra колебалась в пределах от 5,4±2,4 до 29,0 ± 8,3 мБк/л.

13.5. РАДОН И КОРОТКОЖИВУЩИЕ ПРОДУКТЫ ЕГО РАСПАДА

Определение радона в окружающей среде имеет первостепенное значение, поскольку именно этот радионуклид обеспечивает более половины всей дозовой нагрузки на организм человека. Как правило, радон определяют косвенно, по короткоживущим продуктам его распада. В атмосфере КППР быстро захватываются аэрозольными частицами, поэтому для определения радона воздух пропускают через фильтр. Активность КППР определяют методами γ -спектрометрии, α -спектрометрии или жидкостно-сцинтилляционного счета. В качестве примера можно привести методику, позволяющую одновременно определять ^{218}Po , ^{214}Pb и ^{214}Bi в воздухе [13]. Воздух пропускают со скоростью 10–20 л/мин через мембранный (размер пор <0,8 мкм) или стеклянный фильтр в течение 5 мин, затем измеряют общую α -активность препарата. Для расчета активности отдельных компонентов используют количество импульсов N , зарегистрированных в интервалах 2–5 мин, 6–20 мин и 21–30 мин:

$$A(^{218}\text{Po}) = \frac{6,247N_{2-5} - 3,028N_{6-20} + 2,857N_{21-30}}{\varepsilon Q}$$

$$A(^{214}\text{Pb}) = \frac{0,056N_{2-5} - 0,776N_{6-20} + 1,836N_{21-30}}{\varepsilon Q}$$

$$A(^{214}\text{Bi}) = \frac{-0,832 N_{2-5} + 1,224 N_{6-20} - 1,389 N_{21-30}}{\varepsilon Q}$$

где ε — эффективность детектора, выраженная в долях единицы, Q — скорость потока воздуха (л/мин).

Аналогичный подход применен Эль-Хуссейном с соавторами [4]. Для определения КППР аэрозоли улавливали в течение 30 мин на мембранных фильтрах диаметром 25 мм с размером пор 1,2 мкм. Скорость прокачивания составляла 2 м³/час. Альфа-активность определяли поверхностно-барьерным детектором площадью 300 мм² с эффективностью 17%. Расстояние между фильтром и детектором составляло 6 мм. Альфа-частицы регистрировали по ходу отбора и через полчаса после завершения прокачивания воздуха. Разрешение спектрометра составляло 300 кэВ, что было достаточно для разделения пиков ²¹⁸Po (6,0 МэВ) и ²¹⁴Po (7,8 МэВ). Первый спектр имел оба пика, а во втором спектре наблюдался только ²¹⁴Po.

Радон в природных водах можно определять ЖС методом, при этом радон экстрагируется с помощью жидких сцинтилляторов на основе неполярных растворителей.

13.6. СВИНЕЦ-210 И ПРОДУКТЫ ЕГО РАСПАДА

Свинец-210 представляет собой радионуклид уранового ряда, широко применяемый для датирования морских и озерных донных осадков, ледников, определения скоростей современного осадконакопления в прибрежных и шельфовых зонах.

Свинец-210 определяют неdestructивным гамма-спектрометрическим методом, регистрируя γ -кванты с энергией 46,5 кэВ, или косвенно — по дочерним радионуклидам ²¹⁰Pb и ²¹⁰Po. Определение по ²¹⁰Pb предпочтительнее, нежели по полонию, поскольку радиоактивное равновесие между ²¹⁰Pb и ²¹⁰Pb достигается быстрее. Для установления равновесия между ²¹⁰Pb и ²¹⁰Po в поверхностных слоях донных осадков необходимо ждать более года после отбора пробы.

Висмут-210, продукт распада ²¹⁰Pb, является высокоэнергетическим β -излучателем, для регистрации β -частиц которого применяют газовые пропорциональные счетчики и жидкостно-сцинтилляционную аппаратуру. Идентификацию ²¹⁰Pb проводят по периоду полураспада (5 сут). Таким образом, анализ должен включать химическое разделение свинца и висмута. Возможны два подхода: отделение висмута от свинца и определение радиоактивности ²¹⁰Pb по кривой распада либо отделение свинца от висмута и измерение ²¹⁰Pb в препарате по мере накопления [14]. Химический выход часто определяют по стабильному свинцу или висмуту, в качестве радиоактивных меток выхода можно использовать ²⁰⁷Pb, ²¹²Pb и ²¹²Pb [15]. Для разделения свинца и висмута используют осаждение висмута на никелевом диске, экстракционные, осадительные методы, ионообменную и экстракционную хроматографию. В работе Черча с соавторами [16] прове-

дено сопоставление методик определения ^{210}Pb по распаду и по накоплению ^{210}Bi , а также по ^{210}Po . Результаты, полученные различными путями, хорошо согласуются между собой.

Полоний-210 определяют методом полупроводниковой α -спектрометрии после самопроизвольного осаждения на серебряном диске [17, 18]. Осаждение ведут из кислой среды (например, 0,1 н HCl), добавляя комплексообразователи и восстановители (гидроксиламин, цитрат, аскорбиновая кислота) для связывания мешающих катионов (в частности, железа(III)). При этом необходимо использовать метку химического выхода — ^{208}Po или ^{209}Po . В тех случаях, когда требуется определить и ^{210}Pb , и ^{210}Po , осаждение последнего проводят дважды, с интервалом в несколько месяцев. По радиоактивности накопившегося за это время полония определяют материнский ^{210}Pb . Многие годы такой подход к определению ^{210}Pb был преобладающим, однако с развитием гамма-спектрометрической техники и с появлением доступных планарных германиевых детекторов и детекторов типа «кристалл с колодцем» наибольшее распространение получило недеструктивное гамма-спектрометрическое определение ^{210}Pb . Основная проблема этого метода — учет самоослабления, поскольку для низкоэнергетических γ -квантов коэффициент самоослабления сильно зависит от химического состава пробы. Для решения этой задачи применяют стандартные материалы, близкие по химическому составу к анализируемой пробе, внешнюю стандартизацию, метод Монте-Карло. На рис. 13.3 показан γ -спектр пробы донного осадка, полученный с помощью тонкого полупроводникового детектора (данные получены авторами).

13.7. ТОРИЙ-234

Определение ^{234}Th в морской воде и взвешенном веществе дает уникальную информацию о вертикальном переносе взвеси. Измерение радиоактивности ^{234}Th проводят, как правило, регистрируя высокоэнергетические β -частицы дочернего $^{234\text{m}}\text{Pa}$ с помощью пропорциональных счетчиков или жидкостно-сцинтилляционных спектрометров. Такой подход трудоемок, предусматривает соосаждение урана и тория из больших объемов воды (20–100 л) с гидроксидом железа(III), анионообменное разделение урана и тория, электролитическое приготовление препарата для измерений. В качестве метки химического выхода применяют α -излучающий ^{230}Th , поэтому необходимо регистрировать β -частицы $^{234\text{m}}\text{Pa}$ и α -частицы ^{230}Th для определения химического выхода. Такой метод применен, в частности, Купцовым при анализе проб воды и взвеси из Карского моря [19]. При этом отдельно анализировали нефилтрованную воду (80 л) и взвешенное вещество (из 40 л). Выделение тория из морской воды выполняли соосаждением с гидроксидом железа. Для отделения тория от железа и урана применяли анионообменную хроматографию. Затем торий осаждали электролизом в течение 1 ч при силе тока 5 А на никелевый диск. Для определения тория во взвешенном веществе 40 л

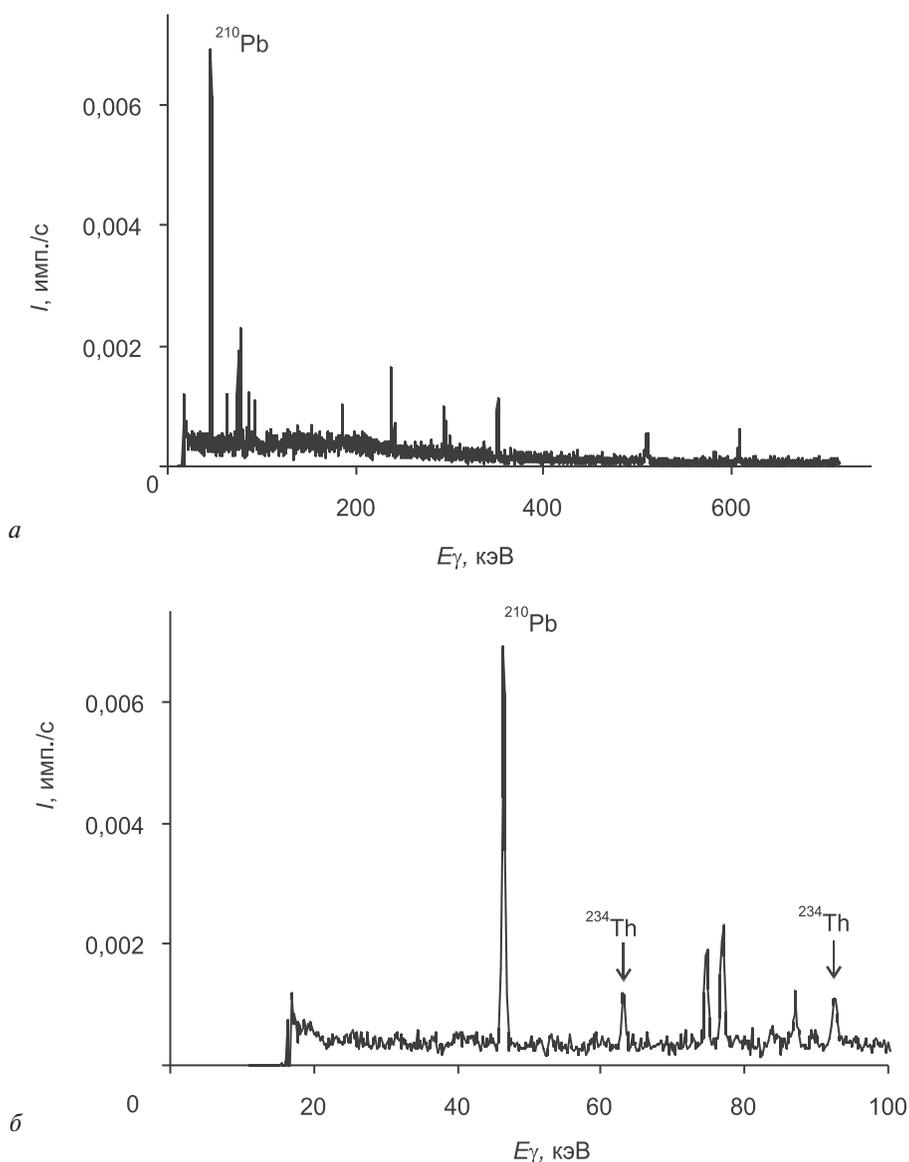


Рис. 13.3. Гамма-спектр пробы донного осадка, отобранной в Калифорнийском заливе ($24^\circ 20,3'$ с. ш., $110^\circ 30,8'$ з. д., глубина моря 80 м, слой 1–2 см). Время измерения 15 ч

морской воды пропускали через ядерный фильтр. Затем фильтр обрабатывали горячей соляной кислотой и получившуюся вытяжку анализировали таким же образом. Радиоактивность ^{234}Th определяли с помощью сцинтилляционного детектора с тонким пластмассовым сцинтиллятором. Для снижения фона использовали 8-сантиметровую защиту из чугуна. В каче-

стве активной защиты применяли сцинтилляционный детектор с кристаллом NaI(Tl) типа «кристалл с колодез». Фон установки составлял 2–3 имп./мин, эффективность регистрации 50–70%. Калибровку аппаратуры проводили по препаратам урана, в которых ^{238}U и ^{234}Th находятся в состоянии векового равновесия. Применение жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии с α,β -дискриминацией позволяет существенно облегчить анализ, поскольку в этом случае упрощается приготовление препарата для измерений. Определение метки химического выхода ^{230}Th также выполняли жидкостно-сцинтилляционным методом [20].

Альтернативным подходом является гамма-спектрометрия, однако энергия γ -квантов, испускаемых ^{234}Th , невелика (63,3 кэВ), а вероятность их испускания составляет всего лишь 4%. Поэтому для гамма-спектрометрического определения ^{234}Th требуются существенно бóльшие объемы проб (300–600 л).

Усовершенствованная методика определения ^{234}Th в морской воде основана на прокачивании больших объемов воды через сорбент, представляющий собой акриловые волокна, импрегнированные диоксидом марганца. Первоначально такой подход применяли при определении ^{230}Th и ^{228}Th , а ^{234}Th использовали в качестве метки выхода. Ливингстон и Кохран [21] предложили вариант метода определения ^{234}Th с помощью двух картриджей, заполненных сорбентом. Предполагая, что сорбционная способность обоих картриджей одинакова, можно рассчитать степень извлечения и корректно определить радиоактивность ^{234}Th методом гамма-спектрометрии. Уран на диоксиде марганца практически не сорбируется. Такой подход имеет ряд серьезных недостатков:

- значительный объем пробы требует длительного пробоотбора,
- нужны дорогостоящие погружаемые системы для фильтрования больших объемов морской воды,
- расчет активности основывается на предположении, что два картриджа одинаково эффективны.

Предложена методика определения ^{234}Th , основанная на его соосаждении с диоксидом марганца из 20 л морской воды [22]. Метку для определения химического выхода не использовали, поэтому такая методика должна обеспечивать высокий стабильный выход, полноту разделения урана и тория, минимизацию или определение вклада других β -излучателей в общую радиоактивность. В отличие от соосаждения с гидроксидом железа, этот метод обеспечивает отделение тория от урана, поэтому дополнительная химическая стадия не требуется. Уран не осаждается, поскольку в щелочной среде связан в прочный карбонатный комплекс. Бюсселер с коллегами [23] воспроизвели и сопоставили основные существующие методики. После усовершенствования осадительной методики для определения радиоактивности ^{234}Th оказалось достаточно 2 л океанической воды. Для измерения β -радиоактивности применяли проточный пропорциональный счетчик на пять образцов. Использованием пассивной

Таблица 13.2

Сравнение некоторых методик определения тория-234 в объектах морской среды

Объект	Объем пробы, л	Метод концентрирования и разделения	Метка	Детектор	Фон, имп./мин	Эффективность регистрации, %	Длительность измерения, ч	Источник
Морская вода Взвесь	80 40	Соосаждение с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ИХ ^{а)} , электролиз	^{230}Th	β ^{б)}	2–3	50–70	24	[19]
Морская вода Взвесь	80 45–80	Соосаждение с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ИХ	^{230}Th ^{236}U	β	<0,2			[24]
Морская вода	20	Соосаждение с MnO_2	нет	β ^{в)}	1,05	40	2–6	[23]
Морская вода	5–7	Соосаждение с MnO_2	нет	β ^{в)}	1,42	40	8–12	[23]
Морская вода	2	Соосаждение с MnO_2	нет	β ^{в)}	0,40	40	12–24	[23]
Морская вода	20	Соосаждение с $\text{Fe}(\text{OH})_3$	нет	β ^{в)}	0,23	40	4–12	[23]
Морская вода	20	Соосаждение с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ИХ, электролиз	^{230}Th	β ^{в)}	0,20	40	2–6	[23]
Морская вода	550	Сорбция на MnO_2 картридж	нет	γ ^{г)}	0,02	5–6	12–24	[23]
Морская взвесь	20	Прямой β -счет	нет	β ^{в)}	0,48	40	12–24	[23]
Морская взвесь	20	Соосаждение с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ИХ, электролиз	^{230}Th	β ^{в)}	0,20	40	12–24	[23]

а) Ионообменная хроматография; б) β -счет, пластиковый сцинтиллятор; в) β -счет, пропорциональный счетчик; г) гамма-спектрометрия, планарный детектор, 2000 мм².

(8 см свинца) и активной защиты фон прибора был снижен до 0,15–0,23 имп./мин, эффективность при этом составляла около 40%. Счетчик способен работать в экспедиционных условиях. Гамма-спектрометрию проводили на установке, оснащенной тонким детектором с активной поверхностью 2000 мм² (LEGe, Canberra), окруженным свинцовой защитой толщиной 8 см. Эффективность регистрации γ -квантов ²³⁴Th составляла 5–6%, фон < 0,02 имп./мин. Детектор использовали и в лабораторных, и в экспедиционных условиях.

Сопоставление некоторых методик определения тория-234 в объектах морской среды приведено в табл. 13.2.

13.8. ЦЕЗИЙ-137 И ЦЕЗИЙ-134

Цезий-137 ($T_{1/2} = 30$ лет) — один из радионуклидов, имеющих наибольшее радиологическое значение, поскольку образуется с большим выходом при делении тяжелых ядер и имеет достаточно большой период полураспада. Атмосферные испытания ядерного оружия начала 1960-х гг. привели к тому, что цезий-137 встречается повсеместно в почвах, в донных отложениях рек, озер и морей, в атмосферных выпадениях. В северном полушарии существенный вклад в загрязнение цезием-137 внесла авария на ЧАЭС. Цезий-134 ($T_{1/2} = 2,06$ года) может поступать в окружающую среду в результате аварий на предприятиях ЯТЦ или с радиоактивными отходами. К настоящему времени ¹³⁴Cs чернобыльского происхождения распался практически полностью.

В почвах и донных осадках ¹³⁷Cs определяют без предварительного концентрирования гамма-спектрометрически по линии дочернего ^{137m}Ba 661,6 кэВ. В природных водах содержание ¹³⁷Cs, как правило, относительно невелико и может составлять единицы Бк в кубическом метре, поэтому определение его невозможно без предварительного концентрирования. Наиболее распространенный метод концентрирования цезия-137 из природных вод — сорбция материалами на основе смешанных ферроцианидов калия и переходных металлов (Fe, Cu, Ti, Zr и др.) [25]. Для определения степени сорбции используют два последовательно установленных сорбирующих картриджа. После пропускания необходимого объема воды (как правило, десятки или сотни литров) сорбент высушивают и измеряют его радиоактивность. Сорбенты на органической основе при необходимости озоляют для уменьшения объема, что позволяет увеличить эффективность регистрации γ -квантов и добиться воспроизводимой геометрии измерений.

Цезий-134 определяют γ -спектрометрически по линиям 604,6 кэВ и 795,9 кэВ. При γ -спектрометрической идентификации цезия-134 следует учесть расположенные поблизости в спектре линии естественных радионуклидов 609,3 кэВ (²¹⁴Pb) и 795,1 кэВ (²²⁸Ac). Линии 604,6 кэВ (¹³⁴Cs) и 609,3 кэВ (²¹⁴Pb), как правило, разрешаются на спектрометрах с полупроводниковыми детекторами, использовать сцинтилляционные детекторы для определения низких активностей ¹³⁴Cs невозможно.

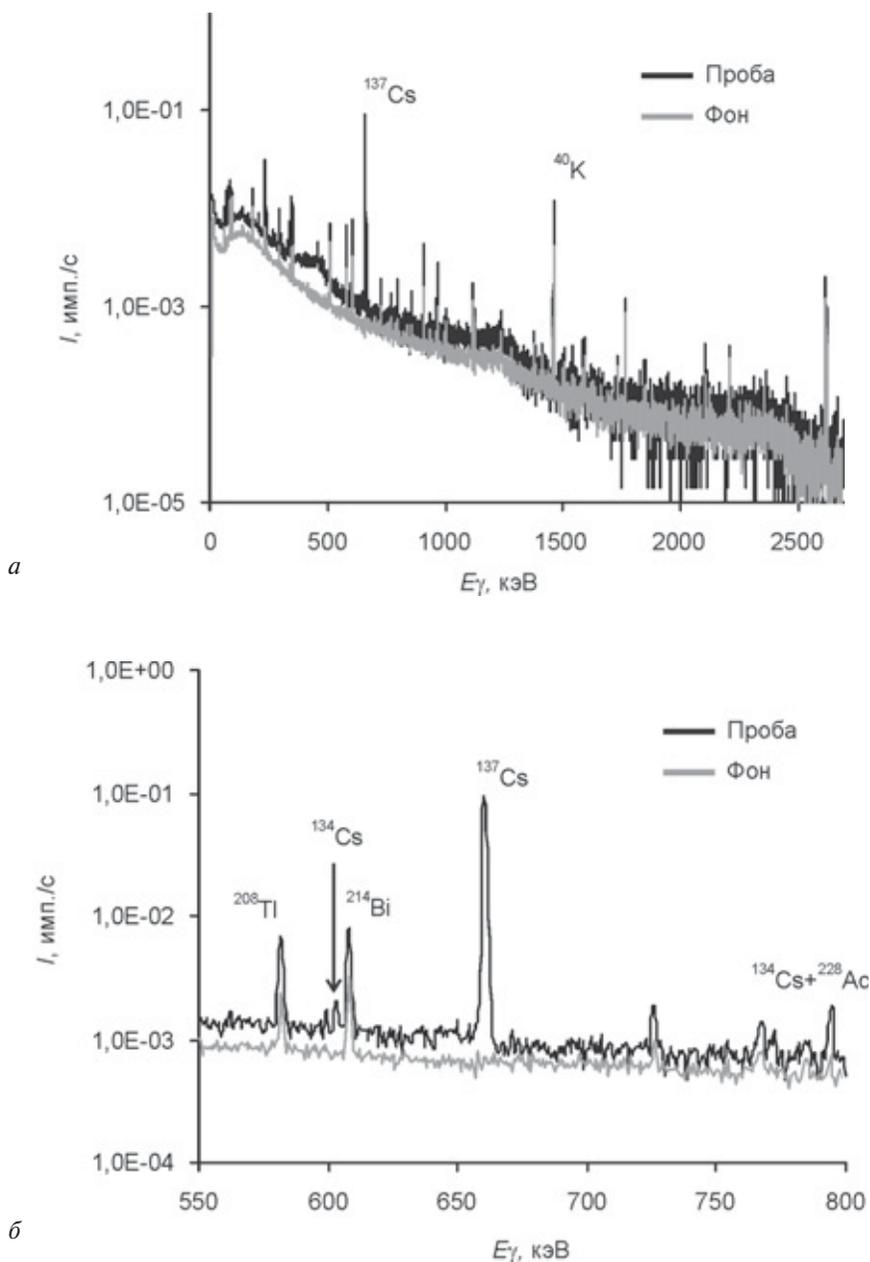


Рис. 13.4. Гамма-спектр пробы донного осадка. Днепровско-Бугский лиман, $46^\circ 31,6' \text{ ш. } 32^\circ 7,2' \text{ в. д.}$, глубина 6 м, горизонт 28–30 см, дата отбора — август 1994 г., дата измерения — декабрь 1998 г., время измерения — 20 ч, $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs} = 569$; серым цветом показан спектр фона: *а* — весь спектр, *б* — выделенный фрагмент с линиями ^{137}Cs и ^{134}Cs

13.9. СТРОНЦИЙ-90

Стронций-90 ($T_{1/2} = 29$ лет) образуется с высоким выходом при реакциях деления. Этот радионуклид особенно опасен, поскольку накапливается в костной ткани и приводит к внутреннему облучению организма β -частицами.

Стронций-90 — чистый β -излучатель, максимальная энергия β -частиц, испускаемых при его распаде, — 546 кэВ. Его дочерний нуклид иттрий-90 ($T_{1/2} = 2,67$ сут) имеет существенно большую энергию β -частиц ($E_{\beta \max} = 2284$ кэВ), поэтому радиоактивность ^{90}Sr определяют, как правило, по дочернему ^{90}Y , регистрируя β -частицы последнего. Для регистрации β -частиц используют жидкостно-сцинтилляционную аппаратуру или пропорциональные счетчики. Высокая энергия β -частиц иттрия-90 позволяет применять черенковский счет (см. разд. 11.5).

Возможны два варианта анализа: отделение стронция от иттрия и измерение прироста радиоактивности в препарате по мере накопления иттрия-90 до равновесного значения или отделение иттрия от стронция и определение радиоактивности иттрия-90 по кривой распада. Для разделения иттрия и стронция используют соосаждение иттрия с гидроксидом железа, осаждение стронция в виде оксалата или карбоната. Разработаны экстракционно-хроматографические сорбенты на основе замещенных краун-эфиров, способные селективно удерживать стронций. Химический выход стронция определяют по стабильному стронцию гравиметрически или методом атомно-абсорбционной спектрометрии, применяют также радиоактивную метку ^{85}Sr , активность которой определяют гамма-спектрометрически по линии 514 кэВ.

13.10. РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ ИОДА

Радиоактивный изотоп иода с массовым числом 131 является основным радионуклидом, определяющим внутреннее облучение в первые недели после аварий на предприятиях ядерного топливного цикла. Долгоживущий изотоп ^{129}I , благодаря консервативному поведению в морской среде, является уникальным трассером для исследования гидросферы. Кроме того, он может быть использован для реконструкции дозовых нагрузок в результате аварийного воздействия ^{131}I и ^{133}I . Определению изотопов иода в природных объектах, а также глобальному биогеохимическому циклу радиоактивного и стабильного иода посвящена монография Стыро, Недвецкайте и Филистовича [26].

13.10.1. ИОД-131

Иод-131 ($T_{1/2} = 8,04$ сут) попадает в окружающую среду при ядерных взрывах или авариях на предприятиях ЯТЦ. При аварийных ситуациях иод-131 может составлять основу дозовой нагрузки, поскольку поступает в организм разными путями (через легкие, пищеварительный тракт, кожу) и накапливается в щитовидной железе. В окружающую среду иод-131

попадает в виде простого вещества или в виде летучих органических соединений. Выпавший иод-131 быстро усваивается растениями и концентрируется в пищевых цепях.

Иод-131 определяют γ -спектрометрически по линии 364,5 кэВ. При использовании сцинтилляционных детекторов следует учесть вклад линии 351,9 кэВ, принадлежащей короткоживущему продукту распада радона ^{214}Pb .

13.10.2. ИОД-129

Иод-129 ($T_{1/2} = 15,7$ млн лет) — единственный природный радиоактивный изотоп иода. В природе он постоянно образуется в результате спонтанного деления урана-238, деления ядер урана-235 под действием тепловых нейтронов, а также под действием космических лучей на ядра атмосферного ксенона. По оценкам в морской среде атомное отношение $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ составляет от $3 \cdot 10^{-13}$ до $3 \cdot 10^{-12}$, в литосфере — 10^{-15} – 10^{-14} . В результате испытаний ядерного оружия в окружающую среду поступило около 57 кг ^{129}I . В течение последних 30 лет европейскими перерабатывающими предприятиями было сброшено 1400 кг ^{129}I . В настоящее время для анализа природных уровней ^{129}I используются два метода — ускорительная масс-спектрометрия и радиохимический нейтронно-активационный анализ. УМС примерно на три порядка чувствительнее по сравнению с РНАА. Для определения ^{129}I в морской воде методом УМС достаточно пробы объемом 500 мл. Метод РНАА позволяет определять одновременно ^{129}I и ^{127}I .

Определение ^{129}I и изотопного отношения $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ методом РНАА основано на реакциях $^{129}\text{I}(n,\gamma)^{130}\text{I}$ и $^{127}\text{I}(n,2n)^{126}\text{I}$. Ядерные реакции, которые могут мешать определению, приведены в табл. 13.3. γ -Кванты ^{130}I

Таблица 13.3

Выходы изотопов иода, образующихся при различных реакциях нейтронной активации [27]*

Реакция	Активность образовавшегося изотопа иода
$^{129}\text{I}(n,\gamma)^{130}\text{I}$	$1,2 \cdot 10^{12}$ Бк $^{130}\text{I}/\text{г}$ ^{129}I
$^{235}\text{U}(n,f)^{129}\text{I}(n,\gamma)^{130}\text{I}$ и $^{235}\text{U}(n,f)^{130}\text{I}$	$4,6 \cdot 10^5$ Бк $^{130}\text{I}/\text{г}$ U
$^{128}\text{Te}(n,\gamma)^{129}\text{Te}(\beta^-)^{129}\text{I}(n,\gamma)^{130}\text{I}$	$5,2 \cdot 10^5$ Бк $^{130}\text{I}/\text{г}$ Te
$^{133}\text{Cs}(n,\alpha)^{130}\text{I}$	$6,4 \cdot 10^2$ Бк $^{130}\text{I}/\text{г}$ Cs
$^{127}\text{I}(n,\gamma)^{128}\text{I}(n,\gamma)^{129}\text{I}(n,\gamma)^{130}\text{I}$	7,2 Бк $^{130}\text{I}/\text{г}$ ^{127}I
$^{127}\text{I}(n,2n)^{126}\text{I}$	$1,0 \cdot 10^4$ Бк $^{126}\text{I}/\text{г}$ ^{127}I
$^{125}\text{I}(n,\gamma)^{126}\text{I}$	$4,1 \cdot 10^{12}$ Бк $^{126}\text{I}/\text{г}$ ^{125}I (1 Бк ^{126}I на 1 кБк ^{125}I)

* Условия проведения реакции: время облучения — 10 ч, поток тепловых нейтронов $\Phi_{\text{th}} = 4 \cdot 10^{13}$ н/см² · с, поток эпитепловых нейтронов $\Phi_{\text{epi}} = 2 \cdot 10^{11}$ н/см² · с, поток быстрых нейтронов $\Phi_{\text{f}} = 4 \cdot 10^{13}$ н/см² · с.

и ^{126}I , которые образуются при облучении ^{129}I и ^{127}I , регистрируют в течение 1–10 ч с помощью полупроводникового детектора. Содержания ^{129}I и ^{127}I определяют сравнением измеряемого препарата со стандартным.

Таким образом, для того чтобы при облучении образовалось такое же количество ^{130}I , как и из 10^{-12} г ^{129}I , достаточно 2,6 мкг урана, 2,3 мкг теллура, 1,9 мг цезия и 179 мг ^{127}I [27]. Поправку на уран, содержащийся в пробе, можно сделать по образовавшемуся при облучении ^{133}I . Как правило, этой величиной можно пренебречь. Мешающее влияние ^{127}I возрастает с длительностью облучения и пропорционально квадрату плотности потока тепловых нейтронов. При анализе водорослей вклад ^{127}I составлял менее 2%, для других объектов менее 0,02%. В тех случаях, когда содержание ^{127}I в пробе невелико, существенное влияние на результат определения может оказать активация метки химического выхода (^{125}I). В таких случаях определение ^{127}I лучше проводить не по ^{126}I , а по ^{128}I . Применение ^{131}I в качестве метки выхода нежелательно, поскольку он обычно загрязнен ^{129}I .

Предложен нейтронно-активационный метод определения ^{129}I в морской воде, водорослях и растительности [27]. Для анализа достаточно 40 г водорослей или растительности (в пересчете на сухой остаток) или 4–10 л морской воды. Сначала иод переводили в степень окисления -1 с помощью KHSO_3 , затем окисляли до элементарного иода нитритом натрия и экстрагировали четыреххлористым углеродом. Трассерные эксперименты с ^{131}I показали, что из морской воды экстрагируется только 37% иода при первой и 5% при второй экстракции. Возможно, экстракции мешает высокое содержание хлоридов и бромидов. Выход при экстракции из пресной воды составил 96%. Химический выход возрастает с ростом содержания стабильного иода. Так, при содержании иода 20 мг/л, химический выход при однократной экстракции из морской воды составляет 79,6%. Потери при упаривании морской воды за счет летучести иода невелики, при $\text{pH} > 9$ от 94 до 98% иода остается при концентрировании пробы более чем в 20 раз. В целом химический выход при концентрировании составил 56–62%. Реэкстракцию проводили 0,02 М H_2SO_3 , при этом потери составили менее 1%. Раствор переносили в кварцевую ампулу, упаривали и облучали потоком тепловых нейтронов $4 \cdot 10^{13}$ н/см $^2 \cdot$ с в течение 10 ч. После облучения образцы выдерживали 10–15 ч, затем разбивали кварцевую ампулу в растворе, содержащем KHSO_3 , Br^- и I^- . Иод очищали трехкратной экстракцией CCl_4 и реэкстракцией KHSO_3 . К водной фазе добавляли раствор PdCl_2 , выпавший иодид палладия отделяли на фильтре и использовали его для измерений.

Минимальная детектируемая активность ^{129}I определялась в основном комптоновским пьедесталом ^{126}I . Пик ^{126}I тем меньше, чем меньше доля быстрых нейтронов. Минимальные детектируемые содержания ^{127}I и ^{129}I , рассчитанные по формуле Керри (см. разд. 11.6), приведены в табл. 13.4.

Таблица 13.4

Минимальное детектируемое содержание изотопов иода методом РНАА [27]*

	Растительность	Морская вода	Водоросли	Почва
^{129}I (10^{-13} г)	2,1	1,8	3,0	2,2
^{129}I (мкБк)	1,3	1,1	1,9	1,4
^{129}I (10^9 атомов)	1	0,85	1,4	1,0
^{127}I (мкг)	8,4		9,8	

* Условия проведения анализа: время облучения $T_i = 10$ ч, время выдерживания после облучения $T_d = 15$ ч, время измерения $T_c = 10$ ч, поток тепловых нейтронов $\Phi_{th} = 4 \cdot 10^{13}$ н/см² · с.

При определении иода-129 в образцах почвы и биологических объектах часто проводят сжигание образца в токе кислорода. Образовавшийся иод улавливают, пропуская продукты сгорания через активированный уголь.

13.11. ТРАНСУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Трансурановые элементы (плутоний, нептуний, америций, кюрий) имеют искусственное происхождение. Они образуются при работе атомных реакторов и при ядерных взрывах в результате ядерных превращений под действием нейтронов. Как правило, актиниды являются α -излучателями. Определение радиоактивности проводят с помощью полупроводниковых детекторов, препараты для измерения готовят методом электроосаждения или соосаждения с фторидами редкоземельных элементов на мембранных фильтрах. Предварительно актиниды отделяют от компонентов матрицы и разделяют между собой методами экстракции, экстракционной или ионообменной хроматографии.

13.11.1. ПЛУТОНИЙ

В окружающей среде встречаются изотопы плутония с массовыми числами 238–242, их периоды полураспада различаются в очень широких пределах (табл. 13.5).

подавляющее большинство работ посвящено α -спектрометрическому определению плутония. При этом определяют ^{238}Pu и сумму изотопов $^{239},^{240}\text{Pu}$. Современные серийные полупроводниковые детекторы не позволяют разрешать альфа-пики этих двух изотопов. В тех случаях, когда необходимо определить соотношение изотопов ^{239}Pu и ^{240}Pu , например при идентификации источника поступления плутония, необходимо использовать масс-спектрометрический метод.

Самый тяжелый изотоп плутония ^{242}Pu имеет большой период полураспада и соответственно низкую удельную радиоактивность. Низкое содержание в природных объектах не позволяет определять ^{242}Pu радио-

Таблица 13.5

Изотопы плутония, встречающиеся в окружающей среде

Изотоп	$T_{1/2}$, лет	Тип распада	Энергия частиц, кэВ	Метод анализа
^{238}Pu	87,7	α	5456,5 (28,8%) 5499,3 (71,0%)	α -ППД
^{239}Pu	24110	α	5106,1 (11,5%) 5143,9 (15,1%) 5156,2 (73,3%)	α -ППД, МС
^{240}Pu	6560	α	5123,6 (27%) 5168,3 (72,9%)	α -ППД, МС
^{241}Pu	14,4	β	20,8 (100%)	ЖСС
^{242}Pu	373510	α	4856,5 (23,5%) 4900,5 (76,5%)	МС

метрическими методами, поэтому в настоящее время единственный метод определения ^{242}Pu — масс-спектрометрия.

Короткоживущий ^{241}Pu — единственный встречающийся в природе β -излучающий изотоп плутония. Максимальная энергия его β -частиц невелика (20,8 кэВ), поэтому основной метод определения его активности — жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия. Как правило, ^{241}Pu определяют после альфа-спектрометрического определения остальных изотопов. Для этого диск, на котором проводилось электроосаждение, опускают на дно флакона и заливают жидким сцинтиллятором. Средняя эффективность регистрации при этом составляет 11% [28]. Большой эффективности регистрации можно добиться, смывая плутоний с диска разбавленной кислотой. При жидкостно-сцинтилляционном определении ^{241}Pu необходимо делать поправку на гашение.

Плутоний отделяют от других элементов экстракцией 0,1 М раствором три-*n*-октилфосфиноксида в толуоле из азотнокислых растворов (1 : 1). Совместно экстрагируются уран и торий, америций остается в водной фазе. Затем плутоний отделяют от урана и тория реэкстракцией 10%-м раствором аскорбиновой кислоты в разбавленной (1 : 10) соляной кислоте [29]. При этом плутоний восстанавливается до трехвалентного состояния. Процедуру экстракции следует повторить для более полного отделения от урана и тория. Далее раствор упаривают до минимального объема при постепенном добавлении концентрированной азотной кислоты для удаления органических веществ. Затем проводят электроосаждение, как описано в разд. 11.4. В качестве метки для определения химического выхода используют ^{236}Pu или ^{242}Pu . При выполнении серийных анализов предпочтительнее использовать экстракционную хроматографию с применением сорбентов на основе фосфорорганических соединений.

13.11.2. НЕПТУНИЙ

В окружающей среде присутствует изотоп с массовым числом 237 и периодом полураспада 3,14 млн лет. При распаде происходит испускание α -частиц. Нептуний-237 является одним из наиболее опасных радионуклидов, поскольку сочетает мобильность в окружающей среде с высокой токсичностью. Подвижность нептуния в природе обусловлена тем, что он присутствует в виде однозарядного катиона NpO_2^+ . Одним из основных методов определения нептуния в природных объектах является альфа-спектрометрия [30, 31], однако активность нептуния часто невелика (ввиду большого периода полураспада), и для анализа требуются значительные объемы проб. Более эффективным методом определения нептуния является радиохимический нейтронно-активационный анализ [32]. При этом отделение нептуния от сопутствующих компонентов можно проводить как до, так и после облучения нейтронами. Определение нептуния проводят гамма-спектрометрически по ^{238}Np ($T_{1/2} = 2,12$ сут). Основные методы определения нептуния сопоставлены в табл. 13.6. В качестве метки для определения химического выхода нептуния удобно использовать короткоживущий γ -излучатель ^{239}Np , получаемый из ^{243}Am [33].

Таблица 13.6

Сравнение некоторых методов определения нептуния-237 [30, 32]

	ИСП-МС	α -Спектрометрия	РНАА
Время одного анализа	2–5 мин	Более 1 дня	Более 1 дня
Время одного аналитического цикла	5 дней	Более 7 дней	Более 7 дней
Помехи	Содержание взвеси $>0,1\%$	^{234}U	^{238}U , ^{24}Na , ^{82}Br
Минимальная определяемая активность, Бк	$2 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Химический выход, %	50–95	50–95	30–80

13.11.3. АМЕРИЦИЙ

Америций в природе представлен в основном изотопом с массовым числом 241 ($T_{1/2} = 432,7$ года). Альфа-распад ^{241}Am сопровождается низкоэнергетическим γ -излучением ($E_\gamma = 59,5$ кэВ) со сравнительно высокой интенсивностью (35,9%), однако неструктивное определение возможно только в тех пробах, где содержание ^{241}Am относительно велико. Более чувствительным методом является α -спектрометрия, однако в этом случае необходима достаточно сложная процедура выделения ^{241}Am [34]. Альфа-спектрометрическому определению ^{241}Am ($E_\alpha = 5485,6$ кэВ, $5442,9$ кэВ) мешает ^{238}Pu (см. табл. 13.5).

13.12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

Глобальное среднее значение эффективной эквивалентной дозы (ЭЭД), получаемой человеком от естественных источников, составляет около 2,4 мЗв/год.

Рекомендации Международной комиссии по радиационной защите (МКРЗ) не делают различия между естественными и искусственными радионуклидами. Рекомендуемый уровень ЭЭД составляет 0,1 мЗв за 1 год потребления питьевой воды. Соответствующий уровень ЭЭД представляет не более 5% средней ЭЭД, приписываемой естественным источникам фонового излучения.

Реально ЭЭД зависит не только от поступления радионуклида как такового, но и от метаболических и дозиметрических параметров. Поступление радионуклидов от 2 л питьевой воды в день в течение одного года рассчитывается с учетом закономерностей метаболизма взрослого человека. При конкретных оценках должны учитываться коэффициенты конверсии (Зв/Бк) (см. табл. 13.7).

Таблица 13.7

Концентрации радионуклидов в питьевой воде, соответствующие эффективной эквивалентной дозе 0,1 мЗв при потреблении в течение 1 года

Радионуклид	Коэффициент конверсии дозы (Зв/Бк)*	Рассчитанное значение, Бк/л
^3H	$1,8 \cdot 10^{-11}$	7600
^{14}C	$5,6 \cdot 10^{-10}$	245
^{60}Co	$7,2 \cdot 10^{-9}$	20
^{89}Sr	$3,8 \cdot 10^{-9}$	36
^{90}Sr	$2,8 \cdot 10^{-8}$	5
^{129}I	$1,1 \cdot 10^{-7}$	1,2
^{131}I	$2,2 \cdot 10^{-8}$	6,2
^{134}Cs	$1,9 \cdot 10^{-8}$	7
^{137}Cs	$1,3 \cdot 10^{-8}$	10
^{210}Pb	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,1
^{210}Po	$6,2 \cdot 10^{-7}$	0,2
^{224}Ra	$8,0 \cdot 10^{-8}$	1,7
^{226}Ra	$2,2 \cdot 10^{-7}$	0,6
^{228}Ra	$2,7 \cdot 10^{-7}$	0,5
^{232}Th	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,1
^{234}U	$3,9 \cdot 10^{-8}$	3,5
^{238}U	$3,6 \cdot 10^{-8}$	3,8
^{239}Pu	$5,6 \cdot 10^{-7}$	0,2

* Значения взяты из документа NRPB-R245 (National Radiation Protection Bureau).

$$A(\text{Бк/л}) = \frac{10^{-4} (\text{Зв/год})}{730(\text{л/год}) \cdot k(\text{Зв/Бк})} = \frac{1,4 \cdot 10^{-7} (\text{Зв/л})}{k(\text{Зв/Бк})}$$

где A — удельная активность, k — коэффициент конверсии дозы.

Рекомендуемые Всемирной Организацией Здравоохранения (ВОЗ) уровни общих концентраций α - и β -излучателей в питьевой воде не должны превышать 0,1 и 1,0 Бк/л соответственно (см. табл. 13.8).

Для определения таких уровней α - и β -активности в питьевой воде ВОЗ рекомендует в качестве простейшей операции концентрирования применять упаривание проб объемом 1 л. Сначала литровая проба упаривается до минимального объема, затем концентрат переносится в специальные чашечки, прилагаемые обычно к приборам для измерения радиоактивности, и в этих чашечках концентрат упаривается досуха.

Таблица 13.8

Примеры ЭЭД, получаемых в течение 1 года при потреблении питьевой воды, содержащей любой из данных α -излучающих радионуклидов с концентрацией 0,1 Бк/л или β -излучающих радионуклидов с концентрацией 1 Бк/л

Радионуклид	Доза, мЗв
α -Излучатели, 0,1 Бк/л	
^{210}Po	0,045
^{224}Ra	0,006
^{226}Ra	0,016
^{232}Th	0,131
^{234}U	0,003
^{238}U	0,003
^{239}Pu	0,04
β -Излучатели, 1 Бк/л	
^{60}Co	0,005
^{89}Sr	0,003
^{90}Sr	0,020
^{129}I	0,080
^{131}I	0,016
^{134}Cs	0,014
^{137}Cs	0,009
^{210}Pb	0,95
^{228}Ra	0,197

Измерение общей α -активности выполняется, как правило, с помощью сцинтилляционного счетчика со сцинтиллятором из сульфида цинка, активированного серебром ($ZnS(Ag)$). Для измерения общего β -излучения часто используют многонитные газоразрядные счетчики с тонкими лавсановыми или майларовыми окошками.

Для определения эффективности регистрации обычно готовят серии стандартов, по возможности геометрически подобных измеряемым препаратам и имеющих различную толщину в соответствии с возможным диапазоном толщины препаратов.

В качестве β - и α -источателей при приготовлении стандартов используют соли калия и соли тория или урана, в качестве наполнителя — карбонат кальция, один из наиболее вероятных компонентов солевого фона воды. Активность стандартов рассчитывается по основному закону радиоактивного распада, исходя из взятых навесок солей радионуклидов. Сопоставление скоростей счета препарата и стандарта соответствующей толщины позволяет рассчитать значение эффективности и определить активность измеряемого препарата.

Если активность полученных при упаривании литровых проб питьевой воды препаратов превысит значения 0,1 и 1,0 Бк/л по α - и β -излучению соответственно, следует установить, присутствие какого именно радионуклида приводит к повышенному значению активности препарата.

Методом, обеспечивающим высокую эффективность регистрации α - и β -излучения в сочетании с простотой приготовления препаратов, является жидкостно-сцинтилляционный метод (см. разд. 11.5).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fifield L. K.* Advances in accelerator mass spectrometry. — Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 2000, v. 172, p. 134.
2. *Tuniz C.* Accelerator mass spectrometry: ultra-sensitive analysis for global science. — Radiat. Phys. Chem., 2001, v. 61, p. 317.
3. *Silker W. B.* Berillium-7 and fission products in the Geosecs II water column and application of their oceanic distribution. — Earth Planet. Sci. Lett., 1972, v. 16, p. 131.
4. *EL-Hussein A., Mohamemed A., Abd EL-Hady M., Ahmed A. A., Ali A. E., Barakat A.* Diurnal and seasonal variations of short-lived radon progeny concentration and atmospheric temporal variations of ^{210}Pb and 7Be in Egypt. — Atmos. Environ, 2001, v. 35, p. 4305.
5. *Caillet S., Arpagaus P., Monna F., Dominik J.* Factors controlling 7Be and ^{210}Pb atmospheric deposition as revealed by sampling individual rain events in the region of Geneva, Switzerland. — J. Environ. Radioact., 2001, v. 53, p. 241.
6. *Меркушов А. В., Сапожников Ю. А., Несмеянов Ан. Н.* Определение космогенного фосфора-32 в морской воде. — Радиохимия, 1982, № 3, с. 397.
7. *Benitez-Nelson C. R., Buesseler K. O.* Measurement of cosmogenic ^{32}P and ^{33}P activities in rainwater and seawater. — Anal. Chem., 1998, v. 70, p. 64.

8. *Salih I., Pettersson H., Lund E.* Determination of ^{222}Rn and ^{226}Ra in water using a large volume ionisation chamber. — *J. Environ. Radioact.*, 2000, v. 48, p. 235.
9. *Burnett W. S., Tai W.* Determination of radium in natural waters by alpha liquid scintillation. — *Anal. Chem.*, 1992, v. 64, p. 1691.
10. *Al-Masri M. S., Blackburn R.* Application of Cherenkov radiation for the assay of ^{226}Ra in natural waters. — *Sci. Total Environ.*, 1995, v. 173/174, p. 53.
11. *Burnett W. S., Cable P. H., Russ Moser.* Determination of radium-228 in natural waters using extraction chromatographic resins. — *Radioact. Radiochem.*, 1995, v. 6, No. 36, p. 44.
12. *Ghose S., Alam M. N., Islam M. N.* Concentrations of ^{222}Rn , ^{226}Ra and ^{228}Ra in surface seawater of the Bay of Bengal. — *J. Environ. Radioact.*, 2000, v. 47, p. 291.
13. EML Procedures Manual. HASL-300. December 2001. www.eml.doe.gov
14. *Krishnasvami S., Lal D., Martin J. M., Meybek M.* Geochronology of lake sediments. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1971, v. 11, p. 407.
15. *Алиев П. А., Блинова О. А., Сапожников Ю. А.* Применение короткоживущих радионуклидов ^{212}Pb , ^{212}Bi и ^{239}Np в качестве меток химического выхода в радиохимическом анализе природных объектов. — *Вестник МГУ. Сер. 2. Химия*, 2003, т. 44, № 4, с. 271.
16. *Church T. M., Hussain N., Ferdelman T. G., Fowler S. W.* An efficient quantitative technique for the simultaneous analyses of radon daughters ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po . — *Talanta*, 1994, v. 41, No. 2, p. 243.
17. *Thomson J., Turekian K. K.* ^{210}Po and ^{210}Pb in ocean water profiles from the Eastern South Pacific. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1976, v. 32, p. 297.
18. *Holtzman R. B.* The determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in biological and environmental materials. — *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles.*, 1987, v. 115, N. 1, p. 59.
19. *Кунцов В. М.* ^{234}Th в водах Карского моря. — *Геохимия*, 1994, № 8–9, с. 1346.
20. *Pates J. M., Cook G. T., MacKenzie A. B., Anderson R., Bury S. J.* Determination of ^{234}Th in marine samples by liquid scintillation spectrometry. — *Anal. Chem.*, 1996, v. 68, No. 21, p. 3783.
21. *Livingston H. D., Cochran J. K.* Determination of transuranic and thorium isotopes in ocean water: in solution and filterable particles. — *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v. 115, p. 299.
22. *Rutgers van der Loeff M. M., Moore W. S.* Determination of natural radioactive tracers. In: *Methods of seawater analysis / Grasshoff K., Ehrardt M., Kremling K. (eds).* Verlag Chemie, Weinheim, 1999.
23. *Buesseler K. O., Benitez-Nelson C., Rutgers van der Loeff M., Andrews J., Ball L., Crossin G., Charette M. A.* An intercomparison of small- and large-volume techniques for thorium-234 in seawater. — *Marine Chem.*, 2001, v. 74, p. 15.
24. *Ching-Ling Wei, Murray J. W.* $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibria in the Black Sea. — *Deep-Sea Res.*, 1991, v. 38, Suppl Issue No. 2A, p. S855.
25. *Remez V. P., Zheltonozhko E. V., Sapozhnikov Yu. A.* The experience of using ANFEZH sorbent for recovery of radioactive caesium from seawater. — *Radiat. Prot. Dosim.*, 1998, v. 75, p. 77.
26. *Стыро Б. И., Недвецкайте Т. Н., Филистович В. И.* Изотопы иода и радиационная безопасность. — С.-П.: Гидрометеоздат, 1992. 255 с.
27. *Hou X., Dahlgard H., Rietz B., Jacobsen U., Nielsen S. P., Aarkrog A.* Determination of ^{129}I in seawater and some environmental materials by neutron activation analysis. — *Analyst*, 1999, v. 124, p. 1109.

28. *Liong Wee Kwong L., La Rosa J. J., Lee S. H., Povinec P. P.* Liquid scintillation spectrometry of beta-emitters in marine samples. — *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001, v. 248, p. 751.
29. *Афиногенов А. М., Сапожников Ю. А., Ефимов И. П., Иванов В. М.* Экстракционное и экстракционно-хроматографическое отделение плутония от урана и тория. — *Вестник МГУ. Сер. 2. Химия*, 2000, т. 41, с. 62.
30. *Chen Q., Dahlgaard H., Nielsen S. P., Aarkrog A., Christensen I., Jensen A.* Determination of ^{237}Np in marine sediment and seawater. — *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001, v. 249, p. 527.
31. *Михайлов В. А.* Аналитическая химия нептуния. (Серия: Аналитическая химия элементов). — М.: Наука, 1971. 218 с.
32. *Byrne A. R., Benedik L.* Application of neutron activation analysis in determination of natural and man-made radionuclides, including Pa-231. — *Czech. J. Phys.*, 1999, v. 49, S1, p. 263.
33. *Sill C. W.* Preparation of Neptunium-239 Tracer. — *Anal. Chem.*, 1966, v. 38, p. 802.
34. *Мясоедов Б. Ф., Гусева Л. И., Лебедев И. А., Милюкова М. С., Чмутова М. К.* Аналитическая химия трансплутониевых элементов. (Серия: Аналитическая химия элементов). — М.: Наука, 1972. 376 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время радиоактивность атмосферы, океана и литосферы определяется в основном естественными радионуклидами. Тем не менее испытания ядерного оружия и работа предприятий ЯТЦ привели к существенному радиоактивному загрязнению окружающей среды. Будущее ядерной энергетики сейчас зависит от того, будут ли предложены технологии, обеспечивающие безопасное и экономически выгодное обращение с облученным ядерным топливом и надежное захоронение радиоактивных отходов. Для того чтобы оценить возможные последствия использования ядерной энергии для окружающей среды и человека, необходимо детальное изучение поведения техногенных радионуклидов в биосфере. Несмотря на колоссальный объем работ, посвященных миграции радионуклидов, выполненных в последние десятилетия, многие аспекты поведения радионуклидов остаются недостаточно ясными. Особенно это касается физико-химических форм, в которых радионуклиды присутствуют в окружающей среде. Без надежной информации о формах нахождения невозможно построение каких-либо прогностических моделей. Во многом не ясны факторы, определяющие перенос радионуклидов в системе почва — растение, концентрирование их в пищевых цепях. Дальнейшего изучения требует влияние микроорганизмов на поведение радионуклидов как в наземных, так и в водных биогеохимических циклах. Наблюдается смещение интереса исследователей в сторону относительно долгоживущих радионуклидов — актинидов, технеция, иода-129.

Кроме того, и природные, и искусственные радионуклиды являются ценными инструментами, позволяющими исследовать в реальном времени процессы, протекающие в окружающей среде. Зачастую информация, получаемая с помощью радионуклидных методов, уникальна. Представляется особенно интересным использование радиоактивных трассеров для исследования взаимодействий океан—атмосфера и суша—океан. Именно процессы обмена вещества и энергией, происходящие на границах сфер, во многом определяют изменения климата. Количественная оценка потоков вещества через границы раздела сфер может быть выполнена с использованием радионуклидных трассеров.

Для эффективного решения перечисленных выше задач требуется совершенствование методологии пробоотбора, организация постоянно действующего мониторинга, разработка новых методов определения ультранизких активностей радионуклидов в природных объектах. В качестве

новых тенденций в пробоотборе следует отметить применение автоматических седиментационных ловушек, позволяющих получать непосредственную информацию о потоках вещества, автономных погружаемых насосов, способных *in situ* обрабатывать большие объемы воды. Новые фильтрационные технологии дают возможность отделять взвешенное вещество из кубометровых объемов природной воды и разделять его по фракциям с различным размером частиц.

Развитие масс-спектрометрического анализа позволило повысить надежность определения многих относительно долгоживущих радионуклидов. Так, стал возможным радиоуглеродный анализ проб малой массы. Развитие метода ускорительной масс-спектрометрии позволило определять в морской воде ^{129}I , который в паре с ^{137}Cs является ценнейшим трассером для изучения перемешивания водных масс. Масс-спектрометрические методы дали возможность надежно устанавливать изотопные соотношения плутония, а также определять ^{242}Pu в природных объектах, таким образом во многом решена проблема идентификации источника поступления техногенных радионуклидов.

В качестве других достижений в определении радионуклидов в природных объектах следует упомянуть определение ^{234}Th в малых (от 2 л) объемах морской воды, определение ^{237}Np методом радиохимического нейтронно-активационного анализа, определение низкоэнергетического β -излучающего изотопа плутония ^{241}Pu методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии. Разработаны детекторы γ -квантов на основе сверхчистого германия, имеющие относительную эффективность до 200%.

Совершенствование методов измерения низких активностей позволит расширить круг используемых трассеров. В частности, представляется перспективным использование ^{32}Si , $^{32,33}\text{P}$, ^{35}S , технеция.

Таким образом, детальное исследование поведения радионуклидов в окружающей среде необходимо не только для успешного развития ядерной энергетики, оно может также дать дополнительный импульс развитию биогеохимии, океанологии, космохимии.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Перцов Л. А.* Ионизирующее излучение биосферы. — М.: Атомиздат, 1973. 228 с.
2. *Громов В. В., Москвин А. И., Сапожников Ю. А.* Техногенная радиоактивность Мирового океана. — М.: Энергоатомиздат, 1985. 272 с.
3. *Коробков В. И., Лукьянов В. Б.* Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности. — М.: Атомиздат, 1973. 216 с.
4. Пути миграции искусственных радионуклидов в окружающей среде. Радиоэкология после Чернобыля / Под ред. Ф. Уорнера и Р. Харрисона. Пер. с англ. — М.: Мир, 1999. 512 с.
5. *Титаева Н. А.* Ядерная геохимия. — М.: Изд-во МГУ, 2000. 336 с.
6. *Айбулатов Н. А.* Экологическое эхо холодной войны в морях Российской Арктики. — М.: ГЕОС, 2000. 307 с.
7. *Келлер К.* Радиохимия. — М.: Атомиздат, 1978. 200 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

НАИБОЛЕЕ ИНТЕНСИВНЫЕ γ -ЛИНИИ РАДИОНУКЛИДОВ ЕСТЕСТВЕННЫХ РЯДОВ УРАНА–РАДИЯ И ТОРИЯ

$E \gamma$, кэВ	P^a), %	Нуклид	Ряд	Примечание
39,9	1,06	^{212}Bi	Th	
46,5	4,25	^{210}Pb	U	
53,2	1,11	^{214}Pb	U	
63,3	4,8	^{234}Th	U	
72,8	2,02	^{208}Tl	Th	$K\alpha_2$
74,8	5,9	^{214}Pb	U	$K\alpha_2$
74,8	10,4	^{212}Pb	Th	$K\alpha_2$
75,0	3,41	^{208}Tl	Th	$K\alpha_1$
77,1	9,9	^{214}Pb	U	$K\alpha_1$
77,1	17,5	^{212}Pb	Th	$K\alpha_1$
84,4	1,266	^{228}Th	Th	
84,9	1,51	^{208}Tl	Th	$K\beta$
87,3	4,41	^{214}Pb	U	$K\beta$
87,3	7,8	^{212}Pb	Th	$K\beta$
90,0	1,94	^{228}Ac	Th	$K\alpha_2$
92,4	2,8	^{234}Th	U	
92,8	2,8	^{234}Th	U	
93,4	3,2	^{228}Ac	Th	$K\alpha_1$
99,5	1,28	^{228}Ac	Th	
105,0	1,47	^{228}Ac	Th	
129,1	2,45	^{228}Ac	Th	
186,1	3,5	^{226}Ra	U	
209,3	3,88	^{228}Ac	Th	
238,6	43,3	^{212}Pb	Th	
241,0	3,9	^{224}Ra	Th	
242,0	7,5	^{214}Pb	U	
270,2	3,43	^{228}Ac	Th	
277,4	6,31	^{208}Tl	Th	
295,2	18,5	^{214}Pb	U	
300,1	3,28	^{212}Pb	Th	

$E \gamma$, кэВ	p^a), %	Нуклид	Ряд	Примечание
328,0	2,95	^{228}Ac	Th	
338,3	11,3	^{228}Ac	Th	
351,9	35,8	^{214}Pb	U	
409,5	1,94	^{228}Ac	Th	
463,0	4,44	^{228}Ac	Th	
510,8	22,6	^{208}Tl	Th	
583,2	84,5	^{208}Tl	Th	
609,3	44,8	^{214}Bi	U	
665,5	1,29	^{214}Bi	U	
727,3	6,58	^{212}Bi	Th	
755,3	1,01	^{228}Ac	Th	
763,1	1,81	^{208}Tl	Th	
768,4	4,8	^{214}Bi	U	
772,3	1,5	^{228}Ac	Th	
785,4	1,102	^{212}Bi	Th	
794,9	4,34	^{228}Ac	Th	
806,2	1,12	^{214}Bi	U	
835,7	1,68	^{228}Ac	Th	
860,6	12,42	^{208}Tl	Th	
911,2	26,6	^{228}Ac	Th	
934,1	3,03	^{214}Bi	U	
964,8	5,11	^{228}Ac	Th	
969,0	16,2	^{228}Ac	Th	
1120,3	14,8	^{214}Bi	U	
1155,2	1,64	^{214}Bi	U	
1238,1	5,86	^{214}Bi	U	
1281,0	1,44	^{214}Bi	U	
1377,7	3,92	^{214}Bi	U	
1401,5	1,55	^{214}Bi	U	
1408,0	2,8	^{214}Bi	U	
1509,2	2,12	^{214}Bi	U	
1588,2	3,27	^{228}Ac	Th	
1620,5	1,49	^{212}Bi	Th	
1630,6	1,6	^{228}Ac	Th	
1661,3	1,14	^{214}Bi	U	
1729,6	2,88	^{214}Bi	U	
1764,5	15,36	^{214}Bi	U	
1847,4	2,04	^{214}Bi	U	
2118,6	1,14	^{214}Bi	U	
2204,2	4,86	^{214}Bi	U	
2447,9	1,5	^{214}Bi	U	
2614,5	99,16	^{208}Tl	Th	

^{a)} p — вероятность испускания соответствующих γ -квантов при радиоактивном распаде.

УКАЗАТЕЛЬ РАДИОНУКЛИДОВ

- Актиний-228, ^{228}Ac 12, 162, 191, 254–256, 261, 263, 277, 278
- Алюминий-26, ^{26}Al 38, 102
- Америций-241, ^{241}Am 18, 19, 22, 35, 67, 68, 82, 88–90, 183, 196, 269
- Америций-243, ^{243}Am 18, 35, 134, 140, 160, 269
- Аргон-37, ^{37}Ar 44
- Аргон-41, ^{41}Ar 44
- Астат-211, ^{211}At 206, 207
- Барий-133, ^{133}Ba 164, 191, 208, 218, 255
- Барий-137m, $^{137\text{m}}\text{Ba}$ 78, 170, 205, 261
- Барий-140, ^{140}Ba 32
- Бериллий-7, ^7Be 38, 40, 44, 46, 50, 59, 60, 102, 107, 108, 110, 115–118, 135, 136, 145, 146, 152, 190, 238, 248, 251–253, 272
- Бериллий-10, ^{10}Be 38, 44, 46, 47, 107, 108, 230
- Висмут-207, ^{207}Bi 135, 141, 257
- Висмут-210, ^{210}Bi 11, 39, 139, 142, 157, 165, 257, 258, 273
- Висмут-212, ^{212}Bi 12, 40, 141, 142, 257, 273, 277, 278
- Висмут-214, ^{214}Bi 11, 39–42, 56, 106, 186, 191, 227, 254–256, 261, 263, 278
- Европий-154, ^{154}Eu 191
- Европий-155, ^{155}Eu 114, 135
- Железо-55, ^{55}Fe 199
- Железо-59, ^{59}Fe 27
- Иод-125, ^{125}I 215, 232, 266
- Иод-126, ^{126}I 265, 266
- Иод-129, ^{129}I 22, 23, 125, 126, 136, 137, 148, 152, 229–232, 235, 264–267, 270, 271, 273, 275, 276
- Иод-130, ^{130}I 265, 266
- Иод-131, ^{131}I 15, 17, 28, 31, 98, 102, 105, 190, 264–266, 270, 271
- Иод-133, ^{133}I 264, 266
- Иттрий-88, ^{88}Y 191
- Иттрий-90, ^{90}Y 139, 141, 170, 204, 216, 217, 226, 228, 264
- Калий-40, ^{40}K 10, 49–54, 77, 93, 137, 184, 186, 190, 217, 226, 228, 263
- Кобальт-58, ^{58}Co 27
- Кобальт-60, ^{60}Co 19, 24, 27, 68, 182, 185, 188–191, 270, 271
- Кремний-32, ^{32}Si 61, 107, 108, 121, 122, 136, 276
- Криптон-85, ^{85}Kr 15, 30, 38, 44, 47, 48, 144, 145, 152
- Ксенон-131, ^{131}Xe 15
- Ксенон-133, ^{133}Xe 15, 47, 48, 144, 145, 152
- Кюрий-245, ^{245}Cm 134
- Лантан-138, ^{138}La 10
- Лютеций-176, ^{176}Lu 10
- Марганец-54, ^{54}Mn 26, 27, 190
- Марганец-56, ^{56}Mn 26
- Натрий-22, ^{22}Na 44
- Натрий-24, ^{24}Na 26, 27, 44, 269
- Неодим-150, ^{150}Nd 10
- Нептуний-237, ^{237}Np 18, 23, 35, 131–134, 141, 142, 165, 205, 229, 230, 232, 235, 269, 273, 276
- Нептуний-238, ^{238}Np 134, 232, 233, 269
- Нептуний-239, ^{239}Np 18, 26, 140–142, 269, 273, 274
- Ниобий-95, ^{95}Nb 31, 128
- Плутоний-236, ^{236}Pu 71, 141, 268
- Плутоний-238, ^{238}Pu 18, 22, 28, 35, 67, 68, 90, 129–131, 133, 134, 141, 194, 195, 241, 267–269
- Плутоний-239, ^{239}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$ 16, 18, 19, 22, 24, 28, 34, 35, 67, 68, 74, 88–90, 102, 129–134, 136, 141, 148, 152, 153, 160, 194, 195, 209, 229, 230, 241, 267, 268, 270, 271
- Плутоний-240, ^{240}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$ 18, 19, 22, 24, 28, 34, 35, 67, 68, 90, 102, 129–133, 136, 141, 148, 152, 153, 229, 230, 241, 267, 268
- Плутоний-241, ^{241}Pu 18, 22, 31, 131–134, 141, 267, 268, 276
- Плутоний-242, ^{242}Pu 71, 131–133, 141, 267, 268, 276
- Полоний-208, ^{208}Po 141, 258
- Полоний-209, ^{209}Po 141, 258
- Полоний-210, ^{210}Po 11, 39–41, 59, 108, 111, 114, 115, 135, 136, 139, 141, 142, 153, 157, 160, 165, 257, 258, 270, 271, 273

- Полоний-211, ^{211}Po 13, 206, 207
Полоний-214, ^{214}Po 11, 39, 227, 257
Полоний-218, ^{218}Po 11, 39, 40, 56, 256, 257
Протактиний-231, ^{231}Pa 13, 108, 142, 232, 235, 274
Протактиний-233, ^{233}Pa 18, 205
Радий-224, ^{224}Ra 12, 161, 162, 254, 255, 270, 271, 277
Радий-226, ^{226}Ra 11, 29, 38, 50, 51, 56–59, 93, 108, 111, 112, 138, 142, 161, 162, 183, 190, 208, 215, 216, 228, 254–256, 270–273, 277
Радий-228, ^{228}Ra 12, 51, 55–57, 161, 162, 165, 254–256, 270, 271, 273
Радон-220 (торон), ^{220}Rn 12, 41, 96, 109
Радон-222, ^{222}Rn 11, 38–40, 42, 50, 56, 57, 93, 96, 105, 108, 111, 145, 227, 272, 273
Рубидий-87, ^{87}Rb 10, 49, 50, 54
Рутений-103, ^{103}Ru 128, 129
Рутений-106, ^{106}Ru 31, 67, 128
Самарий-147, ^{147}Sm 10
Свинец-210, ^{210}Pb 11, 39–42, 56–59, 108, 111–117, 121, 129, 135, 136, 138, 139, 141, 142, 145, 148, 149, 152, 153, 157, 160, 162, 164, 165, 183, 190, 233, 251, 257–259, 270–273, 277
Свинец-212, ^{212}Pb 12, 40, 41, 96, 106, 141, 142, 257, 273, 277
Свинец-214, ^{214}Pb 11, 39–42, 56, 254–256, 265, 277, 278
Сера-35, ^{35}S 42, 44, 215, 276
Серебро-110m, $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 68, 211
Скандий-46, ^{46}Sc 27
Стронций-85, ^{85}Sr 140, 141, 264
Стронций-89, ^{89}Sr 165, 216, 217, 270, 271
Стронций-90, ^{90}Sr 3, 15, 17–19, 22, 24, 28, 31, 37, 61–68, 75, 80–82, 88, 90, 120, 122, 123, 134–136, 139–142, 146, 148, 150, 162, 164, 165, 170, 204, 216, 217, 226, 228, 234, 251, 264, 270, 271
Сурьма-125, ^{125}Sb 67, 211
Таллий-208, ^{208}Tl 12, 186, 263, 277, 278
Технеций-99, ^{99}Tc 22, 23, 34, 124, 229–231, 235
Торий-228, ^{228}Th 12, 51, 55, 56, 228, 260, 277
Торий-230, ^{230}Th 11, 50, 55, 56, 108, 141, 142, 258, 260, 262
Торий-232, ^{232}Th 10, 12, 18, 49, 50, 55, 96, 107, 137, 184, 228, 229, 232, 239, 270, 271
Торий-234, ^{234}Th 11, 18, 55, 98, 108–110, 115–117, 135, 141, 142, 147, 148, 152, 183, 190, 199, 251, 258–262, 273, 276, 277
Тритий, ^3H 15, 20–22, 38, 42, 44, 58–60, 67, 108, 121, 173, 209–212, 214, 215, 219, 270
Углерод-14, ^{14}C 15, 17, 20, 37, 38, 42–46, 48, 59–61, 107, 108, 121, 142, 173, 199, 204, 206, 209, 210, 215, 219, 229, 230, 251, 252, 270
Уран-233, ^{233}U 194, 195
Уран-234, ^{234}U 11, 18, 33, 35, 54, 55, 108, 141, 228, 269–271
Уран-235, ^{235}U 10, 12–14, 16, 18, 29, 33, 35, 36, 49, 54, 107, 108, 134, 265
Уран-236, ^{236}U 18, 34, 35, 134, 141, 262
Уран-238, ^{238}U 10, 11, 14, 16, 18, 33, 35, 36, 38, 49, 50, 54, 55, 93, 107–111, 125, 137, 142, 184, 228–230, 232, 239, 260, 265, 269, 270, 271, 273
Уран-239, ^{239}U 18
Фосфор-32, ^{32}P 26, 27, 38, 42, 44, 108, 118–121, 136, 146, 148, 152, 164, 214, 215, 217, 219, 251, 253, 254, 272, 276
Фосфор-33, ^{33}P 38, 42, 44, 118–121, 136, 146, 148, 152, 164, 253, 254, 272, 276
Хлор-36, ^{36}Cl 38, 44, 230
Хлор-38, ^{38}Cl 38, 44
Хлор-39, ^{39}Cl 44
Хром-51, ^{51}Cr 26, 27, 61
Цезий-134, ^{134}Cs 17, 22, 31, 65, 67, 75, 109, 122–124, 128, 134–136, 185, 188, 190, 191, 261, 263, 270, 271
Цезий-137, ^{137}Cs 3, 7, 8, 15, 17, 19, 22, 24–28, 31–33, 61–68, 75, 79–83, 90, 98, 102, 105, 109, 114, 122–127, 129, 130, 134–136, 138, 142, 146, 148, 149, 152, 153, 170, 180, 186, 190, 205, 208, 209, 251, 261, 263, 270, 271, 276
Церий-141, ^{141}Ce 128, 129
Церий-144, ^{144}Ce 31, 67, 128
Цинк-65, ^{65}Zn 26, 27, 61, 68
Цирконий-95, ^{95}Zr 31, 32, 61

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Принятые обозначения и сокращения	5
1. Введение	7
2. Поступление радионуклидов в окружающую среду	10
2.1. Естественная радиоактивность	10
2.2. Искусственные радионуклиды в окружающей среде	14
2.2.1. Ядерное оружие	15
2.2.2. Ядерные взрывы, проводимые в мирных целях	19
2.2.3. Сброс радиоактивных отходов в моря и реки	21
2.2.4. Аварийные ситуации на морских и воздушных судах	27
2.2.5. Искусственные спутники Земли	28
2.2.6. Ядерный топливный цикл	29
2.2.7. Аварии на предприятиях ядерного топливного цикла	30
2.2.8. Боеприпасы с обедненным ураном	33
Литература	37
3. Радионуклиды в атмосфере	38
3.1. Радон и продукты его распада	38
3.2. Космическое излучение и космогенные радионуклиды	42
3.2.1. Углерод-14	43
3.2.2. Бериллий-7 и бериллий-10	46
3.3. Искусственные радионуклиды в атмосфере	47
Литература	48
4. Радионуклиды в гидросфере	49
4.1. Естественная радиоактивность гидросферы	49
4.2. Искусственная радиоактивность гидросферы	61
4.2.1. Актиниды в гидросфере	69
Литература	75
5. Радионуклиды в литосфере	77
5.1. Миграция искусственных радионуклидов в почве и перенос почва — растение	78

5.2. Роль гуминовых и фульвокислот в миграции радионуклидов	83
5.2.1. Строение и свойства гуминовых кислот и фульвокислот	83
5.2.2. Комплексообразование радионуклидов с гуминовыми кислотами	87
Литература	90
6. Природная и техногенная радиоактивность в городской среде	92
6.1. Особенности городского ландшафта	92
6.2. Природные радионуклиды в городской среде	93
6.3. Техногенные радионуклиды в городской среде	97
6.4. Радионуклиды в помещениях	103
Литература	106
7. Применение радионуклидов в качестве трассеров при исследовании окружающей среды	107
7.1. Природные радионуклиды	109
7.1.1. Торий-234	109
7.1.2. Свинец-210 и полоний-210	111
7.1.3. Бериллий-7	116
7.1.4. Фосфор-32 и фосфор-33	118
7.1.5. Кремний-32	121
7.2. Искусственные радионуклиды	122
7.3. Идентификация источников поступления искусственных радионуклидов	129
Литература	135
8. Определение радионуклидов в окружающей среде. Общие проблемы	137
8.1. Постановка задачи	138
8.2. Выбор метода определения радионуклида	139
8.3. Применение носителей	139
8.4. Определение химического выхода	140
Литература	142
9. Отбор проб объектов окружающей среды	143
9.1. Общие принципы пробоотбора	143
9.2. Планирование пробоотбора	143
9.3. Компоненты атмосферы	144
9.4. Атмосферные выпадения	145
9.5. Природная вода	146

9.6. Взвешенное и коллоидное вещество	147
9.7. Донные отложения	149
9.8. Льды	150
9.9. Почва	150
9.10. Биота	152
Литература	152
10. Методы разделения и концентрирования	154
10.1. Экстракция	154
10.1.1. Экстракция несольватированных нейтральных соединений	156
10.1.2. Экстракция внутрикомплексных соединений	156
10.1.3. Экстракция донорными экстрагентами	157
10.1.4. Экстракция аминами	158
10.2. Экстракционная хроматография	160
10.3. Осаждение и соосаждение	163
Литература	165
11. Измерение радиоактивности и идентификация радионуклидов	166
11.1. Основные понятия и определения	166
11.1.1. Эффективность регистрации излучений	166
11.1.2. Фон и холостой опыт	167
11.1.3. Идентификация радионуклидов	168
11.1.4. Временные характеристики детекторов	168
11.1.5. Постановка задачи	170
11.2. Ионизационные детекторы	170
11.3. Гамма-спектрометрия	176
11.3.1. Испускание и поглощение гамма-квантов ядрами.	176
11.3.2. Взаимодействие гамма-квантов с веществом	177
11.3.3. Детектирование гамма-квантов	179
11.3.4. Определение радиоактивности	181
11.3.4.1. Калибровка	183
11.3.4.2. Набор спектра препарата, определение площади пика	185
11.3.4.3. Идентификация пиков	185
11.3.4.4. Учет фона	185
11.3.4.5. Количественное определение радионуклидов	187
11.3.4.6. Учет каскадных гамма-квантов	188
11.3.5. Применение метода	190
11.3.6. Проблемы метода	190

11.4. Альфа-спектрометрия с применением полупроводниковых детекторов	192
11.4.1. Взаимодействие альфа-частиц с веществом.	192
11.4.2. Калибровка α -спектрометра по энергии и эффективности	194
11.4.3. Условия измерения	196
11.4.4. Обработка α -спектров.	198
11.5. Жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия	199
11.5.1. Введение	199
11.5.2. Процесс регистрации излучения. Передача энергии в жидкостно-сцинтилляционных системах	200
11.5.3. Процессы гашения в ЖС системах	203
11.5.4. Определение абсолютной активности. Параметры гашения	206
11.5.5. Трассирование эффективности	209
11.5.6. Установки для жидкостно-сцинтилляционных измерений	212
11.5.7. Анализ сложных смесей радионуклидов ЖС методом	215
11.5.8. Измерение черенковского излучения	216
11.5.9. Практическая работа с аппаратурой для ЖС измерений.	218
11.6. Измерение низких активностей	219
11.6.1. Критический уровень I_c	221
11.6.2. Минимальная детектируемая скорость счета I_D	222
11.6.3. Расчет критического уровня и минимального детектируемого количества импульсов	222
11.6.4. Методы снижения фона	224
11.7. Другие методы определения радионуклидов.	229
11.7.1. Масс-спектрометрия.	229
11.7.2. Активационный анализ.	231
Литература	233
12. Методы определения физико-химических форм радионуклидов	236
12.1. Изучение связывания с частицами разного размера	236
12.2. Фракционирование радионуклидов по различным геохимическим фракциям почв и донных осадков	240
12.3. Определение химической формы радионуклидов	242
12.3.1. Косвенные способы определения валентных форм радионуклидов.	242
12.3.2. Прямые методы определения валентных форм радионуклидов	244

12.4. Рентгеновские методы изучения форм радионуклидов	244
Литература	248
13. Анализ объектов окружающей среды	251
13.1. Углерод-14.	251
13.2. Бериллий-7	252
13.3. Фосфор-32 и фосфор-33	253
13.4. Радий	254
13.4.1. Радий-226.	254
13.4.2. Радий-228.	255
13.5. Радон и короткоживущие продукты его распада	256
13.6. Свинец-210 и продукты его распада.	257
13.7. Торий-234	258
13.8. Цезий-137 и цезий-134	262
13.9. Стронций-90	264
13.10. Радиоактивные изотопы иода.	264
13.10.1. Иод-131	264
13.10.2. Иод-129	265
13.11. Трансурановые элементы.	267
13.11.1. Плутоний	267
13.11.2. Нептуний	269
13.11.3. Америций	269
13.12. Определение радиоактивности в питьевой воде	270
Литература	272
Заключение	275
Рекомендуемая литература	277
Приложение. Наиболее интенсивные γ-линии радионуклидов естественных рядов урана–радия и тория	278
Указатель радионуклидов.	280

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Методы в химии»

Сапожников Юрий Александрович

Алиев Рамиз Автандилович

Калмыков Степан Николаевич

РАДИОАКТИВНОСТЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Теория и практика

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Редактор канд. хим. наук *Е. Э. Григорьева*

Художник *С. Инфантэ*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *Л. В. Катуркина*

Подписано к использованию 20.01.15. Формат 145×225 мм

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>



Сапожников Юрий Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов — радиоактивность окружающей среды, измерение низких активностей. Участник морских научных экспедиций (с 1965 г.). Автор более 150 научных работ.



Алиев Рамиз Автандилович, кандидат химических наук, заведующий радиохимической лабораторией НИИ Ядерной физики им. Д. В. Скобельцына при МГУ им. М. В. Ломоносова. Читает курсы лекций «Основы радиохимии и радиоэкологии» и «Ядерная спектрометрия в химическом анализе». Область научных интересов — радиоактивность окружающей среды, радиоаналитическая и ядерная химия. Участник морских научных экспедиций в Арктике. Автор более 40 научных работ.



Калмыков Степан Николаевич, кандидат химических наук, доцент кафедры радиохимии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, старший научный сотрудник ГЕОХИ им. В. И. Вернадского. Член Межведомственного научного совета по радиохимии. Заместитель председателя Московского семинара по радиохимии. Член Национального комитета российских химиков. Лауреат премий Фонда содействия отечественной науке и Благотворительного фонда В. О. Потанина. Область научных интересов — поведение радионуклидов в окружающей среде и химические свойства актинидов. Участник морских научных экспедиций. Автор более 50 научных работ.