

ВОПРОСЫ РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Научно-практический журнал
ФГУП "ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ "МАЯК"
Государственная корпорация по атомной энергии "Росатом"

Издаётся с 1996 г., периодичность – 4 номера в год
№ 1 (101) 2021 г.

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР Ю.Г. МОКРОВ
ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА И.Г. ТАНАНАЕВ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А.В. Аклеев, В.Н. Большаков, Л.А. Большов, В.И. Величкин,
Е.А. Демченко (отв. секретарь), М.В. Жуковский, И.А. Иванов, Л.А. Ильин,
С.Н. Калмыков, Д.Н. Колупаев, Н.А. Кошурникова, А.И. Крышев, А.А. Куваев,
И.И. Линге, М.В. Логунов, Б.Ф. Мясоедов, М.Г. Нагорная, М.И. Похлебаев,
Е.А. Пряхин, С.А. Романов, М.Э. Сокольников, А.В. Трапезников,
С.С. Уткин, А.П. Хомяков, В.Ф. Хохряков, С.В. Юдинцев

СОДЕРЖАНИЕ

Поздравления	3
1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ	
Сотник Н.В., Шабуров С.Ю., Гринь Н.А., Демченко Е.А., Семёнов М.А., Волкова Л.П. Опыт использования метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на ПО "Маяк"	7
2. ОБРАЩЕНИЕ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ	
Федосеев А.М., Мясоедов Б.Ф., Шилов В.П. Зависимость кинетики реакций актинидов и лантанидов от их окислительных потенциалов	12
3. РАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА	
Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Клиньшова К.А., Соколов Д.В., Назмутдинов М.Д. Уранофосфаты и ураноарсенаты одновалентных элементов как формы связывания урана в природной среде и различных технологических процессах	21
Мокров К.Ю., Мокров Ю.Г. Анализ результатов мониторинга загрязнения атмосферы ^{90}Sr и ^{137}Cs в районе ФГУП "ПО "Маяк" за 2000–2019 годы	37
Косых И.В., Крышев А.И., Крышев И.И. Оценка показателей техногенного радиационного фона по данным многолетнего мониторинга поверхностных вод в районе Белоярской АЭС	51

СОДЕРЖАНИЕ

4. ОБЛУЧЕНИЕ И ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА

Сотник Н.В., Рыбкина В.Л., Осовец С.В., Азизова Т.В. Биологические маркеры профессионального облучения работников ПО "Маяк"	59
--	----

Атаманюк Н.И., Пряхин Е.А., Андреев С.С., Алдибекова А.Е., Тряпицына Г.А., Шапошникова И.А., Стяжкина Е.В., Обвинцева Н.А., Завьялов Е.Л., Долгушина В.Ф., Долгушин И.И., Шерстобитов А.В., Аклеев А.В. Использование ксенотрансплантации гемопоэтических клеток человека, выделенных из периферической крови взрослых людей и пуповинной крови, иммунодефицитным мышам для изучения действия ионизирующего излучения	72
--	----

5. НАША РЕКЛАМА

Региональный центр облучательных технологий	84
---	----

6. ИНФОРМАЦИЯ И ПЕРСОНАЛИИ

Анонс XI Российской научной конференции "Радиационная защита и радиационная безопасность в ядерных технологиях"	86
---	----

CONTENTS	87
-----------------	-----------

ABSTRACTS	89
------------------	-----------

Сведения об авторах статей	92
-----------------------------------	-----------

Журнал включён в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук.

***Уважаемые члены редакционной коллегии, авторы и читатели
журнала "Вопросы радиационной безопасности"!***

Сердечно поздравляю вас со знаменательным событием в российском научном сообществе – 25-летним юбилеем научно-практического журнала "Вопросы радиационной безопасности"!

Безопасность – главный приоритет в деятельности всех предприятий Госкорпорации "Росатом". Публикуемые в журнале статьи охватывают широкий круг тем, актуальных и интересных как для предприятий Росатома, так и для зарубежных читателей, но в конечном итоге именно решению этой благородной задачи – обеспечению радиационной безопасности персонала, населения и окружающей живой природы – посвящена вся деятельность нашего журнала.

ФГУП "ПО "Маяк" неслучайно является учредителем и издателем журнала. Символично, что такой журнал появился именно на нашем предприятии – первенце атомной отрасли, где создавались новые ядерные технологии, требующие глубокого научного анализа и всестороннего обоснования.

Как и всегда, в достижении амбициозных целей ключевую роль играет наука, основанная на фундаментальных знаниях и обобщении накопленного практического опыта.

В этом смысле журнал "Вопросы радиационной безопасности" является своеобразной научной площадкой для творческих дискуссий, обмена накопленным опытом и новыми знаниями, которые необходимы для обеспечения безопасности действующих и планируемых технологий и производств Госкорпорации "Росатом".

Другое важное направление в работе журнала связано с просветительской и образовательной деятельностью, повышением квалификации молодых учёных и инженеров ФГУП "ПО "Маяк" и других предприятий отрасли. Эта деятельность жизненно необходима для непрерывной передачи эстафеты накопленных знаний от преподавателя к студентам, от наставника к ученикам, от учёных к практикам.

Желаю авторам публикаций, членам редакционной коллегии и читателям журнала "Вопросы радиационной безопасности" новых творческих достижений, оптимизма и здоровья.



Генеральный директор ФГУП "ПО "Маяк"

М.И. Похлебаев

***Уважаемые члены редакционной коллегии, сотрудники
редакционно-издательского центра, читатели и авторы
научно-практического журнала "Вопросы радиационной безопасности"!***



Позвольте мне поздравить Вас от имени Межведомственного научного совета по радиохимии при Президиуме РАН и Госкорпорации "Росатом" со знаменательным событием - 25-летним Юбилеем нашего журнала!

Особенно важно подчеркнуть, что в текущем году отмечается 125-летие со дня открытия явления радиоактивности Анри Беккерелем и Марией Кюри, что в значительной мере обеспечило устойчивое развитие общества в XX и XXI веках.

За прошедшие годы радиоактивные изотопы и вещества прочно вошли в нашу жизнь и широко используются при решении многих практических задач: около 17% электроэнергии сегодня в мире производится на атомных станциях, строятся новые атомные станции, радиоактивные изотопы широко применяют-

ся в научных исследованиях, при поиске новых месторождений и технологий, в ядерной медицине.

В атомной промышленности нашей страны, 75-летний Юбилей которой отмечался в 2020 году, созданы и используются эффективные методы переработки ОЯТ, обращения с РАО, обеспечения радиационной безопасности человека и окружающей среды, а также методы дезактивации загрязнённых радиоуклидами территорий. Большой вклад в это внёс известный во всём мире легендарный комбинат ФГУП "ПО "Маяк", ставший не только первым крупным производственным предприятием в системе Госкорпорации "Росатом", но и крупным научным центром, а также организатором и издателем нашего журнала.

За прошедшие годы журнал регулярно знакомил читателей с наиболее крупными достижениями учёных и технологов в этих областях. Сегодня в отечественной атомной промышленности на основе фундаментальных научных достижений развиваются и разрабатываются новые технологии переработки ОЯТ с учётом многократного рециклирования ядерных материалов, обращения, безопасного хранения и захоронения РАО, в том числе с использованием трансмутации наиболее опасных долгоживущих изотопов амерция и других элементов, обеспечения ядерной и радиационной безопасности. За последние 10 лет в нашей стране активно развивается производство и исследование различных радиоизотопов для использования в ядерной медицине.

За прошедшие годы журнал стал хорошо известным и ведущим изданием в области развития атомной промышленности, входящим в Перечень рецензируемых научных журналов ВАК, публикующих основные результаты, полученные в ходе выполнения кандидатских и докторских диссертаций.

Особое внимание наш журнал уделяет научным статьям молодых сотрудников, готовящих свои диссертационные работы, предоставляя им приоритет в публикации.

Уверен, что и в предстоящие годы журнал "Вопросы радиационной безопасности" также будет принимать активное участие в подготовке и публикации новых и важных результатов в различных областях атомной науки и техники.

Желаю всем участвующим в подготовке и издании нашего журнала, а также его авторам и читателям здоровья, новых творческих достижений и успехов!

Председатель Межведомственного научного совета по радиохимии
при Президиуме РАН и Госкорпорации "Росатом", Академик РАН

Б.Ф. Мясоедов

Уважаемые коллеги!

В марте 2021 года исполняется 25 лет со дня выхода в свет первого номера научно-практического журнала "Вопросы радиационной безопасности", издаваемого ФГУП "ПО "Маяк". Журнал входит в список ВАК "Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук и на соискание учёной степени доктора наук" и имеет высокий индекс цитируемости в отечественных и зарубежных периодических изданиях и монографиях. Журнал рассчитан на специалистов, работающих в атомной промышленности, научных работников, а также профессорско-преподавательский состав ВУЗов, аспирантов и студентов старших курсов, чьи интересы лежат в области радиационной безопасности, охраны окружающей среды, радиационной медицины, радиоэкологии и радиобиологии.

За прошедшие годы на страницах журнала опубликовано около тысячи оригинальных научных материалов по следующим основным направлениям:

- общие вопросы радиационной безопасности, охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов;
- технологические и экологические аспекты переработки облучённого ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами;
- миграция радиоактивных веществ в природной среде, искусственных и естественных биоценозах;
- радиационный мониторинг;
- облучение человека и дозиметрия;
- медицинские и биологические последствия воздействия ионизирующего излучения на человека и биоту.

Особое внимание в журнале уделяется работам, посвящённым различным аспектам деятельности ФГУП "ПО "Маяк" и изучению радиоактивного загрязнения территории Южного Урала.

Авторами научных публикаций для журнала являются известные учёные и молодые исследователи из ведущих Российских академических институтов, предприятий атомно-промышленного комплекса, отраслевых институтов, научных организаций ФМБА, занимающихся вопросами радиационной безопасности Южного Урала, из федеральных и региональных органов Ростехнадзора, Госсанэпиднадзора и Росгидромета, а также из высших учебных заведений.

В эти юбилейные дни хочется с особой теплотой вспомнить о ветеранах предприятия, которые стояли у истоков создания журнала и внесли огромный вклад в процесс его становления и развития: Глаголенко Ю.В., Дрожко Е.Г., Ровный С.И. (первый главный редактор), Романов Г.Н., Суслов А.П., Емельянов Н.М., Стукалов П.М. (первый технический секретарь журнала), Хохряков В.В.

Огромную помощь и поддержку оказали первые члены редакционной коллегии – академики РАН: Лавёров Н.П., Мясоедов Б.Ф., Аврорин Е.Н., Адушкин В.В., Алексахин Р.М., Осипов В.И.

С целью повышения научно-технического потенциала предприятия, установления и укрепления деловых контактов с ведущими российскими исследователями и учёными, стимулирования роста творческой активности и квалификации молодых учёных и специалистов нашего предприятия, а также для повышения уровня информирования государственных организаций и общественности, редакция журнала предполагала ещё в 2020 году:

- организовать на интернет-сайте нашего предприятия отдельную страничку, где разместить все номера журнала с полнотекстовыми вариантами статей в свободном доступе;
- создать электронную версию журнала на английском языке и организовать к ней свободный доступ на сайте предприятия;
- разработать программу и начать подготовку к включению журнала в международную

базу данных научного цитирования Scopus, чтобы сделать основные положения и выводы публикуемых в журнале статей доступными для широкой зарубежной аудитории.

К сожалению, реализации намеченных планов в 2020 году помешала пандемия, но коллектив редакции приложит все усилия для скорейшей реализации намеченных планов.

Поздравляю Коллектив редколлегии, авторов и читателей журнала с юбилеем и желаю всем крепкого здоровья, новых творческих успехов и благополучия.

Главный редактор

Ю.Г. Мокров

УДК 621.384.8
© 2021

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ НА ПО "МАЯК"

*Н.В. Сотник, С.Ю. Шабуров, Н.А. Гринь, Е.А. Демченко,
М.А. Семёнов, Л.П. Волкова
Россия, г. Озёрск, ФГУП "ПО "Маяк"*

Проведена оценка возможности использования метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для измерений массовой доли примесей в плутонии и его соединениях. Выполненное техническое решение позволило провести исследование, результатом которого явилась разработка методики измерений массовой доли 24 примесей в диоксиде плутония. Подобраны основные параметры для проведения измерений с использованием спектрометра "Optima 8300", оценены метрологические характеристики методики измерений. Показано, что внедрение метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для измерений массовой доли примесей в плутонии и его соединениях в условиях производства позволяет минимизировать трудозатраты, сократить время анализа, повысить точность получаемых результатов с соблюдением норм радиационной безопасности.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ, АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ, ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННАЯ ПЛАЗМА, ПЛУТОНИЙ, МАССОВАЯ ДОЛЯ ПРИМЕСЕЙ

Защита персонала и населения от действия ионизирующей радиации является ключевым приоритетом предприятий атомной промышленности. Особую опасность для здоровья работников представляют α -излучающие нуклиды, например, плутоний, способные накапливаться в органах основного депонирования и вызывать их облучение на протяжении всей жизни человека, что значительно увеличивает риск развития злокачественных новообразований [1, 2]. Для минимизации контакта с источниками излучения на предприятиях осуществляются технические и организационные мероприятия по обеспечению радиационной безопасности, в частности, модернизируется оборудование, что позволяет уменьшить дозовые нагрузки на персонал. Так, на протяжении длительного времени на химико-металлургическом заводе измерения массовой доли примесей в плутонии и его соединениях выполнялись классическим методом атомно-эмиссионной спектроскопии в соответствии с отраслевым стандартом [3], который устанавливает химико-спектральную методику определения содержа-

ния тридцати четырёх спектральных примесей при фотографическом и квантометрическом способе регистрации спектров. Классический метод атомно-эмиссионной спектроскопии обладает рядом недостатков, основными из которых являются длительность подготовки образцов для градуировки, трудоёмкость анализа, что увеличивает время контакта с источником ионизирующего излучения, кроме того, он имеет широкие доверительные границы суммарной погрешности (от 40 до 90 %).

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) в настоящее время получил широкое распространение [4, 5] и используется во многих отраслях [6]. В его основе лежит измерение интенсивности излучения света, испускаемого на определенных длинах волн атомами, возбужденными индуктивно-связанной аргоновой плазмой. Количественное определение связано с количеством электромагнитного излучения, которое испускается, тогда как качественная информация об элементном составе пробы связана с длиной волны испускаемого излучения

[7]. Индуктивно-связанная плазма представляет собой плазменный разряд, возбуждаемый в токе аргона и поддерживаемый воздействием высокочастотного электромагнитного поля на ионизированный аргон. Температура плазмы может достигать 10000 К, что обеспечивает полную атомизацию элементов пробы и минимизирует химические эффекты интерференции. Кроме того, индуктивно-связанная плазма характеризуется высокой стабильностью, низким уровнем шумов и малой величиной фонового сигнала. Основными достоинствами метода ИСП-АЭС являются возможность одновременного многоэлементного определения; линейность градуировочной характеристики в диапазоне 4 – 6 порядков концентрации; достаточные для использования метода в разных сферах пределы обнаружения; быстрота и простота измерений; высокие метрологические показатели [7, 8].

В 2014 году в аналитической лаборатории химико-металлургического завода был введен в эксплуатацию атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой "Optima 8300". Спектрометр оснащен системой регистрации из двух детекторов. Ультрафиолетовый детектор покрывает расширенный диапазон от 165 до 403 нм. Второй детектор покрывает диапазон от 404 до 782 нм. Измерение спектрального фона производится одновременно с измерением аналитической линии. "Optima 8300" имеет специальный твердотельный радиочастотный генератор частотой 40 МГц, работающий в режиме свободного возбуждения. Конструкция прибора обеспечивает быстрый и легкий доступ к системе ввода и узлу горелки. Спектрометр управляется программным обеспечением "ICP WinLab32", основанным на удобных и общепринятых для "Windows" открывающихся меню и графических инструментах.

Для оценки возможности использования спектрометра в практике лаборатории требуется методика измерений, которая, прежде всего, обеспечивала бы более высокую радиационную безопасность персонала. С этой целью в центральной заводской лаборатории была разработана методика измерений массовой доли примесей (алюминия, бария, ванадия, вольфрама, железа, иттрия, калия, кальция,

кобальта, кремния, лантана, магния, марганца, меди, молибдена, натрия, никеля, ниобия, свинца, серебра, тантала, титана, хрома, циркония) в диоксиде плутония методом ИСП-АЭС.

Оценку количества плутония, поступающего в разряд плазмы из пробы, подготовленной к проведению измерений в соответствии с [3], проводили с использованием азотнокислых растворов с концентрацией плутония 25 г/дм³ и 2,5 г/дм³. Для каждого раствора выполнили два, три и четыре цикла экстракции; в каждом рафинате измеряли массовую концентрацию плутония спектрофотометрическим методом. Результаты измерений представлены в табл. 1.

В соответствии с [3] для измерений массовой доли примесей в диоксиде плутония используется навеска 100 мг. Возможные пути уменьшения радиационной нагрузки на персонал включают снижение массы навески анализируемого вещества и/или разбавление раствора анализируемой пробы. Снижение массы навески диоксида плутония со 100 мг до 10 мг значительно ухудшает представительность анализируемой пробы и увеличивает погрешность взвешивания навески. Процедура разбавления рафината оставляет неизменной представительность отбираемой пробы, что приводит к улучшению условий измерений и снижению радиационной нагрузки на персонал. Таким образом, было принято решение, что для снижения влияния плутония и азотной кислоты, измерения массовой доли примесей целесообразно проводить из исходного раствора с массовой концентрацией плутония 25 г/дм³ (навеска 100 мг), прошедшего четыре экстракционных цикла и разбавленного в десять раз бидистиллированной водой. В этом случае остаточная массовая концентрация плу-

Таблица 1

Результаты измерений массовой концентрации плутония в рафинатах

Концентрация плутония, мг/дм ³				
Расчётная	без экстракции	2 цикла экстракции	3 цикла экстракции	4 цикла экстракции
25 г/дм ³	24,67	35,6	4,6	0,9
2,5 г/дм ³	2,45	3,2	0,5	0,1

тония в исходном растворе составляет не более 0,1 мг/дм³. Максимальный объём раствора, поступающий в процессе измерений в распылитель спектрометра, равен 5 см³. Следовательно, при анализе каждой пробы в распылитель и горелку будет поступать не более 0,5 мкг плутония.

Для обеспечения требований радиационной безопасности было принято решение внести в спектрометр конструкционные изменения – поместить узел ввода проб и камеру горелки в защитный бокс, оснащённый приточно-вытяжной вентиляцией, предотвращающей попадание радионуклида в воздух рабочей зоны. Размещение основных узлов спектрометра таким способом позволило начать опытную эксплуатацию спектрометра для измерений массовой доли примесей в диоксиде плутония.

При разработке методики особое внимание было уделено выбору оптимальных параметров работы спектрометра "Optima 8300", аналитических линий с учётом взаимного влияния примесей и матрицы, приготовлению градуировочных растворов и подготовке проб для анализа [8].

Оптимальные параметры работы спектрометра приведены в табл. 2.

Для исключения взаимного влияния примесей и оценки их потерь при экстракции плутония определили повторяемость результатов анализа градуировочных растворов до и после

экстракции, проведённой по [3]. Полученные спектры были обработаны с помощью программного обеспечения "ICP Winlab32", по результатам обработки выявлены взаимные влияния спектральных линий примесей. Для каждой аналитической линии установлены границы аналитического сигнала фона и метод её обработки (по площади или по высоте пика). При разработке методики измерений было решено отказаться от использования внутреннего стандарта, так как введение внутреннего стандарта требуется для учёта и корректировки матричного эффекта, возникающего при наличии в исследуемом растворе "основы" – какого-либо элемента, массовая концентрация которого превышает 1000 мг/дм³. В процессе подготовки проб к проведению измерений основной элемент – плутоний – практически полностью экстрагируется (табл. 1), что исключает матричный эффект при анализе растворов анализируемых проб.

По результатам эксперимента были определены длины волн определяемых примесей (табл. 3).

Задачей стадии приготовления градуировочных растворов, а также подготовки пробы при анализе методом ИСП-АЭС является получение стабильного раствора примесей, под-

Таблица 2

Оптимальные параметры спектрометра "Optima 8300"

Наименование параметра	Установленный показатель
Мощность плазмы	1500 Вт
Плазмообразующий поток аргона	15 дм ³ /мин
Вспомогательный поток аргона	0,2 дм ³ /мин
Распыляющий поток аргона	0,7 дм ³ /мин
Высота наблюдения плазмы	15 мм
Задержка перед считыванием сигнала	30 с
Наблюдение плазмы	аксиальное

Таблица 3

Длины волн аналитических линий определяемых примесей

Примесь	Длина волны, нм	Примесь	Длина волны, нм
Серебро	328,068	Молибден	202,032
Алюминий	396,153	Натрий	588,995
Барий	233,527	Никель	231,604
Кальций	317,933	Ниобий	269,706
Кобальт	228,616	Свинец	220,353
Хром	205,560	Кремний	288,158
Медь	327,393	Тантал	226,230
Железо	234,349	Титан	334,940
Калий	766,490	Ванадий	270,093
Лантан	379,478	Вольфрам	248,923
Магний	279,077	Иттрий	360,073
Марганец	259,372	Цирконий	257,139

лежащих определению. Для части элементов (вольфрам, кремний, молибден, ниобий, тантал, титан и цирконий) стандартным способом стабилизации растворов является добавление плавиковой кислоты. В данном контексте нестабильность раствора элемента означает, что атомы этого элемента либо осаждаются из него в виде твердых соединений, либо адсорбируются на стенках сосудов, а также капиллярах и трубках системы ввода спектрометра, что в конечном итоге будет приводить к занижению результатов измерений. С другой стороны, такие элементы, как иттрий и лантан, не образуют стабильных растворов, а растворы кальция лишь относительно стабильны в присутствии плавиковой кислоты. Поэтому для приготовления градуировочных растворов были использованы как однокомпонентные стандартные образцы утверждённого типа (водные или азотнокислые растворы ионов алюминия, бария, ванадия, вольфрама, железа, иттрия, калия, кальция, кобальта, кремния, магния, марганца, меди, молибдена, натрия, никеля, свинца, серебра, титана, хрома), так и многокомпонентные, содержащие ниобий, тантал, цирконий в 0,2 % растворе плавиковой кислоты с исходной массовой концентрацией вышеперечисленных примесей 10 мг/дм³. Градуировочные растворы готовили в день проведения измерений.

Растворение проб диоксида плутония для определения примесей по [3] проводили с использованием соляной и азотной кислоты. Экспериментальным путём было установлено, что при использовании соляной и азотной кислот раствор пробы в течение длительного времени находится в стабильном состоянии: не наблюдалось выпадения осадка или значимого изменения массовой концентрации примесей в исследуемом растворе через определённые промежутки времени. Результаты измерений массовой концентрации некоторых примесей в растворах диоксида плутония в зависимости от времени, прошедшего после растворения и экстракции, приведены в табл. 4.

В результате проведённого исследования были установлены метрологические характеристики методики измерений массовой доли 24 примесей в диоксиде плутония. Для оценки случайной составляющей погрешности результатов измерений массовой доли примесей

Таблица 4

Массовая концентрация примесей в растворе диоксида плутония после экстракции

Примесь	Массовая концентрация, измеренная через промежутки времени, мг/дм ³			
	0 ч	2 ч	4 ч	24 ч
Алюминий	0,843	0,801	0,927	0,733
Вольфрам	0,225	0,259	0,239	0,207
Ванадий	0,061	0,053	0,073	0,070
Железо	3,987	3,568	4,186	3,269
Кальций	0,969	1,017	0,872	1,037
Кобальт	0,014	0,012	0,016	0,016
Кремний	3,204	2,916	3,685	3,492
Магний	0,829	0,920	0,912	0,721
Марганец	0,603	0,543	0,645	0,663
Медь	0,321	0,311	0,356	0,292
Молибден	0,525	0,509	0,478	0,499
Никель	3,088	3,212	3,551	2,841
Свинец	0,822	0,888	0,707	0,764
Титан	0,204	0,180	0,220	0,214
Хром	1,228	1,363	1,032	1,351

были проведены по 20 измерений в трёх точках диапазона. При оценке неисключённой систематической погрешности методики измерения учитывали погрешность приготовления градуировочных растворов, погрешность подготовки проб к анализу, погрешность построения градуировочной характеристики и нестабильность (или временной дрейф) средства измерений. Оценку значимости систематической составляющей погрешности методики проводили с использованием метода контрольного образца. Массовая доля примесей в контрольном образце составляла $2,5 \cdot 10^{-3}$ %. Доверительные границы суммарной погрешности для разных примесей составили от 0,22 до 0,35.

Сравнение двух методов – ИСП-АЭС и классического метода атомно-эмиссионной спектроскопии, с учётом того, что подготовка проб для проведения анализа каждым из методов идентична и выполняется в соответствии с [3], позволяет к основным недостаткам клас-

сического метода отнести длительность подготовки образцов для градуировки, трудоёмкость анализа, широкие доверительные границы суммарной погрешности (от 35 до 90 %).

В то же время достоинством метода ИСП-АЭС является экспрессность анализа (подготовка градуировочных растворов занимает до восьми часов в зависимости от количества исследуемых примесей, их приготовление производится в "чистых" условиях; измерение пяти проб выполняется за 15 мин), что является важным критерием обеспечения радиационной безопасности при выборе методики измерений.

Таким образом, использование метода ИСП-АЭС для измерений массовой доли примесей в диоксиде плутония, а также в металлическом плутонии и его соединениях позволяет сократить временные затраты на проведение анализа, повысить точность результатов измерений при аттестации готовой продукции и проведении измерений в системе государственного учёта и контроля ядерных материалов, а также позволяет снизить дозовую нагрузку на персонал за счёт уменьшения времени контакта с источниками ионизирующего излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плутоний. Радиационная безопасность / Ред. Ильин Л.А. – М.: ИздАТ, 2005. – 416 с.
2. Sokolnikov M.E., Gilbert E.S., Preston D.L. et al. Lung, Liver and Bone Cancer Mortality in Mayak Workers // *Int. J. Cancer*. – 2008. – V. 123. – No. 4. – P. 905–911.
3. ОСТ 95 555–2002 Плутоний. Методика спектрального анализа.
4. Большов М.А. Некоторые современные методы инструментального элементного анализа и тенденции их развития (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. – Т. 70. – № 9. – С. 3–13.
5. Большаков А.А., Ганеев А.А., Немец В.М. Перспективы аналитической атомной спектроскопии / *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75. – № 4. – С. 322–338.
6. Галеева Э.И., Холин К.В., Нефедьев Е.С. Возможности атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16. – № 9. – С. 63–64.
7. Карпов Ю.А. Спектральный анализ в аналитическом контроле металлургического производства / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Ч II. – 2012. – Т. 78. – № 1. – С. 3–6.
8. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. – М.: Недра, 1988. – 288 с.
9. Босс Ч.Б., Фридин К.Дж. Понятия, средства приборного обеспечения и методы в оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. – Изд. Перкин Элмер, 2004.

УДК 546.65 + 546.791 + 546.798

© 2021

ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ ОТ ИХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ*А.М. Федосеев, Б.Ф. Мясоедов, В.П. Шилов**Россия, г. Москва, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина*

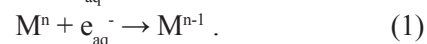
Проанализированы опубликованные данные по кинетике реакций ионов лантанидов и актинидов с e_{aq}^- , OH-радикалами, H-атомом, друг с другом и ионами d-элементов. Реакции e_{aq}^- идут с диффузионно-контролируемой скоростью с теми f-ионами, чей потенциал не отрицательнее $-2,0$ В. Реакции с OH-радикалами протекают в кинетическом режиме, константы скорости не зависят от потенциала иона, т.к. OH-радикал отрывает атом H от H_2O в гидратной оболочке иона, затем происходит перенос заряда. Окисление ионов An^{4+} протекает через образование иона An^{5+} с последующим гидролизом. Взаимодействие ионов друг с другом происходит в кинетическом режиме, константы скорости зависят от ΔE реакции и зарядов ионов. Зависимость нарушается в случае образования катион-катионных комплексов $An(V)$ с $An(VI)$ или другими ионами или реакций с перестройкой структуры.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ЛАНТАНИДЫ, АКТИНИДЫ, ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ, КИНЕТИКА, КАТИОН-КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ, ПЕРЕСТРОЙКА СТРУКТУРЫ, СЕМИВАЛЕНТНЫЕ ИОНЫ, УСТОЙЧИВОСТЬ

Водные и некоторые органические растворы ионов f-элементов (лантанидов и актинидов) используются в радиохимической промышленности. Это переработка горнорудного сырья, ядерных материалов (в основном отработавшего топлива энергетических реакторов), хранение радиоактивных отходов (в т.ч. в геологических формациях). Кроме того, ионы f-элементов в виде водных растворов мигрируют в окружающей среде. Лантаниды могут иметь степени окисления II-IV, актиниды II-VI (в случае нептуния, плутония и америция также VII). Элементы в степени окисления II-IV существуют в кислой и нейтральной среде в форме гидратированных (сольватированных) ионов $M^{2+}aq$, $M^{3+}aq$, $M^{4+}aq$, пента- и гексавалентные элементы – в форме AnO_2^+aq и $AnO_2^{2+}aq$, семивалентные в щелочных растворах – в виде $AnO_4(OH)_2^{3-}$.

В растворах, содержащих ионы f-элементов, протекают окислительно-восстановительные реакции этих ионов с различными веществами или друг с другом. На кинетику реакций влияют разность окислительных

потенциалов взаимодействующих частиц и механизмы реакций. Актиниды и осколочные элементы являются источниками радиоактивных излучений, что приводит к разрушению растворителя, в частности воды, и возникновению первичных продуктов радиолиза. Среди них гидратированный электрон e_{aq}^- , H, OH, H_2 , H_2O_2 . Гидратированный электрон – наиболее сильный восстановитель в гомогенных водных растворах. Его стандартный окислительно-восстановительный потенциал равен $-2,9$ В [1]. Примеры реакций e_{aq}^- с ионами f-элементов



Реакции гидратированного электрона с трёхвалентными Sm, Eu, Yb и тетра-, пента-, гекса- и гептавалентными актинидами имеют высокие константы скорости (от $2 \cdot 10^{10}$ до $1 \cdot 10^{11}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$) [2, 3]. Очевидно, скорости реакций контролируются диффузией. Расчёт $k_{диф}$ по уравнению Дебая выполнен в работе [4] для реакций e_{aq}^- с Eu^{3+} и с U^{4+} . Используются известные коэффициенты диффузии, радиусы и заряды гидратированных ионов. Для

Eu^{3+} $k_{\text{диф}} = 9,1 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Экстраполяция экспериментальной величины к нулевой ионной силе по уравнению Брэнстеда-Бьеррума приводит к такому же значению $k_{\text{диф}}$. Для U^{4+} $k_{\text{диф}} = 1,2 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Экспериментальная величина k была получена при высокой ионной силе. Экстраполяция к нулевой ионной силе приводит к величине, превышающей $k_{\text{диф}}$. По-видимому, реакция протекает по туннельному механизму. Вероятно, что такой же механизм осуществляется в реакциях e^- с Np(IV) , Np(VI) , Np(VII) , Pu(IV) , Pu(VI) , Pu(VII) и Am(VI) .

Константы скорости не зависят от потенциалов пар соответствующих лантанидов и актинидов [5], от -1,55 В для пары $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ до 1,59 В для пары $\text{AmO}_2^{2+}/\text{AmO}_2^+$. Только для Tm^{3+} , Am^{3+} , Bk^{3+} заметный сдвиг потенциала в отрицательную сторону ведёт к уменьшению константы скорости.

При восстановлении Np(V) до Np(IV) меняется структура иона нептуния (от NpO_2^+ до Np^{4+}), что может существенно затруднить протекание реакции. Тем не менее её скорость близка к диффузионному пределу. Поэтому предположено [6], что процесс передачи электрона в рассматриваемой реакции неадиабатический и происходит с образованием Np(IV) в электронно-возбуждённом состоянии в качестве промежуточного продукта, имеющего "неподходящую" координационную конфигурацию. Затем происходит перегруппировка этой конфигурации в конфигурацию, соответствующую гидролизованному иону Np(IV) .

Реакции ионов актинидов с атомом Н играют заметную роль в кислых растворах. В таких растворах гидратированный электрон превращается в Н. Скорость этой реакции высокая, $k = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Взаимодействие иона актинида с e_{aq}^- возможно, если $k_{\text{e}}[\text{An}^{n+}]$ сопоставимо с $k_{\text{e}}[\text{H}^+]$. Константы скорости Н с ионами актинидов значительно ниже констант скорости ионов с e_{aq}^- . По ряду UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} константа скорости k изменяется от $4,5 \cdot 10^7$ до $1,6 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, для Np^{4+} и Pu^{4+} от $< 1 \cdot 10^6$ до $1,7 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [3].

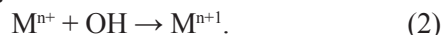
Указанные различия можно объяснить тем, что окислительно-восстановительный потенциал атома Н (-2,3 В) менее отрицательный, чем потенциал e_{aq}^- . Определённую роль играет различие в механизме реакций. Механизм вза-

имодействия e_{aq}^- с любым ионом представляет собой перенос e_{aq}^- электрона. Реакции атома Н, по-видимому, протекают с участием воды в гидратной оболочке иона. Не исключено, что первой стадией процесса является внедрение Н в молекулу воды и образование H_3O^+ , затем происходит передача электрона к центральному иону.

Зависимость логарифма констант скорости Н с U(VI) , Np(VI) , Pu(VI) , Am(VI) от потенциалов пар (или от свободной энергии реакции) близка к линейной. Следовательно, механизмы этих реакций идентичны и их скорости не контролируются диффузией.

Константы скорости реакций Н с NpO_2^+ и AmO_2^+ различаются на два порядка, хотя стандартные потенциалы пар отличаются не столь существенно. Причины не ясны.

Радикал ОН – сильный окислитель. Его стандартный потенциал, т.е. потенциал пары $\text{ОН}, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ (жидк.) при $\text{pH}=0$, равен 2,56 В [5]. Константы скорости k реакций ОН с ионами f-элементов



даны в работах [2, 3]. Для двухвалентных лантанидов и Np(III) k составляют $(13-70) \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Анализ данных приводит к заключению, что константы скорости преувеличены. Ионы Ln(II) и наиболее вероятно Np(III) были получены по реакции (1). Сравнение стандартных потенциалов пар $\text{Ln}^{3+/2+}$ и e_{aq}^- показывает, что реакция (1) сопровождается выделением значительной энергии, которая локализуется на Ln^{2+} . Возбуждённый ион Ln^{2+} реагирует с ОН быстрее. Это подтверждает сравнение констант скорости реакции Yb^{2+} с водой: Yb^{2+} , образованный по реакции (1), исчезает быстрее, чем Yb^{2+} , появляющийся при растворении YbJ_2 [7].

Константы скорости реакций ОН с M^{3+} , исключая Pr^{3+} , и также с An(IV) и An(V) почти не зависят от потенциалов пар $\text{M}^{n+1}/\text{Mn}^+$. Действительно, потенциалы пар $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ и $\text{Am}^{4+}/\text{Am}^{3+}$ равны -0,58 и 2,60 В соответственно, тогда как константы скорости составляют $4,1 \cdot 10^8$ и $3,4 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, и в растворе 1 моль/л HClO_4 константа скорости для Am(III) в четыре раза выше. Получение Pr(IV) посредством реакции (2) оказывается возможным в слабокислой среде, в которой гидролиз Pr(IV) уменьшает

потенциал пары Pr(IV)/Pr(III) , так что он приближается к потенциалу OH . Подобные величины констант скорости следует ожидать для реакций OH с Tb(III) и Sm(III) .

Перестройка структуры не влияет на скорость окисления U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+} , хотя имеется тенденция уменьшения k с увеличением E^0 пар An(V)/An(IV) по ряду U-Np-Pu . Окисление неокисгенированных ионов в диоксокатионы может быть представлено как образование иона An^{5+} и его последующий гидролиз. Формальный потенциал пары $\text{U}^{5+}/\text{U}^{4+}$ выше, чем потенциал пары $\text{UO}_2^+/\text{U}^{4+}$ на 1,1 В и достигает 1,7 В [8]. Для Np и Pu величины потенциалов пар $\text{M}^{5+}/\text{M}^{4+}$ составляют около 2 В. Поэтому радикалы OH окисляют ионы An^{4+} с такой же скоростью как ионы An^{3+} .

Высокая величина k ($18,3 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) для реакции $\text{OH} + \text{Pu(III)}$ в растворе с $\text{pH}=4$, найденная по уменьшению оптического поглощения радикала OH , заставляет предположить, что исходный раствор Pu(III) содержал примеси, реагирующие с OH .

Экспериментальные величины k ниже, чем величины, рассчитанные по уравнению Смолуховского для диффузионно-контролируемой реакции [4]. Были предложены два механизма окисления ионов радикалом OH . Согласно первому механизму скорость реакции лимитируется отрывом радикалом OH атома H от молекулы H_2O в гидратной оболочке иона [9]. По второму механизму радикал присоединяется к иону f -элемента, занимает дополнительное координационное место, затем происходит перегруппировка во внутренней координационной сфере с отщеплением OH^- . Механизм предложен в работе [10].

Константы скорости диспропорционирования An(V) , т.е. реакции между ионами AnO_2^+ $\text{AnO}_2^+ + \text{AnO}_2^+ + 4 \text{H}^+ = \text{An}^{4+} + \text{AnO}_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (3) и разностью потенциалов пар $(\text{V})/(\text{IV})$ и $(\text{VI})/(\text{V})$ даны в табл. 1. Уравнение скорости имеет вид $V = k[\text{H}^+]^n[\text{AnO}_2^+]^2$.

Приведённые данные показывают, что имеется тенденция к заметному уменьшению k при понижении ΔE^0 . Из-за неустойчивости Am^{4+} его стационарная концентрация низкая и реальный потенциал пары $\text{AmO}_2^+/\text{Am}^{4+}$ выше, чем стандартный потенциал, и ΔE в случае Am

Таблица 1

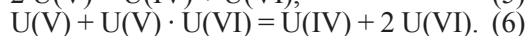
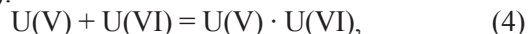
Зависимость константы скорости диспропорционирования от разности потенциалов ΔE^0 пар (V/IV) и (VI/V) .
1 моль/л HClO_4 , 25 °С

Реакция	ΔE^0 , В	n	k , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Ссылки
$\text{UO}_2^+ + \text{UO}_2^+$	0,23	1	450 ^a	[11]
$\text{NpO}_2^+ + \text{NpO}_2^+$	-0,669	2	$5 \cdot 10^{-6}$ ^b	[12]
$\text{PuO}_2^+ + \text{PuO}_2^+$	0,069	1	$3,6 \cdot 10^{-3}$ ^b	[13]
$\text{AmO}_2^+ + \text{AmO}_2^+$	-0,789	2,5	$3,6 \cdot 10^{-5}$ ^b	[14]

Примечание: ^a Интерполяция между $[\text{H}^+]=0,25$ и 2 моль/л; ^b экстраполяция от высоких температур до 25 °С.

менее отрицательно, чем ΔE для Np . Поэтому k для Am(V) выше, чем для Np(V) .

Диспропорционирование UO_2^+ замедляется ионами UO_2^{2+} [15]. Авторы [15] предлагают следующие стадии диспропорционирования U(V) :



Примеры реакций однозарядных ионов актинидов (V) с двух-, трёх- и четырёх-зарядными ионами даны в табл. 2.

Табл. 2 показывает, что k уменьшается с понижением ΔE в серии аналогичных реакций. Заслуживают внимания реакции $\text{NpO}_2^+ + \text{Co}^{3+}$ и $\text{NpO}_2^+ + \text{Ce}^{4+}$. В первом случае k ниже, хотя ΔE выше и произведение зарядов (которое входит в уравнение Дебая для расчёта константы скорости) ниже. Наиболее вероятно, Ce^{4+} гидролизует до Ce(OH)_2^{2+} , который образует катион-катионный комплекс с NpO_2^+ , что облегчает перенос заряда.

Возникновение более прочного катион-катионного комплекса в реакции $\text{UO}_2^+ + \text{Np}^{4+}$ приводит к более высокому значению k по сравнению с реакцией $\text{PuO}_2^+ + \text{Pu}^{4+}$ (хотя Pu^{4+} гидролизует сильнее, чем Np^{4+}).

Для реакции U^{4+} с AmO_2^+ константа скорости выпадает из ряда реакций U^{4+} с PuO_2^+ , AmO_2^+ , NpO_2^+ , что связано с более высоким реальным потенциалом $\text{AmO}_2^+/\text{Am}^{4+}$ из-за диспропорционирования Am^{4+} .

Таблица 2

Зависимость констант скорости реакций ионов актинидов(V) с двух-, трёх и четырёхзарядными катионами от разницы потенциалов соответствующих пар $\Delta E \cdot [\text{HClO}_4] = 1 \text{ моль/л} \cdot 25^\circ\text{C}$

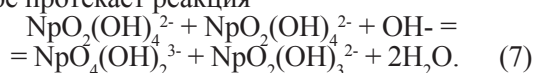
Реакция	ΔE , В	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Ссылки
$\text{NpO}_2^+ + \text{AmO}_2^{2+}$	0,753	$2,45 \cdot 10^4$	[16]
$\text{PuO}_2^+ + \text{NpO}_2^{2+}$	0,270	$2,4 \cdot 10^3$	[17]
$\text{NpO}_2^+ + \text{Co}^{3+}$	0,684	330	[18]
$\text{UO}_2^+ + \text{U}^{3+} = 2\text{U}^{4+}$	0,737	$k_1 + k_2[\text{H}^+]$, $k_1 = 5,6 \cdot 10^4$, $k_2 = 1,3 \cdot 10^5$	[19]
$\text{NpO}_2^+ + \text{Np}^{3+} = 2\text{Np}^{4+}$	0,410	41,2	[20]
$\text{UO}_2^+ + \text{Np}^{3+} = \text{U}^{4+} + \text{Np}^{4+}$	0,233	38	[21]
$\text{PuO}_2^+ + \text{Pu}^{3+} = 2\text{Pu}^{4+}$	0,029	0,115	[22]
$\text{UO}_2^+ + \text{Ce}^{4+ \text{ a}}$	1,56	$4,1 \cdot 10^7$	[23]
$\text{NpO}_2^+ + \text{Ce}^{4+}$	0,484	$9,6 \cdot 10^4$	[24]
$\text{UO}_2^+ + \text{Np}^{4+} = \text{UO}_2^{2+} + \text{Np}^{3+}$	0	$1,23 \cdot 10^3$	[21]
$\text{PuO}_2^+ + \text{Pu}^{4+} = \text{PuO}_2^{2+} + \text{Pu}^{3+}$	0,040	35	[25]
$\text{PuO}_2^+ + \text{U}^{4+} = \text{Pu}^{4+} + \text{UO}_2^{2+ \text{ b}}$	0,645	1,33	[26]
$\text{AmO}_2^+ + \text{U}^{4+}$	0,41	12	[27]
$\text{NpO}_2^+ + \text{U}^{4+ \text{ c}}$	0,177	$8 \cdot 10^{-5}$	[28]

Примечание: ^a 0,9 моль/л HClO_4 + 0,094 моль/л H_2SO_4 ; ^b 0,47–2,10 моль/л HNO_3 ; ^c экстраполяция от 60 °С.

Реакция $\text{UO}_2^+ + \text{Ce}^{4+}$ самая быстрая среди реакций, приведённых в табл. 2, благодаря высокому значению ΔE и образованию катион-катионного комплекса $\text{UO}_2^+ + \text{CeSO}_4^{2+}$.

Константы скорости многозарядных ионов друг с другом даны в табл. 3 вместе с ΔE .

В большинстве аналогичных реакций k уменьшается при снижении ΔE . Эта тенденция нарушается в случае реакций диспропорционирования Np(VI) и Am(VI) в растворах 10–17 моль/л NaOH , а также репропорционирования $\text{Np(VII)} + \text{Np(V)}$. Когда aliquota слабоокислого раствора Np(VI) или Am(VI) разбавляется раствором 17 моль/л NaOH в 10–20 раз, то полученный раствор сразу становится зелёным, то есть образуется Np(VII) или Am(VII) . В растворе протекает реакция



Константы скорости диспропорционирования весьма высокие, сравнимы с реакцией $\text{UO}_2^{2+} + \text{Eu}^{2+}$, несмотря на низкую величину ΔE . Вероятно, при контакте анионов перенос электрона происходит на более короткое расстояние, чем в случае катионов, что ускоряет реакцию. То же самое наблюдается в реакции (7), протекающей справа налево в разбавленном щелочном растворе.

Зависимость k от ΔE не наблюдается в реакциях $\text{NpO}_2^{2+} + \text{Np}^{3+}$ и $\text{UO}_2^{2+} + \text{U}^{3+}$, а также $\text{NpO}_2^{2+} + \text{Pu}^{3+}$ и $\text{UO}_2^{2+} + \text{Np}^{3+}$. Нельзя исключить, что реакция протекает через образование внутрисферного катион-катионного комплекса, в случае UO_2^{2+} он более прочный.

Реакции $\text{PuO}_2^{2+} + \text{U}^{4+}$ и $\text{NpO}_2^{2+} + \text{Np}^{4+}$ также выпадают из зависимости k от ΔE . Вероятно, окисление An^{4+} протекает через образование катиона An^{5+} с последующим его гидролизом

Таблица 3

Константы скорости реакций двух-, трёх- и четырёхзарядных ионов с многозарядными ионами

Реакция	Среда, моль/л	ΔE^0 , В	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Ссылки
$UO_2^{2+} + Eu^{2+}$		0,51	$1,43 \cdot 10^4$	[29]
$PuO_2^{2+} + Fe^{2+}$	HClO ₄	0,195	$1,7 \cdot 10^3$	[30]
$NpO_2(OH)_4^{2-} + NpO_2(OH)_4^{2-}$	NaOH, 10–15	~0	~ 10^4	[4]
$AmO_2(OH)_4^{2-} + AmO_2(OH)_4^{2-}$	NaOH, 15–17	~0	~ 10^4	[4]
$NpO_2^{2+} + Np^{3+}$	HClO ₄ , 0,1	1,079	$2,23 \cdot 10^4$	[19]
$UO_2^{2+} + U^{3+}$	HClO ₄ , 1,0	0,737	$5,5 \cdot 10^4$	[19]
$NpO_2(OH)_3^{2-} + NpO_4(OH)_2^{3-}$	LiOH, 0,033–2,0	~0,4	$2 \cdot 10^7$	[31]
$NpO_2^{2+} + Pu^{3+}$	HClO ₄ , 1,0	0,230	$k_1 + k_2/[H^+]$ $k_1=35,1$, $k_2=3,15$	[17]
$UO_2^{2+} + Np^{3+}$	HClO ₄ , 1,0	0,003	39	[21]
$PuO_2^{2+} + Pu^{3+}$	HClO ₄ , 1,0	0,040	2,66	[25]
$NpO_2^{2+} + U^{4+}$	HClO ₄	0,846	10,9	[32]
$PuO_2^{2+} + U^{4+}$	HClO ₄ , 1,5	0,576	3,14	[33]
$NpO_2^{2+} + Np^{4+}$	HClO ₄ , 0,60–1,92	0,669	$5,54 \cdot 10^{-2}/[H^+]^2 + 1,97 \cdot 10^{-2}/[H^+]^3$	[34]
$PuO_2^{2+} + Np^{4+}$	HClO ₄ , 0,14–0,37	0,399	$5 \cdot 10^{-3}/[H^+]^{2,3}$	[35]
$NpO_2^{2+} + Pu^{4+}$	HClO ₄	0,201	$3,2 \cdot 10^{-3}/[H^+]^2$	[17]
$Am(IV) + Am(IV)$	pH=2–4	1,80	$2k=6 \cdot 10^6$	[36]
$Am(IV) + Am(IV)$	pH=5,1		$2k=1 \cdot 10^7$	[37]
$Pu^{4+} + Pu^{4+}$	HClO ₄ , 0,1–1,0	–0,029	$3 \cdot 10^{-5}/[H^+]^3$	[38]
$U^{4+} + Ce^{4+}$		1,33	$9,45 \cdot 10^3$	[39]
$Pu^{4+} + Ce^{4+}$		0,685	22	[40]
$U^{4+} + Pu^{4+}$	HClO ₄	0,616	$36/[H^+]^2$	[41]
$Np^{4+} + Pu^{4+}$	HClO ₄ , 0,33–1,4	0,439	$0,254/[H^+]^3$	[42]

до AnO_2^+ . Потенциал пары An^{5+}/An^{4+} для U ниже, чем для Np. Поэтому реакция с U^{4+} идёт быстрее, чем с Np^{4+} .

Диспропорционирование Am(IV) было изучено в растворах с pH=2–4 и pH=5,1. В этих условиях Am^{4+} гидролизует до $Am(OH)_n^{(4-n)+}$. В первом приближении мы считаем, что в реакции $Am^{3+}+OH$ возникает $AmOH^{3+}$, который впоследствии диспропорционирует.

В работе [4] по уравнению Дебая были

рассчитаны константы скорости реакций с участием Eu^{2+} , U^{3+} , U^{4+} , NpO_2^{2+} , $Np(VI)$, Pu^{4+} , $Am(IV)$. Только при диспропорционировании Am(IV) экспериментальная величина k приближается к диффузионному пределу. Это связано с высоким значением ΔE .

Ионы, чьи потенциалы окисления или восстановления выходят за интервал разложения H_2O (пределы выделения O_2 или H_2), нестабильны в водных растворах. Механизмы

таких реакций рассмотрены в [43]. Например, кинетика восстановления Np(VII) (в растворе 1 моль/л HClO_4 формальный потенциал пары Np(VII)/Np(VI) E^f составляет 2,20 В [44]) в 0,18–2,85 моль/л HClO_4 описывается уравнением [45]

$$-d[\text{Np(VII)}]/dt = k_1[\text{Np(VII)}] + k_2[\text{Np(VII)}]^2,$$

причём

$$\lg(k_1 \cdot 10^3) = (-0,117 \pm 0,009) + (1,15 \pm 0,02)\lg[\text{H}^+],$$

$$\lg k_2 = (0,644 \pm 0,012) + (0,150 \pm 0,030)\lg[\text{H}^+],$$

где k_1 выражено в с^{-1} , k_2 – в $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Принято считать, что в реакциях разложения воды сильным окислителем первой стадией является отщепление радикала OH^\cdot , т.е. при восстановлении Np(VII) в кислой среде протекает процесс



Однако сравнение потенциала пары Np(VII)/(VI) и потенциала OH^\cdot в кислой среде приводит к выводу, что такая реакция мало вероятна. Термодинамически более выгоден путь окисления H_2O до H_2O_2 . Стандартный потенциал пары $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ равен 1,78 В [5], т.е. Np(VII) способен окислить H_2O до H_2O_2 .

Чтобы был реализован путь через образование H_2O_2 , в реакции должны участвовать два иона Np(VII) . Во-первых, ионы Np(VII) димеризуются



Для Np(VII) в кислой среде предполагается форма $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^+$ [4], и связь между ионами Np(VII) осуществляется через группы OH от каждого иона. Димер термически активируется



Далее



Во-вторых, протекает протонизация ионов Np(VII)

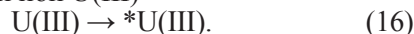
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NpO}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2^+$ (14) и термическая активация протонированных ионов. Возбуждённый протонированный ион Np(VII) образует с невозбуждённым ионом Np(VII) димер, так называемый эксимер, который распадается – реакция (11).

Подобный механизм имеет место в случае восстановления AmO_2^{2+} в растворе кислоты и Pu(VII) в щелочной среде.

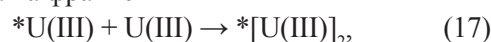
Ионы с потенциалом более отрицательным, чем потенциал пары H^+/H_2 , окисляются водой с выделением H_2 . К таким относится U(III) . Убыль U(III) в растворах HCl и $\text{HCl}+\text{LiCl}$ подчиняется закону скорости первого порядка по урану. Считается, что окислителем выступает ион H^+ , первой стадией является реакция



Сравнение потенциалов пар U(IV)/(III) и H^+/H приводит к заключению о невозможности этой реакции. Термодинамически реален путь восстановления двух ионов H^+ или двух молекул H_2O до H_2 . Такой путь требует участия двух ионов U(III) . Совместить первый порядок и 2 иона U(III) можно следующим образом [43]. В результате термической активации возникает возбуждённый ион U(III)



Далее идут реакции образования димера и распада на фрагменты



Рассмотрение литературных данных по устойчивости Ln^{2+} и An^{2+} в дезаэрированных водных растворах и растворах тетрагидрофурана, гексаметилфосфортриамида и др. показывает [7], что процесс окисления, протекающий по закону скорости первого порядка, аналогичен процессу в случае окисления U(III) , т.е. связан с возникновением эксимера.

В табл. 4 приведены данные по влиянию E^f и заряда ионов семивалентных f- и d-элементов и Ru(VIII) на их устойчивость, $t_{1/2}$, в растворе 1 моль/л NaOH .

Таблица 4

 Влияние E^f и заряда иона на $t_{1/2}$

Ион	E^f , В	$t_{1/2}$, с [13]
$\text{NpO}_4(\text{OH})_2^{3-}$	0,59 [46]	$1,6 \cdot 10^8$
$\text{PuO}_4(\text{OH})_2^{3-}$	0,85 [46]	$1,3 \cdot 10^4$
$\text{AmO}_4(\text{OH})_2^{3-}$	1,05 [46]	60
RuO_4^-	0,59 [5]	$2,6 \cdot 10^5$
MnO_4^-	0,56 [5]	$2,4 \cdot 10^6$
RuO_4	0,85 [5]	100

Таблица 5

Примеры реакций с перестройкой структуры ионов актинидов и без неё

Реакция	ΔE , В	ZAZB	k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{NpO}_2^{2+} \rightarrow \text{PuO}_2^{2+} + \text{NpO}_2^{2+}$	0,270	2	$2,4 \cdot 10^3$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{Np}^{3+} \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{Np}^{4+} *$	0,233	3	38
$\text{UO}_2^{2+} + \text{U}^{3+} \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{U}^{4+} *$	0,737	3	$5,5 \cdot 10^4$
$\text{NpO}_2^{2+} + \text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{NpO}_2^{2+} + \text{Pu}^{4+}$	0,230	6	35,1
$\text{NpO}_2^{2+} + \text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{NpO}_2^{2+} + \text{PuO}_2^{2+} *$	0,201	8	$3,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{NpO}_2^{2+} + \text{U}^{4+} \rightarrow \text{NpO}_2^{2+} + \text{UO}_2^{2+} *$	0,846	8	10,9

Примечание. * Реакция с перестройкой структуры.

Видно, что при равном заряде 3- устойчивый ион снижается с ростом E^f . При равном потенциале 0,59 В для Np(VII) и Ru(VII) устойчивость уменьшается при снижении заряда от 3- до 1-.

Следует отметить, что перестройка структуры ионов играет заметную роль в кинетике реакций актинидов. Примеры таких реакций даны в табл. 5.

При почти равном значении ΔE и близком произведении зарядов в реакциях с перестройкой структуры константы скорости меньше на 2–4 порядка констант скорости реакций без перестройки структуры. Увеличение ΔE на 0,5–0,6 В уравнивает константу скорости с перестройкой структуры с константой скорости реакции без перестройки структуры, близкой по произведению зарядов.

В щелочных растворах Np(VI) легко окисляется многими реагентами [46]. Переход $\text{N(VI)} \rightarrow \text{Np(VII)}$ сопровождается минимальным изменением структуры. В слабых растворах, насыщенных N_2O , Np(VI) не окисляется радикалами OH ни при гамма-радиолизе, ни при импульсном радиолизе, так как Np(VI) существует в виде катиона $\text{NpO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (пентагональная бипирамида), а Np(VII) – в виде катиона $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^+$ (октаэдр).

Таким образом, кинетика реакций ионов f-элементов зависит от многих факторов: потенциалов реагирующих частиц, заряда ионов, образования катион-катионных комплексов, перестройки структуры ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Своллоу А. Радиационная химия. – М.: Атомиздат, 1976. – 280 с.
2. Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И. Радиолиз водных растворов лантанидов и актинидов. – М.: Наука, 1983. – 240 с.
3. Пикаев А.К., Шилов В.П., Гоголев А.В. Радиационная химия водных растворов актинидов // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – № 9. – С. 845–873.
4. Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М. Влияние окислительного потенциала и заряда ионов f-элементов на кинетику реакций с их участием // Радиохимия. – 2018. – Т. 60. – № 6. – С. 483–490.
5. Bratsch S.G. Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1989. – V. 18. – No. 1. – P. 1–21.
6. Schmidt K.H., Gordon S., Thompson R.C., Sullivan J.C. A Pulse Radiolysis Study of the Reduction of Neptunium(V) by Hydrated Electron // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1980. – V. 42. – No. 4. – P. 611–615.
7. Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М. Механизм окисления двухвалентных f-элементов в дезаэрированных водных и органических растворах // Радиохимия. – 2012. – Т. 54. – № 5. – С. 416–418.
8. Шилов В.П. Оценка устойчивости комплекса урана(IV) с анионами $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ // Радиохимия. – 1991. – Т. 36. – № 6. – С. 26–29.

9. Бердников В.М. О механизме взаимодействия радикала ОН с ионами переменной валентности // Журнал физической химии. – 1973. – Т. 47. – № 11. – С. 2753–2761.
10. Golub D., Cohan H., Meyerstein D. Kinetics and Mechanism of Single Electron Oxidations of the Tervalent Uranium Ion, $U^{3+}(aq)$, by Free Radicals in Aqueous Solutions // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1985. – No. 4. – P. 641–644.
11. Ekstrom A. Kinetics and Mechanism of the Disproportionation of Uranium(V) // Inorg. Chem. – 1974. – V. 13. – No. 9. – P. 2237–2241.
12. Колтунов В.С., Тихонов М.Ф. Кинетика диспропорционирования нептуния(V) в хлорно-кислом растворе // Журнал физической химии. – 1974. – Т. 48. – № 4. – С. 800–864.
13. Rabideau S.W. The Kinetics of the Disproportionation of Plutonium(V) // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – V. 79. – No. 24. – P. 6350–6353.
14. Coleman J.C. The Kinetics of the Disproportionation of Americium(V) // Inorg. Chem. – 1963. – V. 2. – No. 1. – P. 51–57.
15. Newton T.W., Baker F.B. A Uranium(V)-Uranium(VI) Complex and Its Effect on the Uranium(V) Disproportionation Rate // Inorg. Chem. – 1965. – V. 4. – No. 8. – P. 1166–1170.
16. Woods M., Sullivan J.C. Kinetic Study of the Reduction of Americium (VI) by Neptunium(V) // Inorg. Chem. – 1974. – V. 13. – No. 11. – P. 2774–2775.
17. Fulton R.B., Newton T.W. Kinetics of the Oxidation of Plutonium(III) by Neptunium(VI) // J. Phys. Chem. – 1970. – V. 74. – No. 8. – P. 1661–1669.
18. Sullivan J.C., Thompson R.C. Reduction of Cobalt(III) by Neptunium(V) and the Neptunium(V)-Chromium(III) Complex // Inorg. Chem. – 1967. – V. 6. – No. 10. – P. 1795–1798.
19. Newton T.W., Fulton R.B. Kinetics of the Uranium(III)-Uranium(VI) and the Neptunium(III)-Neptunium(VI) Reactions in Aqueous Perchlorate Solutions // J. Phys. Chem. – 1970. – V. 74. – No. 14. – P. 2797–2801.
20. Hindman J.C., Sullivan J.C., Cohan D. Kinetics of the Neptunium(III)-Neptunium(V) Reaction in Perchlorate Solution // J. Amer. Chem. Soc. – 1958. – V. 80. – No. 8. – P. 1812–1814.
21. Newton T.W. Kinetics of the Reaction between Neptunium(III) and Uranium(VI) in Aqueous Perchlorate Solutions // J. Phys. Chem. – 1970. – V. 74. – No. 8. – P. 1655–1661.
22. Connick R.E. Mechanism of the Disproportionation of Plutonium (V) // J. Amer. Chem. Soc. – 1949. – V. 71. – No. 5. – P. 1528–1533.
23. Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К. Исследование кинетики реакций Ce(IV) с U(V) и Cu(I) в кислых водных растворах методом импульсного радиолиза // Химия высоких энергий. – 1997. – Т. 31. – № 2. – С. 71–74.
24. Ekstrom A., McLaren A. The Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Np(V) by Ce(IV) // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1972. – V. 34. – No. 6. – P. 2015–2022.
25. Rabideau S., Kline R.J. Kinetics of Oxidation-Reduction Reactions of Plutonium. The Reaction between Plutonium(VI) and Plutonium(III) in Perchlorate Solution // J. Phys. Chem. – 1958. – V. 62. – No. 5. – P. 617–620.
26. Марченко В.И., Колтунов В.С. Кинетика взаимодействия ионов плутония с четырёхвалентным ураном в азотнокислом растворе. III. Восстановление Pu(V) // Радиохимия. – 1974. – Т. 16. – № 4. – С. 496–502.
27. Блохин Н.Б., Ермаков В.А., Рыков А.Г. Окислительно-восстановительные реакции актинидов. XXVI. Кинетика реакции уран(IV)-америций(V) в перхлоратных растворах // Радиохимия. – 1974. – Т. 16. – № 4. – С. 551–553.
28. Блохин Н.Б., Ермаков В.А., Рыков А.Г. Окислительно-восстановительные реакции актинидных элементов. XXVII. Кинетика реакции уран(IV)-нептуний(V) в перхлоратных растворах // Радиохимия. – 1974. – Т. 16. – № 3. – С. 355–360.
29. Ekstrom A., Johnson D.A. The Kinetics and Mechanism of the Reaction of U(VI) with Eu(II) // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1974. – V. 36. – No. 11. – P. 2557–2562.
30. Newton T.W., Baker F.B. The Kinetics of the Reaction between Plutonium(VI) and Iron(II) // J. Phys. Chem. – 1963. – V. 67. – No. 7. – P. 1425–1432.
31. Пикаев А.К., Шилов В.П. Исследование кинетики реакции радикалов О- с ионами нептуния(VI) методом импульсного радиолиза // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1978. – № 9. – С. 2136–2139.
32. Sullivan J.C., Zielen A.J., Hindman J.C.

- Kinetics of the Reduction of Neptunium(VI) by Uranium(IV) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – V. 82. – No. 20. – P. 5288–5292.
33. Newton T.W. The Kinetics of the Reaction between Pu(VI) and U(IV) // *J. Phys. Chem.* – 1958. – V. 62. – No. 8. – P. 943–947.
34. Рыков А.Г., Яковлев Г.Н. Окислительно-восстановительные реакции актинидов. I. Кинетика реакции между нептунием(IV) и нептунием(VI) в перхлоратных растворах // *Радиохимия.* – 1966. – Т. 8. – № 1. – С. 20–26.
35. Рыков А.Г., Тимофеев Г.А., Чистяков В.М. Окислительно-восстановительные реакции актинидных элементов. XIII. Кинетика реакции нептуний(IV)-плутоний(VI) в перхлоратных растворах // *Радиохимия.* – 1969. – Т. 11. – № 4. – С. 455–458.
36. Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И. Применение метода импульсного радиолиза для исследования свойств америция(IV) в водных растворах // *Докл. АН СССР.* – 1977. – Т. 232. – № 2. – С. 387–390.
37. Gordon S., Mulac W.A., Schmidt K.H. et al. Pulse Radiolysis Studies of Americium Ions in Aqueous Perchlorate Media // *Inorg. Chem.* – 1978. – V. 17. – No. 2. – P. 294–296.
38. Rabideau S.W. Equilibria and Reaction Rates in the Disproportionation of Pu(IV) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75. – No. 4. – P. 798–801.
39. Baker F.B., Newton T.W., Kahn M. The Kinetics of the Reaction between Uranium(IV) and Cerium(IV) // *J. Phys. Chem.* – 1960. – V. 64. – No. 1. – P. 109–112.
40. Ekstrom A., McLaren A.B. The Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Pu(IV) by Ce(IV) in Sulphate and Nitrate Media // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1971. – V. 33. – No. 10. – P. 3511–3520.
41. Newton T.W. The Kinetics of the Reaction between Pu(IV) and U(IV) // *J. Phys. Chem.* – 1959. – V. 63. – No. 9. – P. 1493–1497.
42. Рыков А.Г., Тимофеев Г.А., Яковлев Г.Н. Окислительно-восстановительные реакции актинидных элементов. IX. Кинетика реакции между нептунием (IV) и плутонием(IV) в перхлоратной среде // *Радиохимия.* – 1969. – Т. 11. – № 4. – С. 413–418.
43. Шилов В.П. Роль димеров в реакциях окисления и восстановления ионов актинидов водой // *Журнал физической химии.* – 1996. – Т. 70. – № 10. – С. 1915–1917.
44. Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М. Оценка потенциала пары Np(VII)/(VI) в кислой среде с помощью реакции $\text{Ag(I)} + \text{Np(VII)} = \text{Ag(II)} + \text{Np(VI)}$ // *Радиохимия.* – 2009. – Т. 51. – № 2. – С. 121–122.
45. Sullivan J.C., Zielen A.J. The Oxidation of Water by Np(VII) in Aqueous Perchloric Acid Media // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1969. – V. 5. – No. 11. – P. 927.
46. Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П. и др. Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция. – М.: Наука, 1977. – 150 с.

УДК 546.791.6

© 2021

УРАНОФОСФАТЫ И УРАНОАРСЕНАТЫ ОДНОВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КАК ФОРМЫ СВЯЗЫВАНИЯ УРАНА В ПРИРОДНОЙ СРЕДЕ И РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

*О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, К.А. Клиньшова,
Д.В. Соколов, М.Д. Назмутдинов*

*Россия, г. Нижний Новгород, Национальный Исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

На основании данных рентгенографии, ИК-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного и химического анализа установлены закономерности изменения состава, строения и свойств в ряду соединений $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ (A^I – H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , B^V – P, As). Исследована химическая устойчивость уранофосфатов и ураноарсенатов одновалентных элементов в водных растворах, определены кислотно-основные интервалы существования соединений, идентифицированы продукты гидролиза, определена растворимость, вычислены произведения растворимости.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: УРАНОФОСФАТЫ, УРАНОАРСЕНАТЫ, ОДНОВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, РЕНТГЕНОГРАФИЯ, ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ, СТРОЕНИЕ, ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ, РАСТВОРИМОСТЬ

Среди устойчивых форм связывания урана в природных условиях хорошо известны такие, как черниковит $HPUO_6 \cdot 4H_2O$, натриевый отенит $NaPUO_6 \cdot 3H_2O$, метаанколеит $KPUO_6 \cdot 3H_2O$, гидроураноспинит $NaAsUO_6 \cdot 4H_2O$, эльвайлерит $NaAsUO_6 \cdot 3H_2O$, абернатит $KAsUO_6 \cdot 4H_2O$, являющиеся широко распространёнными минералами. Они составляют ряд соединений с общей формулой $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$, где A^I – различные элементы в степени окисления +1, B^V – P, As. Строение таких соединений предполагает возможность изоморфного замещения атомов или групп атомов на другие атомы с различными радиусами и зарядами [1–6]. Поэтому наряду с изотопами урана они могут связывать другие экологически опасные радионуклиды. Потенциально обладая высокой химической устойчивостью и низкой растворимостью, уранофосфаты и ураноарсенаты способны ограничивать миграцию радионуклидов в окружающей среде [7, 8]. Их образование также возможно и в технологических процессах на различных стадиях ядерного топливного цикла. В дополнение к указанным свойствам высокая радиационная и термическая устойчивость этих соединений делает возможным их использо-

вание в качестве кристаллических матриц для отверждения жидких высокоактивных отходов и их последующего длительного хранения [9, 10]. Любые варианты использования уранофосфатов и ураноарсенатов требуют всестороннего систематического исследования их состава, строения и свойств. Поскольку большинство стадий ядерного топливного цикла основаны на растворных технологиях, такие исследования неизбежно должны включать вопросы химической устойчивости соединений урана в водных растворах.

Известные в научной литературе публикации носят частный характер, затрагивают лишь отдельных представителей рассматриваемого ряда соединений и посвящены ограниченному аспектам исследования [11–20]. Работы были проведены в разный временной период с использованием разнообразной техники и по этой причине характеризуются различной степенью достоверности. Некоторые из проведённых исследований следует считать лишь ориентировочными, а полученные в них результаты требуют проверки, подтверждения и дополнения.

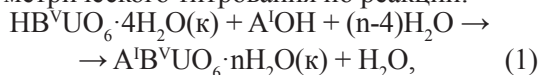
В этой связи в данной работе проведено физико-химическое исследование уранофосфа-

тов и ураноарсенатов одновалентных элементов и установлены закономерности изменения состава, строения и свойств в ряду соединений $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ (A^I – H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , B^V – P, As).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений $A^I(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2O$ (A^I – Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , B^V – P, As)

Уранофосфаты и ураноарсенаты щелочных элементов и аммония синтезировали способом рН-метрического титрования по реакции:

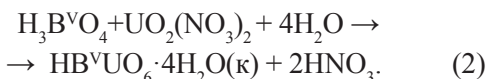


где A^I – Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ .

Для этого навеску $HB^V UO_6 \cdot 4H_2O$ массой 1 г помещали в 100 мл 0,1 М $A^I An$ (An – Cl^- , NO_3^-) и к полученному насыщенному раствору приливали 0,1 М $A^I OH$ небольшими порциями по 0,1–0,5 мл. Использование гидроксидов для проведения ионного обмена позволило сместить равновесие реакции (1) вправо и уменьшить время синтеза. Полноту обмена контролировали по кривым титрования в координатах рН – моль-экв $A^I OH$ на количество $HB^V UO_6 \cdot 4H_2O$. Продукты титрования отделяли от раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Синтез уранофосфорной и ураномышьяковой кислот

Уранофосфорную $HPUO_6 \cdot 4H_2O$ и ураномышьяковую $HAsUO_6 \cdot 4H_2O$ кислоты, которые использовали в качестве ионообменных матриц при синтезе соответствующих уранофосфатов и ураноарсенатов, получали по реакции осаждения из раствора:



При синтезе обращали внимание на температурный режим протекания реакции и кислотность образующегося маточного раствора, только кислая среда которого обеспечивала получение соединений достаточной степени чистоты.

Для осаждения $HPUO_6 \cdot 4H_2O$ к 100 мл 1,5 моль/л H_3PO_4 добавляли 60 мл 1 моль/л $UO_2(NO_3)_2$ со скоростью 6–10 капель в минуту при интенсивном перемешивании и температуре 5–10 °С. Перемешивание при пониженной температуре продолжали в течение трёх суток, после чего образовавшийся осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали охлаждённой дистиллированной водой и высушивали в боксе при температуре 18–25 °С.

Синтез $HAsUO_6 \cdot 4H_2O$ проводили в круглодонной колбе ёмкостью 0,5 л, в которую помещали 100 мл 0,15 моль/л H_3AsO_4 и приливали по каплям при интенсивном перемешивании 20 мл 0,25 моль/л $UO_2(NO_3)_2$. Затем колбу с рабочим раствором присоединяли к обратному холодильнику и нагревали на песчаной бане в течение трёх суток. Образовавшийся осадок $HAsUO_6 \cdot 4H_2O$ отделяли от раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали в боксе с воздушной атмосферой при 18–25 °С.

Все реактивы, используемые при синтезе исследуемых соединений и в дальнейших исследованиях, соответствовали квалификации ХЧ.

Методы анализа и исследования

Элементный состав полученных соединений в пересчёте на оксиды определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, используя способ фундаментальных параметров с поправочными коэффициентами чувствительности. Образцы сравнения готовили смешиванием и перетиранием оксидов или солей соответствующих элементов, входящих в структуру анализируемых соединений. Интенсивность флуоресцентного рентгеновского излучения исследуемых урансодержащих соединений и образцов сравнения измеряли с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-900 HL фирмы Shimadzu.

Содержание воды определяли гравиметрическим методом. Для этого образцы соединений массой 0,2–0,4 г нагревали при температуре 600 °С в течение двух часов.

Для определения рентгенографических характеристик исследуемых соединений, уста-

новления фазовой индивидуальности полученных образцов, идентификации труднорастворимых продуктов гидролиза соединений урана в гетерогенных водно-солевых системах использовали метод рентгенографии. Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu с использованием излучения CuK_α .

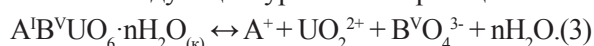
Исследование функционального состава уранофосфатов и ураноарсенатов проводили с помощью метода ИК спектроскопии. Для записи ИК-спектров использовали спектрофотометр FTIR-8400S (Shimadzu). Образцы готовили в виде таблеток с KBr и суспензий в вазелиновом масле.

Исследование химической устойчивости соединений $A^k B^l \text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах

Для изучения химической устойчивости уранофосфатов и ураноарсенатов в водных растворах навески исследуемых веществ (около 300 мг) заливали водными растворами HClO_4 , NaOH соответствующей концентрации или бидистиллированной водой. Эксперименты проводили в герметичных пластиковых ёмкостях с минимальным свободным объёмом для исключения контакта растворов с углекислым газом атмосферы. Растворы гидроксида натрия, не содержащие CO_2 , готовили по методике, изложенной в [21, 22]. Во всех экспериментах использовали бидистиллированную воду без примеси CO_2 [22]. Содержимое ёмкостей периодически перемешивали в течение нескольких месяцев и измеряли величину pH для наблюдения за состоянием системы. После достижения постоянного значения pH осадок отделяли от раствора центрифугированием с помощью центрифуги ЦЛН-2 при скорости 9000 об./мин. Твёрдую фазу промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре и исследовали методами рентгенофазового анализа и рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Концентрацию урана (VI), фосфора (V) и мышьяка (V) определяли спектрофотометрически [23, 24]. Отсутствие взвешенных и коллоидных частиц контролировали методами тубидиметрии и нефелометрии.

Расчёт произведений растворимости $A^k B^l \text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Произведения растворимости труднорастворимых уранофосфатов и ураноарсенатов рассчитывали с использованием полученных данных о растворимости. Переход труднорастворимого соединения в раствор был представлен следующим уравнением реакции:



Константа равновесия этой реакции с учётом постоянства активности соединения в твёрдой фазе и молекул воды является произведением растворимости K_s [25]:

$$K_s(A^k B^l \text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = a(A^+) \cdot a(\text{UO}_2^{2+}) \cdot a(B^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}). (4)$$

При расчёте активностей ионов, фигурирующих в этом уравнении, учитывали, что U(VI), P(V) и As(V) в водных растворах существуют в виде различных ионно-молекулярных форм, представленных в табл. 1 [26–29].

Коэффициенты активности ионов рассчитывали по уравнению Дебая-Хюкеля с учётом теории специфического ионного взаимодействия [26]:

$$\lg \gamma_{z\pm} = -z^2 \cdot 0,5090 \cdot I^{0,5} / [1 + 1,5 \cdot I^{0,5}] + \sum \epsilon_{z\pm, m, l} \cdot C_m, (5)$$

где I – ионная сила раствора;

$\epsilon_{z\pm, m, l}$ – коэффициент ионного взаимодействия иона с зарядом $z\pm$ с противоионами (общее число учтённых ионов m) [26];

C_m – молярная концентрация m -го противоиона в растворе.

Коэффициенты активности молекулярных форм принимали равными единице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерности изменения состава и строения уранофосфатов и ураноарсенатов

Результаты химического анализа уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов и соответствующих водородных форм представлены в табл. 2. Эти данные свидетельствуют о том, что полученные в нашей работе уранофосфаты и ураноарсенаты лития, натрия, калия, рубидия, цезия, аммония, а также уранофосфорная и ураномышьяковая кислоты являются формульными аналогами и соответствуют

Таблица 1

Константы равновесия реакций урана (VI), фосфора (V) и мышьяка (V) в водных растворах

Уравнение реакции	Константа равновесия		ссылка
	обозначение	значение	
Общее уравнение реакции $i\text{UO}_2^{2+} + j\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_i(\text{OH})_j^{(2i-j)} + j\text{H}^+$ Константа равновесия K_{Uij}			
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	K_{U11}	$5,62 \cdot 10^{-6}$	[26, 27]
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	K_{U12}	$7,08 \cdot 10^{-13}$	
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	K_{U13}	$5,62 \cdot 10^{-21}$	
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	K_{U14}	$3,98 \cdot 10^{-33}$	
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	K_{U21}	$2,00 \cdot 10^{-3}$	
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	K_{U22}	$2,40 \cdot 10^{-6}$	
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	K_{U35}	$2,82 \cdot 10^{-16}$	
$3\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7\text{H}^+$	K_{U37}	$6,31 \cdot 10^{-33}$	
$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$	K_{U47}	$1,26 \cdot 10^{-22}$	
Общее уравнение реакции $\text{UO}_2^{2+} + j\text{H}_3\text{B}^{\text{VO}}\text{O}_4^0 \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{H}_j\text{B}^{\text{VO}}\text{O}_4)_j^{[(h-3)j+2]} + j(3-h)\text{H}^+$ Константа равновесия K_{UBhj}			
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4^0 \leftrightarrow \text{UO}_2\text{HPO}_4^0 + 2\text{H}^+$	K_{UP11}	$7,77 \cdot 10^{-3}$	[28]
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4^0 \leftrightarrow \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+ + \text{H}^+$	K_{UP21}	$13,19 \cdot 10^0$	
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4^0 \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^0 + 2\text{H}^+$	K_{UP22}	$4,37 \cdot 10^0$	
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{AsO}_4^0 \leftrightarrow \text{UO}_2\text{HASO}_4^0 + 2\text{H}^+$	K_{UAs11}	$1,45 \cdot 10^{-2}$	[29]
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{AsO}_4^0 \leftrightarrow \text{UO}_2\text{H}_2\text{AsO}_4^+ + \text{H}^+$	K_{UAs21}	$22,90 \cdot 10^0$	
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{AsO}_4^0 \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2^0 + 2\text{H}^+$	K_{UAs22}	$2,14 \cdot 10^0$	
Общее уравнение реакции $\text{H}_3\text{B}^{\text{VO}}\text{O}_4 \rightleftharpoons h\text{H}^+ + \text{H}_{(3-h)}\text{B}^{\text{VO}}\text{O}_4^{h-}$ Константа равновесия K_{Bh}			
$\text{H}_3\text{PO}_4^0 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^+$	K_{P1}	$7,24 \cdot 10^{-3}$	[28]
$\text{H}_3\text{PO}_4^0 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	K_{P2}	$4,47 \cdot 10^{-10}$	
$\text{H}_3\text{PO}_4^0 \leftrightarrow 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	K_{P3}	$2,00 \cdot 10^{-22}$	
$\text{H}_3\text{AsO}_4^0 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^+$	K_{As1}	$5,75 \cdot 10^{-3}$	[29]
$\text{H}_3\text{AsO}_4^0 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{HASO}_4^{2-}$	K_{As2}	$1,00 \cdot 10^{-9}$	
$\text{H}_3\text{AsO}_4^0 \leftrightarrow 3\text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	K_{As3}	$2,51 \cdot 10^{-21}$	

известным в литературе соединениям, состав которых отображается общей формулой следующего вида $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{B}^{\text{V}} - \text{P, As}$).

Отличительной особенностью уранофосфатов и ураноарсенатов элементов первой груп-

пы Периодической системы является весьма небольшое количество молекулярной H_2O в их формульной единице, которое имеет тенденцию уменьшаться с увеличением радиуса межслоевого атома. Так, для соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{PUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и

Таблица 2

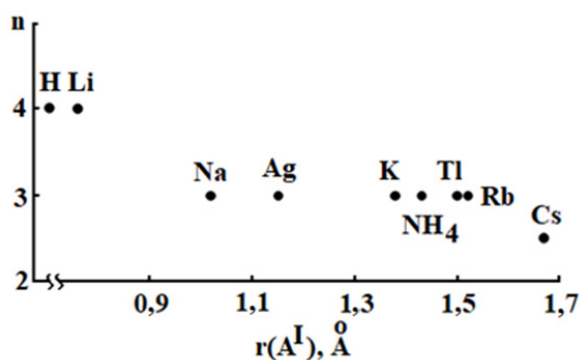
Результаты химического анализа уранофосфатов и ураноарсенатов одновалентных элементов

Соединение	0,5A ^I O, масс. %		0,5B ^V O ₃ , масс. %		UO ₃ , масс. %		nH ₂ O, масс. %	
	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
HPUO ₆ ·4H ₂ O	—	—	16,11	16,20	65,12	65,29	18,51	18,51
LiPUO ₆ ·4H ₂ O	3,49*	3,36	15,88	15,98	64,35	64,42	16,28	16,23
NaPUO ₆ ·3H ₂ O	6,89	7,01	15,96	16,06	64,27	64,71	12,24	12,23
KPUO ₆ ·3H ₂ O	10,19	10,28	15,39	15,49	62,27	62,43	11,79	11,80
RbPUO ₆ ·3H ₂ O	18,43	18,52	13,98	14,07	56,66	56,69	10,72	10,71
CsPUO ₆ ·2,5H ₂ O	25,83	25,95	13,01	13,07	52,62	52,68	8,25	8,30
NH ₄ PUO ₆ ·3H ₂ O	6,17*	5,96	16,16	16,24	65,38	65,44	12,29	12,36
HAsUO ₆ ·4H ₂ O	—	—	23,75	23,84	59,21	59,34	16,89	16,82
LiAsUO ₆ ·4H ₂ O	3,27*	3,06	23,48	23,55	58,55	58,62	14,70	14,77
NaAsUO ₆ ·3H ₂ O	6,29	6,38	23,58	23,65	58,75	58,86	11,06	11,12
KAsUO ₆ ·3H ₂ O	9,32	9,38	22,81	22,89	56,87	56,97	10,65	10,76
RbAsUO ₆ ·3H ₂ O	16,87	17,04	20,85	20,95	52,05	52,15	9,76	9,85
CsAsUO ₆ ·2,5H ₂ O	23,78	24,00	19,39	19,58	48,62	48,73	7,55	7,67
NH ₄ AsUO ₆ ·3H ₂ O	5,65*	5,41	23,80	23,89	59,37	59,46	11,18	11,24

 Примечание. * Вычислено по формуле $\omega(0,5A^I O) = 100 - \omega(UO_3) - \omega(0,5B^V O_3) - \omega(nH_2O)$.

A^IAsUO₆·nH₂O, позиции A^I в которых занимают небольшие по размеру атомы водорода и лития, устойчивыми в широком интервале температур являются кристаллогидраты с n=4. Как видно из рис. 1, увеличение радиуса атома при переходе от лития к натрию приводит к уменьшению гидратного числа уранофосфатов и ураноарсенатов до n=3, которое характерно для широкого интервала размерных параметров межслоевых атомов, включающего наряду с натрием, значительно большие по размеру ионы аммония, калия и рубидия. В этот же интервал попадают известные в научной литературе уранофосфаты и ураноарсенаты таллия и серебра. Атомы цезия, имеющие наибольший среди рассматриваемых элементов радиус, способны образовывать соединения аналогичного состава с наименьшим гидратным числом, равным 2,5.

Наблюдаемая тенденция изменения числа кристаллизационной воды в соединениях A^IB^VUO₆·nH₂O (B^V – P, As) связана, по всей


 Рис. 1. Влияние радиуса межслоевого атома A^I на гидратное число n соединений A^IB^VUO₆·nH₂O (B^V – P, As)

вероятности, с увеличением ионной составляющей связи A^I–O при возрастании радиуса межслоевого атома и хорошо согласуется с изменением энтальпии гидратации ионов щелоч-

ных элементов, наибольшее значение которой характерно для Li^+ ($-\Delta H_{\text{hydr}} = 959,4$ кДж/моль), а наименьшее – для Cs^+ ($-\Delta H_{\text{hydr}} = 711,7$ кДж/моль) [30]. В целом, небольшое содержание кристаллизационной воды в уранофосфатах и ураноарсенатах щелочных элементов обусловлено ненаправленностью ионной связи $\text{A}^1\text{--O}$, вследствие чего межслоевые атомы щелочных элементов легко приспосабливаются к образованию связей и реализуют свои координационные возможности за счёт любых атомов кислорода, находящихся в структуре слоя, в т.ч. и атомов кислорода полиэдров урана, фосфора или мышьяка. В результате этого молекулярная вода H_2O , как компенсатор координационной ёмкости межслоевых атомов щелочных элементов, остаётся практически невостребованной. Это подтверждается сохранением кристаллического состояния производных щелочных элементов в процессе их полной дегидратации [31].

Несмотря на различное гидратное число, рентгенографические характеристики всех исследуемых соединений $\text{A}^1\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{B}^{\text{V}} = \text{P, As}$) близки между собой по положению и относительной интенсивности максимумов отражения, что свидетельствует о кристаллографической аналогии уранофосфатов и ураноарсенатов элементов первой группы Периодической системы. Наличие на рентгенограммах пиков на малых углах и соответствующих пинакоидальных максимумов 00 l является характерной особенностью соединений со слоистым типом структуры и хорошо согласуется с известными структурными данными, выполненными для некоторых соединений рас-

сматриваемого состава [1–6]. Аналитическое индентирование рентгенограмм уранофосфатов и ураноарсенатов по методу порошка также подтверждает, что все они структурно подобны и имеют близкие параметры элементарных ячеек в рамках тетрагональной сингонии (табл. 3).

Увеличение размера атома пятивалентного элемента при переходе от соединений мышьяка в пределах от 0,35 Å к 0,47 Å приводит к увеличению параметра элементарной ячейки a в среднем на 0,18 Å, то есть на 2–3 %. При этом природа элемента B^{V} не оказывает существенного влияния на параметр элементарной ячейки c , связанный с межслоевым расстоянием d_{002} . Это, по всей вероятности, обусловлено вхождением в кристаллическую структуру исследуемых соединений молекул кристаллизационной воды, в результате чего слои расходятся на расстояние 8–9 Å, по сравнению с которым различия в размерах атомов B^{V} становятся малозаметными. Влияние размера атома A^1 на значение d_{002} более заметно и выражается в закономерном возрастании d_{002} с увеличением радиуса межслоевого атома $r(\text{A}^1)$ в пределах одного гидратного числа как в случае уранофосфатов, так и ураноарсенатов.

Анализ ИК спектров позволяет более полно интерпретировать строение исследуемых соединений. Отнесение полос поглощения в соединениях $\text{A}^1\text{PUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{A}^1\text{AsUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представлено в табл. 4.

Спектры всех уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов аналогичны друг другу по числу полос поглощения, их положению и относительной интенсивности. Они подтверждают не только формульное и

Таблица 3

 Параметры тетрагональных элементарных ячеек соединений ряда $\text{A}^1\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$\text{A}^1, \text{B}^{\text{V}}, n$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\text{A}^1, \text{B}^{\text{V}}, n$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
H, P, 4	6,984±0,001	17,440±0,004	H, As, 4	7,140±0,002	17,594±0,007
Li, P, 4	6,945±0,002	18,242±0,013	Li, As, 4	7,149±0,006	17,808±0,012
Na, P, 3	6,949±0,001	17,154±0,007	Na, As, 3	7,142±0,002	17,119±0,009
K, P, 3	6,977±0,002	17,829±0,010	K, As, 3	7,172±0,008	18,138±0,042
NH_4 , P, 3	7,014±0,003	18,070±0,003	NH_4 , As, 3	7,182±0,005	18,131±0,012
Rb, P, 3	6,994±0,002	18,083±0,011	Rb, As, 3	7,178±0,005	17,594±0,018
Cs, P, 2,5	7,005±0,003	17,629±0,014	Cs, As, 2,5	7,151±0,031	18,374±0,080

Таблица 4

Отнесение полос поглощения в ИК спектрах уранофосфатов и ураноарсенатов состава $A^IVB^VUO_6 \cdot nH_2O$ (cm^{-1})

Соединение	$\nu(H_2O)$	$\delta(H_2O)$	$\nu(U...O)$	$\nu(B^VO_4)$	$\delta(B^VO_4)$
$HPUO_6 \cdot 4H_2O$	3350 ср	1737 ср 1637 ср	916 ср	1090 сл 985 с	600 ср
$LiPUO_6 \cdot 4H_2O$	3390 ср	1675 ср 1635 ср	905 ср	1106 сл 993 с	610 сл
$NaPUO_6 \cdot 3H_2O$	3400 ср	1633 ср	903 ср	1103 сл 997 с	610 сл
$KPUO_6 \cdot 3H_2O$	3440 ср	1640 ср	903 ср	1107 сл 997 с	590 сл
$RbPUO_6 \cdot 3H_2O$	3440 ср	1630 ср	897 ср	1106 сл 997 с	590 сл
$CsPUO_6 \cdot 2,5H_2O$	3390 ср	1645 ср	900 ср	1104 сл 993 с	590 сл
$HAsUO_6 \cdot 4H_2O$	3350 ср	1737 ср 1626 ср	916 ср	895 сл 803 с	451 ср
$LiAsUO_6 \cdot 4H_2O$	3425 ср	1659 ср 1614 ср	918 ср	889 сл 805 с	453 ср
$NaAsUO_6 \cdot 3H_2O$	3395 ср	1626 ср	917 ср	886 сл 802 с	445 ср
$KAsUO_6 \cdot 3H_2O$	3420 ср	1621 ср	919 ср	885 сл 805 с	453 ср
$RbAsUO_6 \cdot 3H_2O$	3400 ср	1618 ср	921 ср	881 сл 804 с	447 ср
$CsAsUO_6 \cdot 2,5H_2O$	3395 ср	1626 ср	919 ср	885 сл 802 с	449 ср

структурное подобие, но и аналогичный функциональный состав исследуемых соединений, а также одинаковый характер искажения основных координационных полиэдров урана, фосфора, мышьяка и щелочного элемента в их структуре. В ИК спектрах всех соединений состава $A^IVB^VUO_6 \cdot nH_2O$ в интервале волновых чисел от 400 до 4000 cm^{-1} наблюдаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям функциональных групп трёх видов. Наличие интенсивных полос в области 930–900 cm^{-1} указывает на образование ураном во всех соединениях двух аксиально укороченных связей $O \cdots U \cdots O$ повышенной кратности и свидетельствует об октаэдрическом окружении атома урана в структуре уранофосфатов и ураноарсенатов различных элементов в степени окисления +1 [32]. Известные структурные данные также подтверждают, что координационным полиэдром урана в структуре исследуемых соединений является квадратная бипирамида UO_6 [1–6]. Валентные колебания ортофосфатного (1100–1000 cm^{-1}) и ортоарсенатного (900–800 cm^{-1}) тетраэдров указывают на высокую симметрию этих полиэдров, а смещение соответствующих полос поглощения в область

меньших волновых чисел при переходе от соединений фосфора к соединениям мышьяка хорошо согласуется с возрастанием радиуса атома B^V и увеличением длины связи B^V-O . Полосы поглощения в области 1640–1600 cm^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям воды, свидетельствуют о молекулярной форме её нахождения в кристаллической структуре уранофосфатов и ураноарсенатов. Обращает на себя внимание разделение на составляющие полос деформационных колебаний воды в спектрах $HPUO_6 \cdot 4H_2O$ и $HAsUO_6 \cdot 4H_2O$. В спектре $HPUO_6 \cdot 4H_2O$ колебание воды при 1637 cm^{-1} сопровождается равной по интенсивности полосой при 1737 cm^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям иона гидроксония [33]. В спектре $HAsUO_6 \cdot 4H_2O$ имеет место аналогичное разделение колебаний воды на полосы 1626 и 1737 cm^{-1} . Сопоставимые по относительной интенсивности дублеты позволяют считать, что две молекулы воды образуют ион гидроксония состава $H_5O_2^+$, а две оставшиеся молекулы сохраняют молекулярную индивидуальность. В ИК спектрах $LiPUO_6 \cdot 4H_2O$ и $LiAsUO_6 \cdot 4H_2O$ колебания воды также представлены дублетами при 1635 и 1675 cm^{-1} для первого соединения

и при 1614 и 1659 см^{-1} для второго. Появление дублетов является следствием неоднородности молекул воды в соединениях лития и указывает на изоляцию части воды в форме комплексных ионов типа $(\text{H}_2\text{OLiOH}_2)^+$ за счёт образования известной Li-связи. Небольшие размеры ионов H^+ и Li^+ , их высокое электростатическое поле являются причиной повышенного содержания молекул воды в кристаллических решётках соответствующих соединений и обуславливают вхождение молекул воды в ионы гидроксония и лиония. Полосы деформационных колебаний H_2O при 1640–1600 см^{-1} в соединениях натрия, калия, рубидия и цезия свидетельствуют о типично молекулярной форме воды. Широкие полосы валентных колебаний воды в области 3500–3200 см^{-1} обусловлены наличием разветвлённой сети водородных связей, участвующих в связывании слоев в трёхмерную структуру.

Все полученные данные свидетельствуют о формульной, структурной и функциональной аналогии уранофосфатов и ураноарсенатов одновалентных элементов $A^I B^V \text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A^I - \text{H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH}_4, B^V - \text{P, As}$). На основании проведённых исследований и с учётом известных структурных данных [1–6] можно заключить, что уранофосфаты и ураноарсенаты элементов первой группы Периодической системы имеют слоистое строение. В состав отрицательно заряженных слоёв $[\text{B}^V \text{UO}_6]_{2\infty}^{\delta-}$ входят квадратные бипирамиды урана и тетраэдры фосфора или мышьяка. Расположенные между слоями катионные формы щелочных элементов и молекулы воды определяют компоновку слоёв в структуре исследуемых соединений. Молекулярная вода в составе уранофосфатов и ураноарсенатов выполняет функцию компенсатора координационной ёмкости, а её количество определяется размерными параметрами и координационными возможностями межслоевых атомов, а также энергией гидратации их ионов. Выраженное структурное подобие уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов имеет место для весьма широкого интервала ионных радиусов межслоевых атомов по Шеннону от 0,76 Å для Li^+ до 1,67 Å для Cs^+ [34]. В этом интервале находятся значения практически всех известных ионных радиусов элементов Периодической системы, что с точки зрения размерных факторов делает возможным

получение уранофосфатов и ураноарсенатов с любыми по размерам катионными формами межслоевых атомов.

Закономерности изменения химической устойчивости соединений $A^I B^V \text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A^I - \text{H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH}_4, B^V - \text{P, As}$) в водных растворах

Кислотно-основные интервалы существования уранофосфатов и ураноарсенатов в водных растворах и труднорастворимые продукты их гидролиза

Поведение уранофосфатов и ураноарсенатов лития, натрия, калия, рубидия, цезия и аммония в водных растворах в целом подчиняется общим закономерностям, что хорошо согласуется с их аналогичным строением. Среди всего разнообразия факторов наиболее существенное влияние на состояние соединений $A^I B^V \text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в гетерогенных водно-солевых системах оказывает кислотность водной фазы. В зависимости от величины pH водного раствора изменяется состав, строение и свойства соединений, находящихся в равновесной твёрдой фазе.

Уранофосфаты и ураноарсенаты элементов первой группы Периодической системы химически устойчивы в водных средах и сохраняют свою структуру при контакте с растворами в достаточно широком, но, всё же, ограниченном интервале кислотности. Кислотно-основный интервал существования соединений $A^I B^V \text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ определяется природой элемента B^V , атомы которого участвуют в образовании слоя, и существенно зависит от вида межслоевого атома A^I . В табл. 5 приведены экспериментально установленные интервалы pH насыщенных водных растворов, в равновесии с которыми находится твёрдая фаза, содержащая более 97 % вещества $A^I B^V \text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенографические исследования твёрдых фаз в гетерогенных системах " $A^I B^V \text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(к)}$ – водный раствор" свидетельствуют о полном сохранении структуры уранофосфатов и ураноарсенатов и отсутствии каких-либо посторонних веществ в этих условиях. На рис. 2 (а, б) представлен типичный вид рентгенограмм твёрдой фазы для $A^I = \text{Na}$ и

Таблица 5

Интервалы существования уранофосфатов и ураноарсенатов состава $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ в насыщенных водных растворах

Соединение	Интервал pH		Соединение	Интервал pH	
	граница	ширина		граница	ширина
$HPUO_6 \cdot 4H_2O$	<3,6	3,6	$HAsUO_6 \cdot 4H_2O$	<1,8	1,8
$LiPUO_6 \cdot 4H_2O$	3,4–11,6	8,2	$LiAsUO_6 \cdot 4H_2O$	6,6–8,8	2,2
$NaPUO_6 \cdot 3H_2O$	2,6–11,8	9,2	$NaAsUO_6 \cdot 3H_2O$	5,0–11,0	6,0
$KPUO_6 \cdot 3H_2O$	2,2–11,8	9,6	$KAsUO_6 \cdot 3H_2O$	4,6–11,0	6,4
$NH_4PUO_6 \cdot 3H_2O$	2,0–10,6	8,6	$NH_4AsUO_6 \cdot 3H_2O$	2,2–10,4	8,2
$RbPUO_6 \cdot 3H_2O$	2,0–11,8	9,8	$RbAsUO_6 \cdot 3H_2O$	2,2–11,0	8,8
$CsPUO_6 \cdot 2,5H_2O$	2,0–11,8	9,8	$CsAsUO_6 \cdot 2,5H_2O$	2,2–11,0	8,8

Таблица 6

Стандартные энтальпии образования соединений $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$, ионные радиусы и стандартные энтальпии гидратации ионов A^+

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298),$ кДж/моль [31]	Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298),$ кДж/моль [31]	$r(A^+), \text{Å}$ [34]	$-\Delta_{\text{hydr}} H^\circ(298),$ кДж/моль [30]
$HPUO_6 \cdot 4H_2O$	2275±7	$HAsUO_6 \cdot 4H_2O$	1868±7		
$LiPUO_6 \cdot 4H_2O$	2524±8	$LiAsUO_6 \cdot 4H_2O$	2125±8	0,76	959,43
$NaPUO_6 \cdot 3H_2O$	2515±8	$NaAsUO_6 \cdot 3H_2O$	2110±8	1,02	844,2
$KPUO_6 \cdot 3H_2O$	2539±7	$KAsUO_6 \cdot 3H_2O$	2140±7	1,38	760,61
$RbPUO_6 \cdot 3H_2O$	2541±8	$RbAsUO_6 \cdot 3H_2O$	2145±8	1,52	736,05
$CsPUO_6 \cdot 2,5H_2O$	2555±10	$CsAsUO_6 \cdot 2,5H_2O$	2156±9	1,67	711,7

$B^V=As$ в интервале pH от 5 до 11 в сравнении с литературными данными [35–37].

Приведённые результаты показывают, что в целом уранофосфаты в водных растворах устойчивее ураноарсенатов, что проявляется в более широких кислотно-основных интервалах их существования. Так, $LiPUO_6 \cdot 4H_2O$ сохраняет свою фазовую индивидуальность в водных растворах в интервале pH от 3,4 до 11,6, в то время как $LiAsUO_6 \cdot 4H_2O$ существует в гораздо более узком интервале в присутствии примесей кристаллических фаз вторичного происхождения. Аналогичную тенденцию можно наблюдать для всех уранофосфатов и ураноарсенатов с одинаковым элементом A^I . Проявление подобной

тенденции хорошо согласуется с уменьшением значений стандартных энтальпий образования ураноарсенатов элементов первой группы по сравнению с соответствующими значениями для уранофосфатов (табл. 6).

Резистентность структуры исследуемых соединений $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ к воздействию водных растворов существенно увеличивается при переходе от производных лития к производным натрия и далее несколько возрастает в ряду $Na < K < Rb < Cs$, как в случае уранофосфатов, так и ураноарсенатов. Увеличение химической устойчивости исследуемых соединений в указанном ряду может быть обусловлено аддитивным воздействием двух факторов.

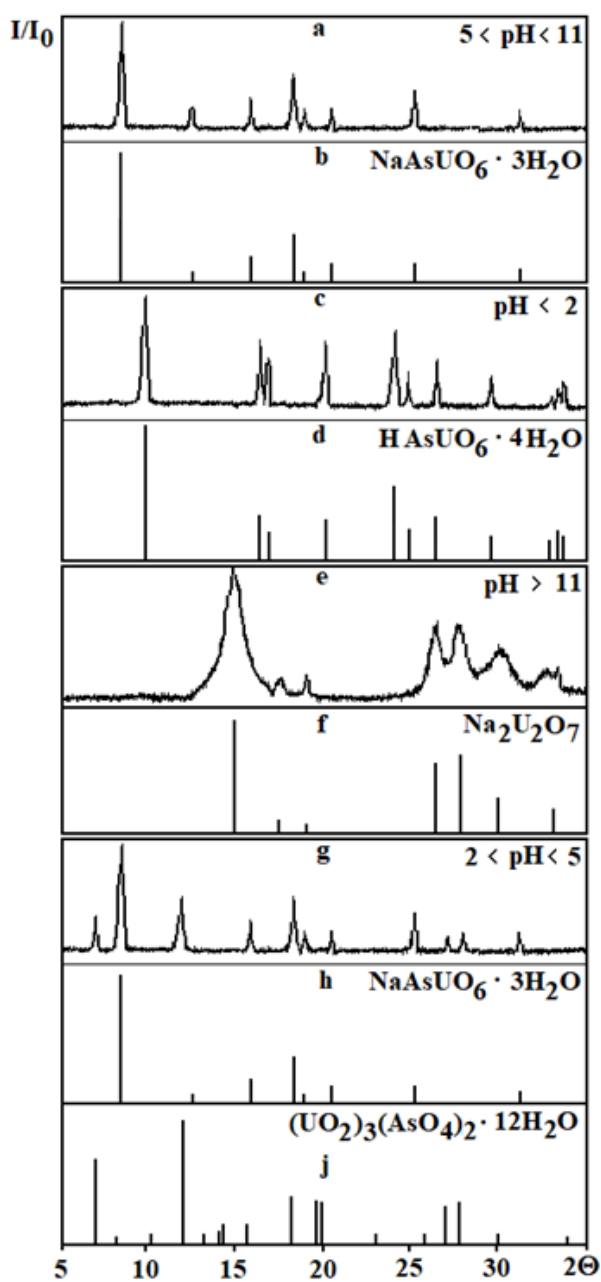


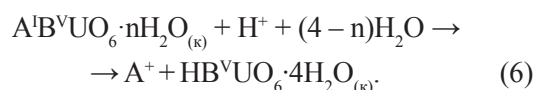
Рис. 2. Рентгенограммы донных фаз системы "NaAsUO₆·3H₂O_(к) – водный раствор" при различной кислотности.
(a, c, e, g, – наши данные;
b, d, f, h, j –литературные данные [35–37])

С одной стороны, это уменьшение энергии гидратации A^+ с увеличением радиуса ионов элементов первой группы Периодической системы (табл. 6). С другой стороны, это влияние размерного параметра атомов щелочных элементов на увеличение ионной составляющей связи $A^I - O$ и, как следствие, возрастание энергии кристаллической решётки соединений. Об этом можно судить по увеличению значений стандартных энтальпий образования уранофосфатов и ураноарсенатов при переходе от соединений лития к соединениям цезия (табл. 6).

Поведение уранофосфатов и ураноарсенатов аммония в целом аналогично соединениям щелочных элементов. Некоторый сдвиг правой границы интервала существования $NH_4AsUO_6 \cdot 3H_2O$ и $NH_4PUO_6 \cdot 3H_2O$ в область меньших значений pH по сравнению с соединениями щелочных элементов обусловлен смещением равновесия протекающих гетерогенных реакций вследствие образования в щелочной среде аммиака и его значительной летучестью в этих условиях.

Обращает на себя внимание достаточно ограниченный интервал устойчивости кристаллической структуры уранофосфорной и ураномышьяковой кислот, смещённый в область кислой среды. Это является следствием участия ионов водорода не только в образовании структуры соответствующих соединений, но и их взаимодействия со всеми ионно-молекулярными формами урана (VI), фосфора (V) и мышьяка (V) в растворе. Присутствие ионов водорода в кислой среде в большом количестве полностью подавляет процессы гидролиза и смещает все возможные равновесия с участием соединений твёрдой фазы в сторону образования $HBVUO_6 \cdot 4H_2O$.

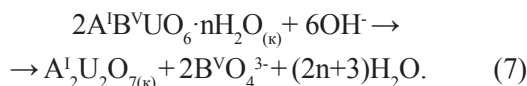
За пределами кислотно-основных интервалов существования уранофосфаты и ураноарсенаты $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$; $B^V - P, As$) переходят в более устойчивые при соответствующих условиях соединения иного состава и строения. В кислой среде в результате ионного обмена в твёрдой фазе образуется уранофосфорная или ураномышьяковая кислота по реакции:



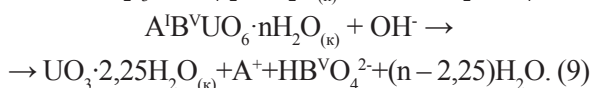
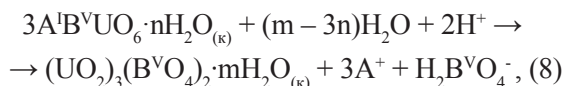
Образование этих соединений установлено полным совпадением рентгенометрических характеристик твёрдых фаз гетерогенных систем с набором рентгеновских максимумов отражения уранофосфорной или урано-мышьяковой кислоты. Это хорошо видно из рис. 2 (с, d), на котором представлена рентгенограмма равновесной твёрдой фазы системы "NaAsUO₆·3H₂O_(к) – водный раствор" при pH < 2. Трансформацию соединений A^IB^VUO₆·nH₂O в кислой среде убедительно подтверждает появление характерной для HAsUO₆·3H₂O интенсивной полосы δ(H₃O⁺) при 1737 см⁻¹ в ИК спектрах твёрдых фаз в указанном интервале кислотности, что видно из рис. 3.

В щелочной среде структура уранофосфатов и ураноарсенатов состава A^IB^VUO₆·nH₂O полностью разрушается. При этом фосфор (V) и мышьяк (V) выщелачиваются в раствор, а уран (VI) остается в твёрдой фазе в виде труднорастворимых уранатов различного состава и строения. В сильнощелочной среде при C(A^IOH) = 0,1–1 моль/л процесс конверсии приводит к формированию хорошо воспроизводимых кристаллических продуктов, которые были идентифицированы нами как диуранаты щелочных элементов (рис. 2 (е, f)) [35, 36]. В соответствии с этими данными разрушение

структуры уранофосфатов и ураноарсенатов состава A^IB^VUO₆·nH₂O в щелочной среде может быть отражено следующей реакцией:



В слабокислых, нейтральных и слабо-щелочных растворах возможно образование других соединений вторичного происхождения. Среди них были обнаружены фосфат уранила (UO₂)₃(PO₄)₂·4H₂O и арсенат уранила (UO₂)₃(AsO₄)₂·12H₂O, которые являются синтетическими аналогами минерала трёгерита, и гидратированный оксид урана (VI) – аналог минерала скупита UO₃·2,25H₂O. Конверсия исследуемых уранофосфатов и ураноарсенатов в этих условиях протекает по следующим реакциям:



Идентификацию указанных продуктов конверсии в твёрдых фазах равновесных гетерогенных систем проводили методом рентгено-

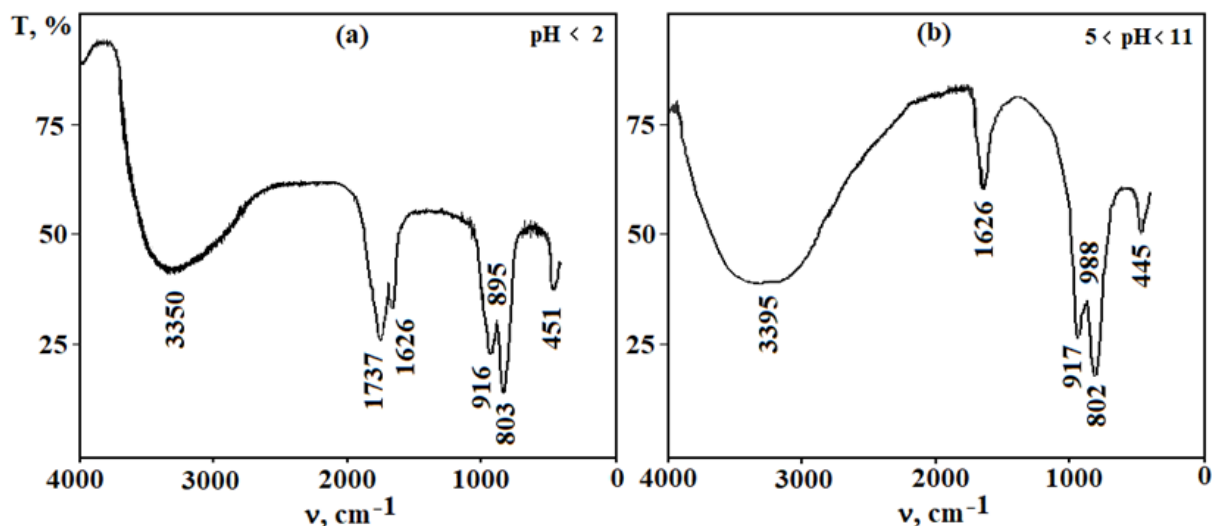


Рис. 3. ИК спектры донных фаз в системе "NaAsUO₆·3H₂O_(к) – водный раствор" при pH < 2 (а) и 5 < pH < 11 (б)

фазового анализа, как показано на рис. 2 (g, h, j) на примере гетерогенной системы с участием $\text{NaAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Содержание этих веществ в равновесных твёрдых фазах в исследуемых гетерогенных системах во многом зависит от состава исследуемых соединений $A^I B^V \text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Однако в целом образование фосфата и арсената уранила характерно для слабокислых растворов, в то время как гидратированный оксид урана (VI) образуется в слабощелочной среде.

*Растворимость соединений $A^I B^V \text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
($A^I - \text{H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH}_4$, $B^V - \text{P, As}$)
в водных растворах*

Важной характеристикой труднорастворимых соединений урана является их растворимость, которая представляет собой концентрацию вещества в его насыщенном водном растворе. Очевидно, что о растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов в водных растворах можно говорить лишь применительно к тем условиям, при которых кристаллические соединения сохраняют свои физико-химические свойства, а именно, для кислотно-основных интервалов, представленных в табл. 5. Данные табл. 7 свидетельствуют о том, что в интервале гидролитической устойчивости исследуемых соединений растворимость изменяется на несколько порядков от 10^{-7} – 10^{-6} М в нейтральной среде до 10^{-5} – 10^{-4} М в кислых и щелочных растворах. При этом минимум растворимости всех соединений наблюдается в диапазоне $\text{pH}=6$ – 8 , где её значение изменяется незначительно.

Из этих данных видно, что при одинаковой кислотности растворимость ураноарсенатов в 2–10 раз выше, чем соответствующих уранофосфатов. Причём эта разница наиболее заметна для соединений лития и в меньшей степени выражена для цезиевых производных. Эта же тенденция прослеживается для всего кислотно-основного интервала, в котором уранофосфаты и ураноарсенаты сохраняют свой состав и строение (табл. 7). Растворимость как $A^I \text{PUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, так и $A^I \text{AsUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ уменьшается в ряду $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Rb} > \text{Cs}$.

Эта зависимость хорошо согласуется с общей закономерностью увеличения химической устойчивости соединений $A^I \text{PUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $A^I \text{AsUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с возрастанием радиуса

атома межслоевого элемента и коррелирует с увеличением ширины кислотно-основных интервалов существования соединений в водных растворах, что подтверждает концепцию влияния размерного параметра A^+ на строение и свойства исследуемых соединений. В целом весьма широкий диапазон радиусов щелочных элементов проявляется в достаточно большой разнице гидролитической устойчивости исследуемых соединений, о чём можно судить по данным о растворимости и кислотно-основным интервалам существования уранофосфатов и ураноарсенатов в водных растворах.

*Произведения растворимости соединений
 $A^I B^V \text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A^I - \text{H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH}_4$,
 $B^V - \text{P, As}$) в водных растворах*

Одной из важных характеристик труднорастворимых соединений, используемых в химии для оценки их устойчивости и прогнозирования растворимости при различных условиях, является произведение растворимости K_s . Значения K_s рассчитывали с использованием экспериментальных данных о растворимости соединений в водных растворах в интервале pH , в котором равновесная твёрдая фаза содержит не менее 97 % $A^I B^V \text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Логарифмы расчётных значений K_s приведены в табл. 8.

Зависимость $\lg K_s$ от радиуса межслоевого атома, представленная на рис. 4, с достаточно

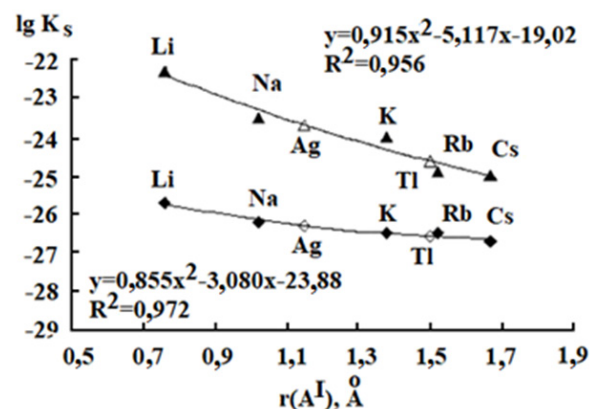


Рис. 4. Зависимость $\lg K_s$ от ионного радиуса для уранофосфатов (ромб) и ураноарсенатов (треугольник) состава $A^I B^V \text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Таблица 7

Растворимость* (моль/л) уранофосфатов и ураноарсенатов состава $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ в водных растворах при различных значениях pH

pH	A^I, B^V, n						
	H, P, 4	Li, P, 4	Na, P, 3	K, P, 3	NH_4 , P, 3	Rb, P, 3	Cs, P, 2,5
0	$3,6 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	—	—
1	$3,7 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	—	—
2	$3,6 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
3	$6,7 \cdot 10^{-5}$	—	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
4	—	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$
5	—	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
6	—	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
7	—	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$
8	—	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
9	—	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
10	—	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
11	—	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	—	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
	H, As, 4	Li, As, 4	Na, As, 3	K, As, 3	NH_4 , As, 3	Rb, As, 3	Cs, As, 2,5
0	$2,3 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—	—	—
1	$2,1 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	—	—
2	$1,9 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$
4	—	—	—	—	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
5	—	—	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
6	—	—	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
7	—	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
8	—	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
9	—	—	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$
10	—	—	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
11	—	—	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	—	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$

Примечание. * Значения, представленные в таблице, получены в результате обработки экспериментальных данных.

высокой степенью корреляции описывается полиномиальным уравнением второй степени. Это позволило нам провести оценку значений произведений растворимости известных в литературе уранофосфатов и ураноарсенатов серебра и таллия по радиусу соответствующих межслоевых атомов. Расчётные значения K_{sp} этих соединений представлены в табл. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, уранофосфаты и ураноарсенаты одновалентных элементов образуют весьма представительный ряд соединений состава $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ (B^V – P, As). Этот ряд, наряду с известными в природе соединениями натрия и калия, включает уранофосфаты и

Таблица 8

Произведения растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$

Соединение	$-\lg K_s$	Соединение	$-\lg K_s$
$HPUO_6 \cdot 4H_2O$	$25,2 \pm 0,5$	$HPUO_6 \cdot 4H_2O$	$23,0 \pm 0,3$
$LiPUO_6 \cdot 4H_2O$	$25,7 \pm 0,4$	$LiPUO_6 \cdot 4H_2O$	$22,3 \pm 0,4$
$NaPUO_6 \cdot 3H_2O$	$26,2 \pm 0,4$	$NaPUO_6 \cdot 3H_2O$	$23,5 \pm 0,4$
$KPUO_6 \cdot 3H_2O$	$26,5 \pm 0,4$	$KPUO_6 \cdot 3H_2O$	$24,0 \pm 0,4$
$RbPUO_6 \cdot 3H_2O$	$26,5 \pm 0,3$	$RbPUO_6 \cdot 3H_2O$	$24,9 \pm 0,2$
$CsPUO_6 \cdot 2,5H_2O$	$26,7 \pm 0,4$	$CsPUO_6 \cdot 2,5H_2O$	$25,0 \pm 0,3$
$NH_4PUO_6 \cdot 3H_2O$	$25,7 \pm 0,3$	$NH_4PUO_6 \cdot 3H_2O$	$24,9 \pm 0,1$
$AgPUO_6 \cdot 3H_2O$	$26,3 \pm 0,7$	$AgPUO_6 \cdot 3H_2O$	$23,7 \pm 0,6$
$TiPUO_6 \cdot 3H_2O$	$26,6 \pm 0,7$	$TiPUO_6 \cdot 3H_2O$	$24,6 \pm 0,6$

ураноарсенаты лития, аммония, рубидия, цезия и других элементов в степени окисления +1. Весьма широкий интервал размерных параметров A^I от Li (0,76 Å) до Cs (1,67 Å) позволяет сделать вывод о возможности вхождения в уранофосфатную и ураноарсенатную структуру катионных форм любых по размеру атомов. Все соединения указанного ряда имеют слоистое строение, в котором отрицательно заряженные слои $[B^V UO_6]_{2\infty}^{6-}$, образованные квадратными бипирамидами урана UO_6 и тетраэдрами $B^V O_4$, объединены в трёхмерную структуру катионами A^I и молекулами воды. Химическая устойчивость соединений $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ (A^I – H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , B^V – P, As) в водных растворах определяется природой элемента B^V и зависит от вида A^I . В целом уранофосфаты одновалентных элементов более гидролитически устойчивы, чем соответствующие ураноарсенаты, что проявляется в более широких кислотно-основных интервалах существования и меньшей растворимости. Химическая устойчивость соединений в ряду как уранофосфатов, так и ураноарсенатов возрастает с увеличением размерного параметра межслоевого атома в ряду $Li > Na > K > NH_4 > Rb > Cs$. При этом все соединения характеризуются широкими кислотно-основными интервалами существования и низкой растворимостью от 10^{-7} до 10^{-4} моль/л в зависимости от природы A^I , B^V и pH насыщенного раствора. По этой причине они

могут образовываться на различных стадиях ядерного топливного цикла и при попадании урана техногенного происхождения в окружающую среду, ограничивая миграцию экологически опасных радионуклидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0729-2020-0039 в рамках базовой части государственного задания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев Е.В., Носов С.С., Сулейманов Е.В. и др. Кристаллическая структура соединения $HAsUO_6 \cdot 4H_2O$ // Журнал структурной химии. – 2003. – № 3. – С. 559–563.
2. Botto I.L., Baran E.J., Aymonino P.J. Kristallographie Daten von Ammoniumuranylphosphat-trihydrat // Z. Chem. – 1976. – No. 16. – P. 163–163.
3. Fitch A.N., Bernard L., Howe A.T. et al. The Room-Temperature Structure of $DUO_2AsO_4 \cdot 4D_2O$ by Powder Neutron Diffraction // Acta Crystallographica. – 1983. – No. C39. – P. 159–162.
4. Fitch A.N., Fender B.E.F., Wright A.F. The Structure of Deuterated Lithium Uranyl Arsenate Tetrahydrate $Li-UO_2AsOO_4 \cdot 4D_2O$ by Powder Neutron Diffraction // Acta Crystallographica. – 1982. – No. B38. – P. 1108–1112.

5. Fitch A.N., Cole M. The Structure of $\text{KUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ Refined from Neutron and Synchrotron-Radiation Powder Diffraction Data // Materials Research Bulletin. – 1991. – No. 26. – P. 407–414.
6. Morosin B. Hydrogen Uranyl Phosphate Tetrahydrate, a Hydrogen Ion Solid Electrolyte // Acta Crystallographica. – 1978. – No. B34. – P. 3732–3734.
7. Turner A.S., Wronkiewicz D.J. Synthesis of Uranium Phosphate Phases and Potential Retardation Effects on Spent Fuel Radionuclide Migration // Materials Research Society Symposium Proceeding. – 2003. – V. 757. – P. 441–446.
8. Reinoso-Maset E., Perdrial N., Steefel C.I. et al. Dissolved Carbonate and pH Control the Dissolution of Uranyl Phosphate Minerals in Flow-Through Porous Media // Environmental Science & Technology. – 2020. – V. 54. – No. 10. – P. 6031–6042.
9. Cantrell K.J., Deutsch W.J., Lindberg M.J. Thermodynamic Model for Uranium Release from Hanford Site Tank Residual Waste // Environmental Science & Technology. – 2011. – V. 45. – No. 4. – P. 1473–1480.
10. Zhang W., Dong F.Q., Liu M.X. et al. Reduction and Enrichment of Uranium after Biosorption on Inactivated *Saccharomyces Cerevisiae* // Polish J. of Environmental Studies. – 2020. – No. 2. – P. 1461–1472.
11. Locock A.J., Burns P.C., Duke M.J.M., Flynn T.M. Structures and Synthesis of Layered and Framework Amine-Bearing Uranyl Arsenates and Phosphates // Canadian Mineralogist. – 2004. – No. 42. – P. 973–996.
12. Жильцова И.Г., Полупанова Л.И., Шмариович Е.М., Перлина С.А. Физико-химические условия формирования рудной уранил-арсенатной минерализации // Литология и полезные ископаемые. – 1987. – № 3. – С. 44–54.
13. Чухланцев В.Г., Шарова А.К. Произведения растворимости арсенатов уранила // Журнал неорганической химии. – 1956. – № 1. – С. 36–41.
14. Москвин А.И., Шелякина А.М., Перминов П.С. Произведение растворимости уранилфосфата, состав и константы диссоциации фосфатных комплексов уранила // Журнал неорганической химии. – 1967. – № 12. – С. 3319–3325.
15. Haverbeke L.V., Vochten R., Springel K.V. Solubility and Spectrochemical Characteristics of Synthetic Chernikovite and Mata-aucoleite // Miner-Alogical Magazine. – 1996. – No. 60. – P. 759–766.
16. Markovic M., Pavkovic N., Pavkovic N.D. Precipitation of $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Solubility and Structural Comparison with Alkali Uranyl (2+) Phosphates // J. of Research of the National Bureau of Standards. – 1988. – No. 4. – P. 557–563.
17. Pavkovic N., Markovic M., Kojic-Prodic B. Identification and Characterization of Alkaline Uranyl (2+) Phosphates / Croatica Chemica Acta. – 1982. – No. 4. – P. 405–412.
18. Pavkovic N., Markovic M., Kojic-Prodic B. Spontaneous Precipitation in the System Uranyl (2+)nitrate – Potassium Hydroxide – Phosphoric Acid – Water / Croatica Chemica Acta. – 1982. – No. 4. – P. 393–403.
19. Vesely V., Pekarek V. A Study on Uranyl Phosphates – III; Solubility Products of Uranyl Hydrogen Phosphate, Uranyl Orthophosphate and Some Alkali Uranyl Phosphates // J. of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1965. – No. 27. – P. 1159–1166.
20. Foster R.I., Kim K.W., Lee K.Y. Uranyl Phosphate (MUO_2PO_4 , $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) Precipitation for Uranium Sequestering: Formation and Physicochemical Characterization // J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2020. – V. 324. – No. 3. – P. 1265–1273.
21. Киселева Е.К., Сусленникова В.М. Справочное руководство по приготовлению титрованных растворов и установке их титров. – Л.: Типо-литография ЛКВВИА им. А.Ф. Можайского, 1959. – 197 с.
22. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 399 с.
23. Виноградов А.П., Рябчиков Д.И., Сенявин М.М. Аналитическая химия урана. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 431 с.
24. Гурьев И.А., Калугин А.А., Абражеев Р.В. и др. Фотометрическое определение малых количеств урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V), ванадия (V) в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. – № 10. – С. 1060–1064.
25. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. – Новосибирск:

- Наука, 1983. – 267 с.
26. Grenthe I., Fuger J., Koning R. et al. Chemical Thermodynamics of Uranium. – North-Holland, Amsterdam, 2004. – 715 p.
27. Guillaumont R., Fanghänel T., Fuger J. et al. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, and Plutonium. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – 919 p.
28. Brendler V., Geipel G., Bernhard G., Nitsche H. Complexation in the System $\text{UO}_2^{2+}/\text{PO}_4^{3-}/\text{OH}^-$ (aq): Potentiometric and Spectroscopic Investigations at Very Low Ionic Strengths // *Radiochimica Acta*. – 1996. – V. 74. – P. 75–80.
29. Rutsch M., Geipel G., Brendler V., et al. Interaction of Uranium(VI) with Arsenate(V) in Aqueous Solution by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) // *Radiochimica Acta*. – 1999. – V. 86. – P. 135–141.
30. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: Химия, 1973. – 304 с.
31. Черноуков Н.Г., Карякин Н.В. Физическая химия соединений $\text{M}^{\text{I}}\text{P}(\text{As})\text{UO}_6$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и их кристаллогидратов // *Успехи химии*. – 1995. – № 10. – С. 975–991.
32. Володько Л.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Ураниловые соединения. – Минск: БГУ, 1981. – 431 с.
33. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973. – 208 с.
34. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallographica*. – 1976. – No. 32. – P. 751–767.
35. Ковба Л.М. Кристаллическая структура диураната натрия // *Радиохимия*. – 1972. – № 14. – С. 727–730.
36. Черноуков Н.Г., Нипрук О.В., Кострова Е.Л. Синтез и исследование ураната натрия состава $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, продуктов его дегидратации и термораспада // *Радиохимия*. – 2016. – Т. 58. – № 2. – С. 111–113.
37. Черноуков Н.Г., Нипрук О.В., Князев А.В., Пыхова Ю.П. Синтез и исследование арсената уранила состава $(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ // *Журнал неорганической химии*. – 2011. – Т. 56. – № 2. – С. 199–203.

УДК 504.054

© 2021

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ МОНИТОРИНГА ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ ^{90}Sr И ^{137}Cs В РАЙОНЕ ФГУП "ПО "МАЯК" ЗА 2000–2019 ГОДЫ

*К.Ю. Мокров, Ю.Г. Мокров
Россия, г. Озёрск, ФГУП "ПО "Маяк"*

Проанализированы результаты мониторинга загрязнения атмосферы ^{137}Cs и ^{90}Sr в районе расположения ФГУП "ПО "Маяк" за 1999–2019 гг. Отмечено, что по данным Росгидромета содержание этих радионуклидов в атмосфере на 6–7 порядков величины ниже установленных санитарных норм. Показано, что для корректной интерпретации результатов мониторинга необходимо учитывать особенности района расположения предприятия: относительно высокое и крайне неравномерное радиоактивное загрязнение территории, большое число неорганизованных природно-техногенных источников выброса. Основное загрязнение атмосферы обусловлено выносом водного аэрозоля с акватории водоемов-хранилищ ЖРО, дефляцией и ветровым уносом радиоактивной пыли при проведении строительных, сельскохозяйственных и/или реабилитационных работ, а также при пожарах и возгораниях на ранее (аварии 1957 и 1967 гг.) загрязнённых территориях. Выбросы ^{90}Sr и ^{137}Cs из труб предприятия пренебрежимо малы, и их вклад в общее загрязнение атмосферы от всех источников не может быть выделен средствами инструментального контроля.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: МОНИТОРИНГ, АТМОСФЕРА, АЭРОЗОЛЬ, ВЫПАДЕНИЯ, ^{90}Sr , ^{137}Cs , ДЕФЛЯЦИЯ, ОБЪЁМНАЯ АКТИВНОСТЬ, ПОЖАР

Контроль и мониторинг загрязнения атмосферы радионуклидами в районе размещения ФГУП "ПО "Маяк" был организован специалистами предприятия в 1952 г. За прошедшие годы система наблюдений постоянно расширялась, совершенствовалась и претерпела существенные изменения, а на предприятии накоплен огромный объём различной информации о параметрах загрязнения атмосферы, полученной, в том числе и подразделениями "Росгидромета" [1, 2].

Характерной особенностью района ФГУП "ПО "Маяк" следует считать относительно высокое и крайне неравномерное радиоактивное загрязнение территории (главным образом, ^{90}Sr , ^{137}Cs и ^{239}Pu), большое число неорганизованных источников (НИ) загрязнения атмосферы, сотни организованных источников (ОИ) выброса в атмосферу (трубы) с ничтожно малой суммарной мощностью выброса.

В работе предпринята попытка обобщить результаты мониторинга за последние 20 лет и на этой основе выявить основные особенности

и закономерности, оценить вклад различных источников загрязнения атмосферы и их параметры.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В 2000–2019 гг. в районе ФГУП "ПО "Маяк" загрязнение атмосферы ^{90}Sr и ^{137}Cs в составе радиоактивного аэрозоля определялось следующими источниками:

- регламентными выбросами из труб предприятия [1] – ОИ;
- ветровым подъёмом пыли с территории, загрязнённой в результате совокупного воздействия всех источников, включая глобальные радиоактивные выпадения из стратосферы, аварии 1957 и 1967 гг. [3–6] – НИ;
- уносом водного аэрозоля с акватории поверхностных водоемов-хранилищ ЖРО, и прежде всего, водоема В-9 (Карачай) [7–8] – (НИ);
- выбросами из других НИ (лесные пожары, строительные и реабилитационные работы

на ранее загрязнённых участках и др.).

После аварии 1967 г. [6], обусловленной ветровым выносом радионуклидов с обнажившейся береговой полосы водоёма В-9 (Карачай), Правительством СССР и Министерством Среднего машиностроения (ныне Госкорпорация "Росатом") был принят ряд срочных мер по предотвращению подобных инцидентов в будущем. Был выпущен приказ о ликвидации акватории водоёма В-9 и принято решение об организации дополнительного (независимого от ПО "Маяк") контроля радиоактивного загрязнения внешней среды вокруг предприятия силами Института Экспериментальной Метеорологии (ИЭМ, г. Обнинск, в настоящее время НПО "Тайфун"). Для выполнения поставленной задачи были организованы стационарные посты контроля (ПК) выпадений в 11 населённых пунктах: Аллаки, Татарская Караболка, Б. Куяш, ОНИС (ныне пос. Метлино), Ибрагимово, Худайбердинский, Кировское отделение, Новогорный, Кыштым, Касли. Эти ПК составили основу будущей системы мониторинга, и по ним имеются наиболее протяженные ряды наблюдений (табл. 1).

Начиная с 1996 г. регулярный контроль загрязнения атмосферы в районе расположения ФГУП "ПО "Маяк" проводится Челябинским областным центром по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (ГУ "ЧЦГМС") с использованием планшетов (седиментационный метод), и воздухофилтрующих установок (ВФУ) – (аспирационный метод) [1].

Таблица 1

Местоположение ближайших к водоёму В-9 ПК атмосферы

Пункт контроля	Направление (румб) на ПК	Расстояние до ПК, км
Ибрагимово	ВСВ	25
Караболка	СВ	38
Худайбердинск	ЮВ	11
Новогорный	Ю	6
Кыштым	ЗСЗ	17
Касли	С	23
Верхнее Дуброво*	ССЗ	110

Примечание. * Зона наблюдения Белоярской АЭС.

ВФУ были установлены в ПК Новогорный, Аргаяш, Кыштым. Особое место в системе мониторинга занимает ПК Новогорный, поскольку эта территория расположена в непосредственной близости от ФГУП "ПО "Маяк" и поэтому подверглась максимальному загрязнению от всех аварийных и хронических источников выбросов [1, 5–8]. Кроме того, для этого ПК накоплен максимальный объём информации [1, 2]. В работе в качестве исходных экспериментальных данных о загрязнении атмосферы использована только информация "Росгидромета" [1–2], как наиболее объективная и достоверная.

ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Выбросы из труб предприятия

В 2000–2019 гг. с регламентными выбросами из труб ФГУП "ПО "Маяк" в атмосферу после многоступенчатой газо-аэрозольной очистки в среднем ежегодно поступало не более 2 ГБк ^{90}Sr и 4 ГБк ^{137}Cs [1]. Выполненные расчёты рассеивания таких выбросов из всех ОИ показывают, что расчётные параметры загрязнения атмосферы должны быть на два и более порядка величины ниже реально наблюдаемых по данным мониторинга. Например, в ПК Новогорный среднегодовая объёмная активность (ОА) ^{90}Sr и ^{137}Cs не должна превышать 0,8 мБк/м³, а суммарная за год поверхностная плотность выпадений (ППВ) – 0,15 Бк/м².

Пожары как неорганизованные источники выбросов

Лесные пожары являются мощным НИ загрязнения атмосферы. Вместе с продуктами горения в атмосферу могут поступать и радионуклиды, находящиеся на/в растительности, лесной подстилке и почве. Твёрдые радиоактивные частицы дымового аэрозоля, образующиеся при сгорании древесины, имеют плотность около 1 г/см³ и размеры от ~0,01 до ~5 мкм [9].

Возгорания и низовые пожары различной интенсивности на территории промышленной площадки (ПП), зоны наблюдения (ЗН) предприятия и Восточно-Уральского радиоактивного следа (ВУРС) возникают каждую весну.

Ежегодно только на прилегающей к ВУРС территории происходит 10–20 возгораний с общей площадью до 3 км². В результате пожаров происходит практически полное сгорание прошлогодней сухой растительности и значительной части лесной подстилки. Выполненные на предприятии исследования показали, что отношение удельной активности (УА) ¹³⁷Cs к ⁹⁰Sr в растительности и в подстилке хорошо соответствует отношению УА этих нуклидов в верхнем слое почвы. Наиболее значимые пожары (с большой площадью горения) на открытых участках и в лесных массивах ВУРС регистрировались в 2004, 2008 и 2011 гг.

Два пожара с общей площадью горения ~80 км² произошли 1–3 мая и 10–15 мая 2004 г. в период аномально сухой и жаркой погоды с температурой воздуха до 32 °С и ветрами различных (З, ЮЗ, ЮВ, В и др.) направлений. В 2008 г. в связи с малоснежной зимой и ранней сухой весной пожары произошли 11–24 апреля на площади ~120 км². Преобладающие ветра в этот период имели ССЗ, З и СЗ направления. Поэтому дымовой шлейф от пожара проходил в основном над ненаселенными территориями и вне ПК. В 2004 и 2008 гг. основная часть затронутой пожаром территории располагалась на периферийной части ВУРС с относительно невысокой плотностью радиоактивного загрязнения.

Наиболее значимый по радиационному воздействию пожар произошёл 7–11 мая 2011 г. Возгоранию подверглась практически вся центральная головная часть ВУРС с площадью более 100 км² (длиной 25 и шириной 4 км) и уровнем загрязнения до 15 МБк/м² по ⁹⁰Sr. Удельная активность ⁹⁰Sr в золе достигала 500 кБк/кг. Видимая длина дымовых шлейфов достигала нескольких десятков километров.

Промышленные водоёмы как неорганизованные источники выбросов

Водная поверхность любых водных объектов, включая водоёмы-хранилища (ВХ) жидких радиоактивных отходов (ЖРО), является НИ образования водного аэрозоля, который может переноситься ветром на значительные расстояния. До закрытия акватории водоёма В-9 в 2015 г. основным источником загрязнения

атмосферы водным аэрозолем, содержащим ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr, являлся этот водоём [7]. Вопросы, связанные с влиянием таких источников на загрязнение атмосферы и прибрежных объектов окружающей среды, подробно рассмотрены в работах [7–8].

Другие источники неорганизованных выбросов

При выпадении радионуклидов из атмосферы на почву загрязнённая поверхность земли может являться источником вторичного загрязнения атмосферы в результате процесса пылеобразования (дефляции) [3]. Тонкодисперсная фракция пыли (менее 10 мкм), находящаяся во взвешенном состоянии, переносится с воздушными потоками на большие расстояния, а крупные частицы (более 100 мкм), как правило, передвигаются у самой поверхности земли путём скольжения, перекатывания или скачками (эффект сальтации). В зависимости от скорости ветра и типа почвы радиоактивная пыль представляет собой смесь частиц почвы разного размера [3]. Образование пыли может происходить как под действием только природного фактора (ветер), так и в результате техногенной деятельности человека.

На ПП предприятия проводится множество работ, сопровождающихся пылеобразованием (различные земляные работы, транспортировка грузов, обслуживание и ремонт дорог, уборка территории и др.), которые носят регулярный регламентный (ежедневный, еженедельный, сезонный) или планомерно-разовый характер. Начиная с 2017 г. на ПП проводится широко-масштабный комплекс работ по выводу из эксплуатации (ВЭ) не используемых в текущей деятельности загрязнённых зданий и сооружений и по реабилитации ранее (1957 и 1967 гг.) загрязнённой территории (РЗТ). Работы по РЗТ ежегодно проводятся на площади около 30–40 тыс. м² и включают удаление древесно-кустарниковой растительности, расчистку участка от мусора, его фрагментацию и захоронение, планировку и отсыпку территории слоем чистого грунта и посев многолетних газонных трав. На территории радиохимического завода ежегодно проводится ВЭ нескольких загрязнённых радионуклидами зданий. При этом

выполняются следующие работы: демонтаж и фрагментация находящегося в здании оборудования, дезактивация поверхности зданий, фрагментация и захоронение строительных конструкций здания, включая фундамент и подземные коммуникации. На заключительном этапе проводится радиационная реабилитация освобождённой территории путём внесения плодородного слоя почвы толщиной около 0,5 м.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Если за некоторый период времени T в ПК были одновременно измерены значения средней ОА аэрозоля в атмосфере A_v и суммарной ППВ активности аэрозоля A_s некоторого радионуклида, то формально значение эффективной скорости осаднения V_Σ аэрозоля можно оценить по уравнению [3, 10]:

$$V_\Sigma = \frac{A_s}{A_v \cdot T} \quad (1)$$

Символ суммы " Σ " означает, что скорость V_Σ учитывает не только все возможные механизмы осаднения, но и все фракции по крупности аэрозольных частиц. Эта скорость складывается из скорости сухого V_d и скорости мокрого осаднения (вымывания атмосферными осадками) V_w , т.е. $V_\Sigma = V_d + V_w$. Известно [3, 10], что V_d включает в себя скорость гравитационного оседания V_G (зависит от размера и плотности частиц) и скорость турбулентного оседания, которая учитывает взаимодействие частиц с поверхностью и зависит от множества факторов (скорость ветра, шероховатость поверхности и др.). Для мелкодисперсных частиц (с характерным размером $d \approx 1$ мкм), которые образуются (остаются) после глубокой аэрозольной очистки выбросов в атмосферу на предприятиях атомной промышленности или АЭС, гравитационное оседание играет очень

незначительную роль, а основной вклад в V_Σ вносит механизм турбулентного осаднения. В этом случае значение V_d рекомендуется принимать в диапазоне 0,007–0,02 м/с [3, 10]. Скорость мокрого осаднения V_w зависит от интенсивности, продолжительности и типа атмосферных осадков и обычно (для типичных метеоусловий) не превосходит $\sim 0,3 \cdot V_d$ [10]. Для грубодисперсных частиц с аэродинамическим диаметром $d \approx 100$ мкм основным механизмом является гравитационное оседание, а значение V_G может превышать 0,25 м/с (табл. 2).

Таким образом, скорость гравитационного оседания V_G можно рассматривать в качестве нижней оценки эффективной скорости осаднения V_Σ , которая может изменяться от $\sim 0,007$ м/с (для сухого оседания мелкодисперсного аэрозоля с $d \approx 1$ мкм), до $\sim (0,25-0,5)$ м/с (для крупнодисперсного аэрозоля с $d \approx 100$ мкм).

Если одновременно регистрируется несколько радионуклидов, например ^{137}Cs и ^{90}Sr , то формулу (1) можно использовать для оценки значений эффективной скорости осаднения V_Σ аэрозоля для каждого радионуклида:

$$V_\Sigma^{Cs} = \frac{A_s^{Cs}}{A_v^{Cs} \cdot T}, \quad V_\Sigma^{Sr} = \frac{A_s^{Sr}}{A_v^{Sr} \cdot T} \quad (2)$$

где V_Σ^{Cs} , V_Σ^{Sr} – эффективная скорость осаднения аэрозольных частиц, загрязнённых ^{137}Cs и ^{90}Sr соответственно, м/с;

A_v^{Cs} , A_v^{Sr} – результаты измерений ОА аэрозолей ^{137}Cs и ^{90}Sr в атмосфере при отборе проб ВФУ, Бк/м³;

A_s^{Cs} , A_s^{Sr} – результаты измерений ППВ активности аэрозолей ^{137}Cs и ^{90}Sr из атмосферы на планшет, Бк/м².

Для различных источников загрязнения атмосферы радионуклиды могут ассоциироваться (связываться) с частицами разных размеров, поэтому V_Σ^{Cs} может существенно отличаться от V_Σ^{Sr} . Введём понятие отношений активностей ^{137}Cs к ^{90}Sr для плотности загрязнения почвы

Таблица 2

Скорость гравитационного оседания V_G частиц водного аэрозоля сферической формы в зависимости от диаметра

Диаметр, d, мкм	0,1	0,4	1,0	4,0	10,0	40,0	100,0
V_G , м/с	$8,71 \cdot 10^{-7}$	$6,85 \cdot 10^{-6}$	$3,49 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,03 \cdot 10^{-3}$	0,0471	0,247

R_{Soil} – плотности выпадения R_s ОА аэрозолей в атмосфере R_v и УА воды водоёма В-9 – R_w :

$$R_{Soil} = P^{Cs}/P^{Sr}, R_v = A_v^{Cs}/A_v^{Sr}, \\ R_s = A_s^{Cs}/A_s^{Sr}, R_w = C_s^{Cs}/C_s^{Sr}, \quad (3)$$

где P^{Cs} и P^{Sr} – плотность загрязнения почвы ^{137}Cs и ^{90}Sr в ПК, Бк/м²;

C_s^{Cs} и C_s^{Sr} – УА ^{137}Cs и ^{90}Sr в воде водоёма В-9, Бк/м³.

В условиях непрерывного интенсивного поступления радиоактивного аэрозоля различного дисперсного состава в атмосферу, например, в период испытания ядерного оружия, загрязнение атмосферы на прилегающей территории формировалось как за счёт осаждающихся первичных частиц, так и за счёт ветрового подъёма пылевых частиц с поверхности земли и их вторичного оседания. Распределение по размерам первичных и вторичных аэрозольных частиц могло быть принципиально различным. В результате ветрового подъёма в атмосферу поступают частицы разного размера, но в зависимости от высоты над уровнем земли в приземном слое воздуха накапливаются преимущественно частицы определённых размеров. Наиболее интенсивно выводятся из атмосферы частицы с размером менее 0,1 мкм (за счёт турбулентно-диффузионных процессов) и частицы с размером более 1 мкм (за счёт гравитационного оседания). Частицы с промежуточными размерами (0,1–1 мкм) хуже всего выводятся из атмосферы, поэтому они накапливались в приземном слое воздуха. Эффективная скорость оседания таких частиц, усреднённая по всей территории России, в реальной турбулентной атмосфере на высоте 1 м от поверхности земли составляет ~0,007 м/с [3]. Для глобального ^{137}Cs в период 1997–2000 гг. усреднённое по всей территории России значение V_Σ увеличилось до ~0,05 м/с [3] (за счёт постепенного укрупнения радиоактивных частиц).

Всё вышесказанное справедливо для бесконечной однородно загрязнённой поверхности. Если загрязнённый участок почвы имеет ограниченные размеры или загрязнён неравномерно, то V_Σ будет различной для участков с разным уровнем радиоактивного загрязнения и в общем случае будет определяться направлением и скоростью ветра. В работе [3] это явление рассмотрено на примере "следа"

от аварии 1957 года (ВУРС). Было показано, что спустя три года после аварии значение V_Σ вдоль поперечного сечения радиоактивного следа изменялось от 0,004 до 0,03 м/с, причём максимальное значение наблюдалось на оси следа [3]. Появление максимума V_Σ на оси следа объясняется гравитационной сепарацией радиоактивных частиц почвенной пыли, поднятой ветром с поверхности земли, в процессе её переноса по ветру. Наиболее мелкие (лёгкие) частицы пыли сносятся ветром в подветренную (менее загрязнённую) область следа. Наиболее крупные (тяжёлые) частицы пыли не уносятся ветром далеко и быстро оседают. Таким образом, в зоне максимальной плотности загрязнения следа образуется дефицит лёгких частиц, что приводит к увеличению V_Σ . Если ПК расположен в зоне высокого градиента P^{Cs} и P^{Sr} , то загрязнение атмосферы, обусловленное ветровым подъёмом, а также V_Σ , R_v и R_s могут существенным образом зависеть от преимущественного направления ветра.

ПК Новогорный расположен в условиях сильного неравномерного загрязнения почвы [6]. В табл. 3 приведены данные, характеризующие усреднённый вклад различных источников в общую плотность загрязнения почвы ^{137}Cs и ^{90}Sr по состоянию на 2010 г., полученные на основе анализа имеющихся на предприятии результатов многолетних наблюдений и данных [1, 6]. При отсутствии техногенных выбросов в атмосферу из труб предприятия, значения R_v и R_s в общем случае должны быть равны суперпозиции R_w и составляющих R_{Soil} (табл. 3).

Таблица 3

Оценка параметров загрязнения почвы ^{90}Sr и ^{137}Cs в ПК Новогорный (2010 г.), кБк/м²

Источник загрязнения	P^{Cs}	P^{Sr}	R_{Soil}
Авария 1957 года	0,85	6,4	0,134
Инцидент 1967 года	72,2	24,9	2,90
Глобальные выпадения (*)	1,53	0,98	1,56
Выпадения от уноса из В-9	11,5	2,58	4,46
Общее загрязнение (2010 г.)	86,1	34,8	2,5

Примечание. * Рассчитано [4] для широты расположения ФГУП "ПО "Маяк" (55° с. ш.)

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ МОНИТОРИНГА

Данные о скорости оседания аэрозоля могут дать дополнительную ценную информацию об источнике его образования. Для ПК Новогорный основными НИ тонкодисперсного аэрозоля (в разное время) являлись:

- водный аэрозоль, образующийся на поверхности ВХ ЖРО (2000–2015 гг.);
- пылевой аэрозоль, образующийся в результате дефляции (при небольшой скорости ветра) с ранее загрязнённых участков (2000–2019 гг.);
- дымовой аэрозоль, образующийся при пожарах и возгораниях (2004, 2008, 2011 гг.).

Крупнодисперсные частицы ($d > 100$ мкм и V_{Σ} больше $\sim 0,25$ м/с) могут подниматься с поверхности почвы и находиться в воздухе только при скорости ветра более 10 м/с [3] и/или при проведении человеком земляных работ. Поэтому, если измеренное значение V_{Σ} оказалось больше $\sim 0,25$ м/с, то такой аэрозоль может образоваться или при сильных порывах ветра (при случайном попадании на планшет крупных "горячих" частиц), или при интенсивном пылеобразовании, в период проведения масштабных земляных работ по ВЭ ОИАЭ и РЗТ. В рамках данной работы детальный анализ влияния всех НИ на загрязнение атмосферы невозможен, поэтому ограничимся рассмотрением только основных эффектов и закономерностей.

Акватория водоёма В-9 была полностью закрыта полыми бетонными блоками и скальным грунтом 26 ноября 2015 г. Будем различать период времени до 2015 г., когда действовал источник уноса водного аэрозоля с акватории водоёма, и после 2015 г., когда этот источник отсутствовал. На рис. 1 и 2 приведены результаты измерений годовых выпадений A_S^{Cs} и A_S^{Sr} и соответствующие значения R_S в ближайших к предприятию пунктах контроля за период 2000–2019 гг. В табл. 4 приведены среднегодовые значения V_{Σ}^{Cs} и V_{Σ}^{Sr} , полученные на основе результатов измерений среднегодовой ОА A_V^{Cs} и A_V^{Sr} , и суммарной за год ППВ A_S^{Cs} и A_S^{Sr} в ПК Новогорный за период 2000–2019 г. Анализируя данные рис. 1 и 2, можно отметить:

1. Максимально высокое за период 2000–2019 гг. значение ППВ было зарегистрировано для ^{90}Sr в 2017 г. в ПК Новогорный

($A_S^{Sr} = 70$ Бк/м²). Во всех других ПК ППВ ^{137}Cs и ^{90}Sr не превышала 15–25 Бк/м² в год, а значения отношения R_S изменялись в диапазоне 0,08–3,5, что в пределах погрешности измерений соответствует R_{Soil} для разных источников (табл. 3).

2. В 2011 г. во всех ПК (кроме ПК Новогорный) отмечены повышенные (до 4–8 раз по сравнению с обычными) значения ППВ для ^{90}Sr ($A_S^{Sr} = 15–30$ Бк/м²) при минимальных значениях $R_S \approx 0,15–0,30$. При этом ППВ для ^{137}Cs оставалась на уровне предшествующих и последующих лет.

3. В период 2017–2019 гг. также регистрировались повышенные значения ППВ ^{90}Sr (при минимальных значениях R_S), но при этом просматривалась чёткая тенденция снижения ППВ для ^{137}Cs .

Анализируя данные табл. 4, можно отметить:

1. За последние 20 лет значения ОА как для ^{137}Cs , так и для ^{90}Sr уменьшились в 30–50 раз, что хорошо коррелирует с темпом закрытия акватории водоёма В-9 [8]. При этом на фоне ежегодных флуктуаций значения ППВ для ^{137}Cs снизились к 2019 г. всего в 4 раза. Плотность выпадений для ^{90}Sr изменялась более сложным образом: в период 2000–2016 г. ППВ "случайным" образом изменялась в диапазоне 10–25 Бк/м², а начиная с 2017 г. достоверно возросла до 35–70 Бк/м².

2. В период 2000–2013 гг. среднегодовые значения V_{Σ}^{Cs} и V_{Σ}^{Sr} в основном изменялись в диапазоне 0,01–0,07 м/с при средних значениях 0,035 м/с для ^{137}Cs и 0,042 м/с для ^{90}Sr . Это означает, что основная часть активности ^{137}Cs и ^{90}Sr находилась на тонкодисперсном (водном и/или пылевом) аэрозоле.

3. Заключительная стадия закрытия акватории водоёма В-9 (2014–2015 гг.) сопровождалась резким сокращением доли водного аэрозоля и увеличением доли более крупных частиц пылевого аэрозоля, что проявилось в существенном (до 2–3 раз) увеличении V_{Σ}^{Cs} и V_{Σ}^{Sr} .

4. В 2016 г. на закрытой акватории водоёма Карачай проводились работы по отсыпке просевших участков засыпки и выравниванию рельефа, при этом ОА и ППВ для ^{137}Cs уменьшились в ~ 2 раза, а для ^{90}Sr – практически не изменились. Это может означать, что двукратное снижение ОА и ППВ для ^{137}Cs было об-

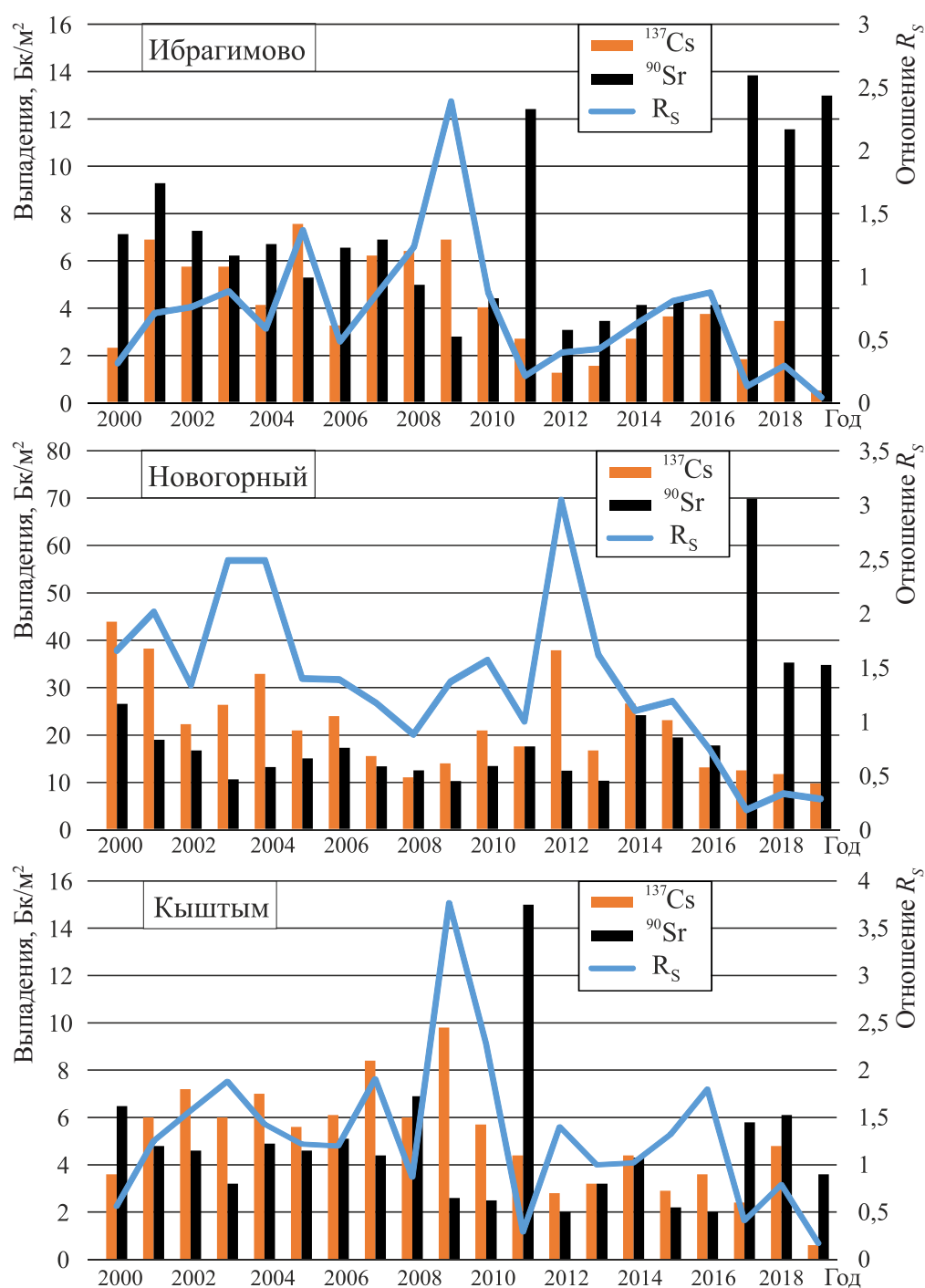


Рис. 1. Годовые выпадения ^{137}Cs и ^{90}Sr и их отношение R_s в пунктах контроля Ибрагимово, Новогорный, Кыштым за период 2000–2019 гг.

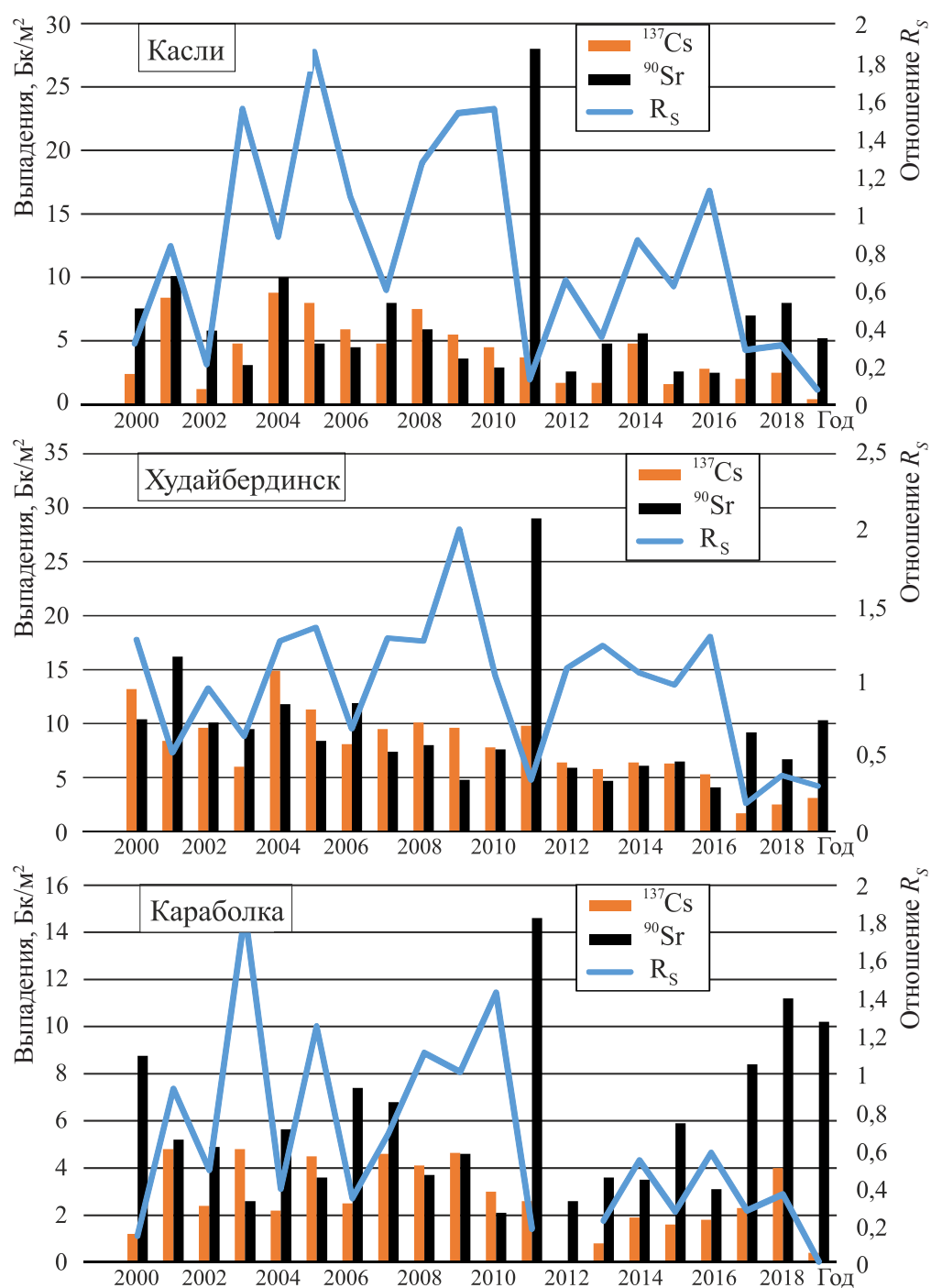


Рис. 2. Годовые выпадения ^{137}Cs и ^{90}Sr и их отношение R_s в пунктах контроля Касли, Худайбердинск, Караболка за период 2000–2019 гг.

Таблица 4

Среднегодовая объёмная активность A_V , суммарная за год плотность радиоактивных выпадений A_S , средняя за год скорость осаждения аэрозоля V_Σ , отношения $R_V = A_V^{Cs}/A_V^{Sr}$ и $R_S = A_S^{Cs}/A_S^{Sr}$ на основе соответствующих результатов измерений ^{137}Cs и ^{90}Sr в пос. Новогорный за период с 2000 по 2019 гг.

Год	Объёмная активность A_V , $\times 10^{-7}$ Бк/м ³		Плотность выпадений A_S , Бк/м ²		Скорость осаждения V_Σ , м/с		R_V , отн. ед	R_S , отн. ед
	^{137}Cs	^{90}Sr	^{137}Cs	^{90}Sr	^{137}Cs	^{90}Sr		
2000	319	НД	44	26,6	0,044	—	—	1,65
2001	420	549	38,4	18,9	0,029	0,011	0,77	2,03
2002	227	148	22,3	16,7	0,031	0,036	1,53	1,33
2003	531	138	26,4	10,6	0,016	0,024	3,85	2,50
2004	144	85	33,1	13,2	0,073	0,049	1,69	2,51
2005	206	103	20,9	15,0	0,032	0,046	2,0	1,39
2006	240	104	23,8	17,3	0,031	0,053	2,31	1,38
2007	106	61	15,5	13,3	0,046	0,069	1,74	1,17
2008	104	77	11,4	12,5	0,035	0,052	1,35	0,91
2009	НО	НО	14,5	10,2	—	—	—	1,42
2010	259 ⁽¹⁾	НД	15,7	13,4	0,019	—	—	1,17
2011	269 ⁽²⁾	149 ⁽²⁾	17,6	17,6	0,021	0,037	1,81	1,0
2012	345	НД	38	12,4	0,035	—	—	3,1
2013	108	НД	16,7	10,3	0,049	—	—	1,62
2014	92,6	58 ⁽³⁾	24,0	24,2	0,082	0,13	1,60	0,99
2015	67,1	73 ⁽³⁾	23,2	19,5	0,11	0,085	0,92	1,19
2016	28,1	69 ⁽³⁾	13,1	17,8	0,15	0,082	0,41	0,74
2017	16,9	12 ⁽³⁾	12,5	70,3	0,23	1,89	1,41	0,178
2018	18,5	12,7 ⁽³⁾	11,7	35,4	0,20	0,88	1,46	0,33
2019	16,1	11,3 ⁽³⁾	9,7	34,9	0,19	0,98	1,42	0,28

Примечание: НД – нет данных по ОА ^{90}Sr ; НО – пробы не отбирались; ⁽¹⁾ данные за июль-ноябрь; ⁽²⁾ данные за апрель-декабрь; ⁽³⁾ данные за январь-октябрь.

условлено прекращением действия источника образования водного аэрозоля, а загрязнение атмосферы ^{90}Sr было обусловлено действием других источников.

5. Средние за период 2017–2019 гг. значения среднегодовой скорости осаждения аэрозоля для ^{137}Cs возросли в 6 раз (до 0,21 м/с), а для ^{90}Sr – более чем в 30 раз (до 1,3 м/с). Это означает, что в этот период времени основная активность ^{137}Cs и, особенно, ^{90}Sr была ассоциирована с грубодисперсными частицами с характерным размером более ~100 мкм, т.е. с частицами почвы.

6. В 2000–2014 гг. $R_V \approx R_S$ и изменялись от

~1 до ~2,5. При этом значение R_V было меньше единицы только в 2001 г. (причины будут рассмотрены ниже), а значение R_S было ≈ 1 только в 2008 и 2011 гг. (во время сильных пожаров на ВУРС). В период 2017–2019 гг. значение R_V оставалось практически таким же ($R_V \approx 1,4$), а значение R_S существенно сократилось (до ~0,18–0,3), что характерно для загрязнения почвы в результате аварии 1957 года, $R_{\text{Soil}} \approx 0,13$ (табл. 3).

В табл. 5 приведены результаты измерений ОА и ППВ для месячного усреднения для трёх характерных периодов времени: 2001, 2011 и 2017 гг.

Таблица 5

Среднемесячная объёмная активность A_V , суммарная за месяц плотность выпадений A_S , скорость осаждения аэрозоля V_Σ в пос. Новогорный за 2001, 2011 и 2017 гг.

Год	Месяц	ОА A_V , $\times 10^{-7}$ Бк/м ³		ППВ A_S , Бк/м ²		Скорость V_Σ , м/с	
		¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr
2001	Январь	240	250	НПО	0,98	НПО	0,015
	Февраль	100	110	НПО	1,08	НПО	0,037
	Март	70	58	НПО	1,03	НПО	0,067
	Апрель	470	360	2,1	1,28	0,017	0,014
	Май	300	1040	4,1	2,64	0,052	0,0096
	Июнь	810	1100	5,8	1,57	0,027	0,0054
	Июль	810	820	7,5	6,37	0,035	0,030
	Август	930	2230	5,5	1,03	0,022	0,0018
	Сентябрь	200	136	2,8	1,16	0,053	0,032
	Октябрь	130	34	7,7	0,98	0,23	0,11
	Ноябрь	810	380	1,4	0,54	0,0066	0,0054
	Декабрь	120	66	1,2	0,27	0,038	0,016
	За год	420	549	38,4	18,9	0,029	0,011
2011	Январь	—	—	0,8	—	—	—
	Февраль	—	—	0,6	2,4*	—	—
	Март	—	—	0,9	—	—	—
	Апрель	219	37	1,0	—	0,017	—
	Май	238	183	1,0	4,2*	0,016	0,052*
	Июнь	219	88	2,3	—	0,040	—
	Июль	575	386	2,8	—	0,019	—
	Август	362	147	2,7	8,4*	0,028	0,046*
	Сентябрь	265	158	3,0	—	0,043	—
	Октябрь	145	57	1,3	—	0,034	—
	Ноябрь	380	262	0,7	2,4*	0,0070	0,027*
	Декабрь	14,1	20	0,5	—	0,135	—
	За год	269	149	17,6	17,6	0,024	0,043
2017	Январь	27,0	10	0,192	—	0,027	—
	Февраль	22,3	5,0	0,053	10,56*	0,0091	1,83*
	Март	6,9	7,0	0,096	—	0,053	—
	Апрель	11,7	4,0	1,66	—	0,54	—
	Май	11,0	21,0	2,44	14,55*	0,85	1,58*
	Июнь	10,4	10,0	2,085	—	0,76	—
	Июль	15,4	20,0	2,95	—	0,73	—
	Август	12,6	14,0	1,16	26,25*	0,35	2,04*
	Сентябрь	19,9	15	1,11	—	0,21	—
	Октябрь	22,2	13	0,086	—	0,015	—
	Ноябрь	23,8	—	0,287	18,36*	0,046	—
	Декабрь	19,8	—	0,435	—	0,084	—
	За год	16,9	12	12,5	70,3	0,23	1,6

Примечание: * Квартальные данные; НПО – ниже предела определения (для ¹³⁷Cs в 2011 г. НПО=0,01 Бк/м²); "—" измерения не проводились.

СИТУАЦИЯ 2001 ГОДА

Отдельное подробное рассмотрение ситуации 2001 г. обусловлено тем, что только в 2001 г. УА ^{90}Sr в воде водоёма В-9 была больше, чем УА ^{137}Cs (по результатам анализа пробы воды за сентябрь $R_w \approx 0,50$). Причём, как было показано ранее [8], основным источником загрязнения атмосферы в ПК Новогорный в этот период являлся ветровой унос водного аэрозоля с акватории водоёма В-9, а вторым по значимости – дефляция ($R_{\text{Soil}} \approx 2,5-4,5$). Поэтому закономерно, что только в 2001 г. ОА ^{90}Sr в воздухе ПК Новогорный была достоверно больше ОА ^{137}Cs . Так среднемесячное (за май-август 2001 г.) значение $R_v = 0,61$ (при среднегодовом $R_v \approx 0,77$). Значения V_{Σ}^{Cs} и V_{Σ}^{Sr} за каждый месяц (кроме октября) изменялись от $\sim 0,002$ до $\sim 0,07$ м/с, что характерно для тонкодисперсного аэрозоля, а суммарная ОА обусловлена суперпозицией водного и пылевого аэрозоля. Можно предполагать, что в августе 2001 г., когда было зарегистрировано максимальное значение ОА ^{90}Sr ($A_v^{\text{Sr}} = 2,23 \cdot 10^{-4}$ Бк/м³), вклад пылевого аэрозоля в суммарную ОА, был минимальным. Тогда полученное расчётное экстремально низкое значение скорости осаждения $V_{\Sigma}^{\text{Sr}} = 0,0018$ м/с следует относить только к водному аэрозолю. Одновременно следует отметить, что за все месяцы 2001 г. ППВ ^{137}Cs в ПК Новогорный была значимо больше ППВ ^{90}Sr (при среднегодовом $R_s \approx 2,0$). Таким образом, в 2001 г. R_v было близко к R_w , а $R_s \sim R_{\text{Soil}}$.

В октябре $V_{\Sigma}^{\text{Cs}} = 0,23$ м/с и $V_{\Sigma}^{\text{Sr}} = 0,11$ м/с, что соответствует частицам с размером ~ 100 мкм. Активность этой грубодисперсной фракции, по-видимому, была обусловлена "случайным" попаданием на планшет "горячих" частиц почвы при сильных порывах ветра или небольших частиц растительности (фрагменты травы, коры деревьев и др.).

Всё вышесказанное позволяет сделать следующие промежуточные выводы:

- средняя скорость оседания водного аэрозоля ($\sim 0,0018$ м/с) существенно, как минимум на порядок величины, меньше, чем пылевого аэрозоля;

- активность тонкодисперсного водного аэрозоля может быть эффективно зарегистрирована только при отборе проб на

ВФУ. Действительно, если загрязнение воздуха обусловлено очень тонким аэрозолем, то при использовании на ВФУ эффективного фильтрующего элемента активность фильтра может быть легко измерена, а значение A_v определено, но при этом, из-за низкой скорости оседания аэрозоля, на планшете за время экспозиции не успевает произойти накопление достаточной для измерения активности и определить значение A_s может быть очень трудно (невозможно);

- активность "крупного" пылевого аэрозоля может статистически хорошо регистрироваться планшетом, но практически не фиксироваться ВФУ. В самом деле, если загрязнение воздуха происходило кратковременно (в период сильных порывов ветра) и было обусловлено очень крупными частицами, то значение A_s может быть достоверным, поскольку все тяжёлые частицы успеют осесть на планшет, но при этом значение A_v может быть очень небольшим или статистически недостоверным, поскольку из-за кратковременного воздействия и быстрого оседания крупных частиц они не успевают попасть на фильтр ВФУ.

СИТУАЦИЯ 2011 ГОДА

Весной 2011 г. произошли два крупных природно-техногенных события, которые существенно повлияли на загрязнение атмосферы в районе предприятия:

- в апреле на территорию России с глобальными воздушными потоками подошло радиоактивное облако, образовавшееся при аварии 11 марта 2011 г. на АЭС Фукусима в Японии;

- на головной части ВУРС 7–11 мая произошёл сильный пожар.

В марте-апреле Росгидромет зарегистрировал на всей территории России повышенное загрязнение атмосферы радионуклидами ^{137}Cs и ^{131}I , образовавшимися при аварии на АЭС Фукусима (^{90}Sr отсутствовал). В разных районах России параметры загрязнения атмосферы имели свои особенности, но средневзвешенная по всей стране (за исключением Уральского региона) ситуация (по сравнению с предыдущим периодом) характеризовалась следующими показателями [1]:

– среднегодовое значение ОА ^{137}Cs возросло в 25 раз до $A_V^{\text{Cs}} \approx 55 \cdot 10^{-7} \text{ Бк/м}^3$, а соответствующее значение ОА ^{90}Sr практически не изменилось и осталось на уровне предыдущих лет $A_V^{\text{Sr}} \approx 0,83 \cdot 10^{-7} \text{ Бк/м}^3$;

– суммарное за 2011 г. значение ППВ для ^{137}Cs возросло примерно в 3 раза по сравнению с 2010 г. и было $A_S^{\text{Cs}} \approx 0,82 \text{ Бк/м}^2$, а ППВ для ^{90}Sr осталась ниже предела обнаружения $A_S^{\text{Sr}} < 0,2 \text{ Бк/м}^2$;

– среднегодовую взвешенную по территории России скорость осаждения ^{137}Cs Фукусимы можно оценить величиной $\sim 0,0015 \text{ м/с}$, что хорошо соответствует скорости осаждения из тропопавзы космогенного ^7Be [1–2] и водного аэрозоля (август 2001 г.).

В 2011 г. на территории Уральского региона характер радиоактивного загрязнения атмосферы несколько отличался от остальной территории РФ. Рассмотрим эти отличия на примере результатов контроля в 100-километровых зонах наблюдения (ЗН) "ПО "Маяк" (ЗН МАЯК) и Белоярской АЭС (ЗН БАЭС). В ЗН МАЯК входит 14 пунктов контроля ППВ и 3 пункта контроля ОА, а в ЗН БАЭС (табл. 1), соответственно, 18 и 1 пунктов контроля.

Сравнение результатов контроля ППВ в 2011 и 2010 гг. показывает [1]:

– годовые средние по всем ПК ЗН значения ППВ ^{137}Cs практически не изменились по сравнению с предыдущим годом и для ЗН МАЯК составили $4,7 \text{ Бк/м}^2$ (в 2010 г. – $5,0 \text{ Бк/м}^2$), а для ЗН БАЭС – $3,6 \text{ Бк/м}^2$ (в 2010 г. – $3,4 \text{ Бк/м}^2$). Такая ситуация, по-видимому, связана с тем, что дополнительное выпадение ^{137}Cs Фукусимы ($0,82 \text{ Бк/м}^2$) было значительно (~ 5 раз) меньше характерного для данной территории;

– годовое среднее по всем ПК ЗН БАЭС значение ППВ ^{90}Sr возросло в 3,4 раза и составило $\sim 9,5 \text{ Бк/м}^2$ (в 2010 г. – $2,8 \text{ Бк/м}^2$), увеличилось на $6,7 \text{ Бк/м}^2$;

– для ЗН МАЯК среднее по всем ПК годовое значение ППВ ^{90}Sr возросло в 3,5 раза и составило $\sim 15,2 \text{ Бк/м}^2$ (в 2010 г. – $4,3 \text{ Бк/м}^2$), увеличилось на $10,9 \text{ Бк/м}^2$.

Результаты контроля ОА ^{137}Cs и ^{90}Sr в ЗН БАЭС (Верхнее Дуброво) показали [1]:

– в 2011 г. среднегодовое значение ОА ^{137}Cs составило $86 \cdot 10^{-7} \text{ Бк/м}^3$ (в 2010 г. $A_V^{\text{Cs}} = 9,9 \cdot 10^{-7} \text{ Бк/м}^3$), увеличилось на $76 \cdot 10^{-7} \text{ Бк/м}^3$,

что несколько больше средней по территории России прибавки от ^{137}Cs Фукусимы;

– прирост соответствующего значения ОА ^{90}Sr в 2011 г. по сравнению с 2010 г. составил $\sim 100 \cdot 10^{-7} \text{ Бк/м}^3$ (в 2010 г. $A_V^{\text{Sr}} \approx 14 \cdot 10^{-7} \text{ Бк/м}^3$), причём максимальное значение ОА ($224 \cdot 10^{-7} \text{ Бк/м}^3$) было зафиксировано во втором квартале (в период пожара на ВУРС 7–11 мая);

– среднегодовое значение R_V для "дополнительного" ^{137}Cs и ^{90}Sr можно оценить, как $R_V \approx (86 - 9,9 - 55) \cdot 10^{-7} / ((100 - 14) \cdot 10^{-7}) \approx 0,24$. Это значение хорошо соответствует $R_{\text{Soil}} = 0,13$ для территории ВУРС (табл. 3).

ПК Верхнее Дуброво расположен на расстоянии 90 км в направлении на ССВ от центра зоны пожара на ВУРС (7–11 мая), а ПК Новогорный расположен на расстоянии 30 км в направлении на ЮЮЗ. По данным метеостанции ФГУП "ПО "Маяк" в период пожаров 7–11 мая 2011 г. повторяемость ветров Ю-ЗЮЗ направлений (на ПК Верхнее Дуброво) составила 45 %, а соответствующая повторяемость ветров С-СВ направлений (на ПК Новогорный) – 15 %.

Результаты контроля ОА ^{137}Cs и ^{90}Sr в ЗН МАЯК (Новогорный), приведённые в табл. 5, показывают, что среднее за 9 месяцев значение ОА ^{137}Cs составило $269 \cdot 10^{-7} \text{ Бк/м}^3$ (почти в 5 раз больше прибавки от ^{137}Cs Фукусимы), а значение ОА ^{90}Sr в 2011 г. составило $\sim 149 \cdot 10^{-7} \text{ Бк/м}^3$. Общий относительно высокий уровень загрязнения атмосферы в ПК Новогорный от основных источников загрязнения (водный аэрозоль и дефляция) не позволяет однозначно выявить вклад пожара 2011 г. Тем не менее, анализ всех вышеприведённых данных (см. также рис. 1–2) позволяет утверждать, что в 2011 г. дополнительным источником загрязнения атмосферы ^{90}Sr в Уральском регионе был сильный пожар на территории ВУРС.

Можно полагать, что пониженные значения R_S в 2004 г. для НП Караболка, Касли и Ибрагимово и в 2008 г. для НП Кыштым и Новогорный (рис. 1 и 2), а также пониженное значение R_V в 2008 г. для НП Новогорный (табл. 4), могли быть обусловлены соответствующими пожарами на ВУРС. Но в целом, пожары 2004 и 2008 гг. оказали существенно меньшее воздействие на общее загрязнение атмосферы, чем пожар 2011 г.

СИТУАЦИЯ 2017 ГОДА

В зимний период (в январе-марте и в октябре-декабре) 2017 г. значения V_{Σ}^{Cs} и V_{Σ}^{Sr} изменялись от 0,009 до 0,08 м/с, что характерно для тонкодисперсного аэрозоля. В течение всего летнего периода (апрель-сентябрь) значения скоростей осаждения были существенно больше 0,2 м/с, что характерно для грубодисперсных частиц. Аналогичный характер загрязнения наблюдался в течение всего периода 2017–2019 гг. Следовательно, можно утверждать, что в 2017–2019 гг. в районе предприятия действовал новый (дополнительный) мощный техногенный источник пылеобразования почвы, загрязнённой при аварии 1957 года, который обусловлен проведением крупномасштабных работ по ВЭ ОИАЭ и РЗТ на территории промышленной площадки в летний период.

ВЫВОДЫ

1. По данным мониторинга Росгидромета содержание в атмосфере ^{137}Cs и ^{90}Sr в районе расположения ФГУП "ПО "Маяк" в 2000–2019 гг. было на 6–7 порядков величины ниже установленных санитарных нормативов.
2. Показано, что одновременное использование на пункте мониторинга двух независимых методов отбора проб аэрозоля (планшет и ВФУ) позволяет оценить значение эффективной скорости осаждения аэрозолей и тем самым получить информацию по идентификации источника образования этого аэрозоля.
3. Наличие на территории предприятия водоёмов-хранилищ ЖРО и участков с высоким радиоактивным загрязнением (в результате аварий 1957 и 1967 годов) предопределяет образование неорганизованных источников выброса: вынос водного аэрозоля с акватории, ветровой подъём радиоактивной пыли, лесные пожары, перенос "горячих" частиц при проведении строительных, сельскохозяйственных и/или реабилитационных работ на ранее загрязнённых территориях и др.
4. Выбросы ^{90}Sr и ^{137}Cs из труб предприятия настолько малы, что их вклад в общее загрязнение атмосферы от суммы всех неорганизованных источников, не может быть выявлен

существующими средствами инструментального контроля.

5. При анализе результатов мониторинга необходимо учитывать, что в районах с сильным неравномерным радиоактивным загрязнением территории содержание радионуклидов в атмосфере может определяться не только скоростью, но и направлением ветра.

6. Подтверждено, что до закрытия акватории водоёма Карачай в 2015 г., основным источником загрязнения атмосферы вблизи предприятия являлся ветровой унос водного аэрозоля с поверхности водоёма. Оценено значение эффективной скорости оседания водного аэрозоля $\sim 0,0018$ м/с.

7. Показано, что в 2011 г. в Уральском регионе дополнительное загрязнение атмосферы ^{137}Cs было связано с поступлением глобальных воздушных потоков от аварии на АЭС в Фукусиме (Япония), а источником дополнительного загрязнения ^{90}Sr являлся крупный пожар на территории ВУРС. Пожары 2004 и 2008 гг. оказали существенно меньшее воздействие на общее загрязнение атмосферы.

8. В 2017–2019 гг. всеми пунктами мониторинга были зарегистрированы повышенные (до 4 раз) уровни выпадения ^{90}Sr , при этом выпадения ^{137}Cs и значения объёмной активности ^{137}Cs и ^{90}Sr практически не изменились. Показано, что такая ситуация была обусловлена проведением на предприятии широкомасштабных работ по реабилитации загрязнённых в 1957 году территорий и по выводу из эксплуатации объектов ядерного наследия, сопровождавшихся повышенным пылеобразованием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств: Ежегодники (2000–2019 годы) / Росгидромет – ГУ "НПО "Тайфун". – М.
2. Интернет ресурс: <http://mob.gov74.ru/htmlpages/Show/RB/Rezultatykontrolyaradiacionnoj/Tekushhayaradiacionnayaobstano>
3. Махонько К.П. Ветровой подъём радиоактивной пыли с земли. – Обнинск, 2008.
4. Sources and Effects of Ionizing Radiation, UNSCEAR 2000, Report to the General Assembly,

with Scientific Annexes. – V. 1: Sources United Nations. – New York, 2000.

5. Алексахин Р.М., Булдаков Л.А., Губанов В.А. и др. Крупные радиационные аварии: последствия и защитные меры / Под ред. Л.А. Ильина и В.А. Губанова. – М.: ИздАТ, 2001. – 752 с.

6. Атлас Восточно-Уральского и Карачаевского радиоактивных следов, включая прогноз до 2047 года / Под ред. Ю.А. Израэля. – М.: ИГКЭ Росгидромета и РАН, Фонд "Инфосфера" – НИИ-Природа, 2013. – 140 с.

7. Мокров К.Ю., Мокров Ю.Г. Анализ атмосферных выпадений цезия-137 в зоне наблюдения ФГУП "ПО "Маяк" на примере посёлка Новогорный // Вопросы радиационной

безопасности. – 2015. – № 2. – С. 16–27.

8. Mokrov Yu.G., Mokrov K.Yu. Modeling of Atmospheric Transfer of Radionuclides in the Form of Water Aerosols from the Surface Area of Water Bodies Using the Example of Lake Karachay, Russia / Radiation and Environmental Biophysics. – 2019. – V. 58. – P. 393–405.

9. Будыка А.К., Огородников Б.И. Радиоактивные аэрозоли при пожарах на территориях, загрязнённых продуктами Чернобыльской аварии // Радиационная биология. Радиоз экология. – 1995. – Т. 35, вып. 1. – С. 102–109.

10. Гусев Н.Г., Беляев В.А. Радиоактивные выбросы в биосфере: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1986.

УДК 504.054

© 2021

ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТЕХНОГЕННОГО РАДИАЦИОННОГО ФОНА ПО ДАННЫМ МНОГОЛЕТНЕГО МОНИТОРИНГА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД В РАЙОНЕ БЕЛОЯРСКОЙ АЭС

И.В. Косых, А.И. Крышев, И.И. Крышев

Россия, г. Обнинск, ФГБУ "НПО "Тайфун" Росгидромета

Представлены результаты оценки фонового содержания ^{137}Cs , ^{90}Sr и трития (^3H) в поверхностных водах в районе расположения Белоярской АЭС по данным многолетнего мониторинга (2000–2019 гг.). Выполнено сравнение данных наблюдений за содержанием этих радионуклидов в воде Белоярского водохранилища и реках Ольховке и Пышме с показателями радиационного фона. Проанализирована динамика интегрального показателя загрязнения техногенными радионуклидами поверхностной воды р. Ольховки по природоохранному критерию. Показано отсутствие превышения радиационно-гигиенического и экологического критериев в поверхностных водах района расположения Белоярской АЭС.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: БЕЛОЯРСКАЯ АЭС, РАДИАЦИОННЫЙ ФОН, МОНИТОРИНГ, БЕЛОЯРСКОЕ ВОДОХРАНИЛИЩЕ, РЕКА ОЛЬХОВКА, РЕКА ПЫШМА, ИНТЕГРАЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ, ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^3H

Одной из приоритетных задач мониторинга радиационной обстановки, направленной на реализацию положений Федерального закона № 7-ФЗ "Об охране окружающей среды" и "Основ государственной политики в области обеспечения ядерной и радиационной безопасности Российской Федерации на период до 2025 года и дальнейшую перспективу", утверждённых Указом Президента Российской Федерации № 585 от 13 октября 2018 г., является оперативное выявление изменений радиационной обстановки и причин таких изменений.

Важным критерием оценки радиационной обстановки являются показатели сложившегося радиационного фона, который включает в себя как природную, так и техногенную составляющие. Естественный радиационный фон формируется космическим излучением и природными радионуклидами, естественно распределёнными в объектах окружающей среды. Радионуклиды искусственного происхождения поступают в окружающую среду в результате испытаний ядерного оружия, радиационных аварий, деятельности радиационных объектов (далее – РО). Некоторые из этих радионуклидов существуют в природе или образуются в окружающей среде в результате естествен-

ных процессов. В результате формируется техногенно изменённый радиационный фон. Радиационный фон в районах РО формируется любыми внешними по отношению к РО радиационными факторами и используется, прежде всего, для оценки воздействия РО на радиационную обстановку [1].

Белоярская АЭС (БАЭС) расположена в 42 км к востоку от г. Екатеринбурга и в 3 км к северу от г. Заречного. На станции были сооружены четыре энергоблока: два с реакторами на тепловых нейтронах и два реактора на быстрых нейтронах. Первые два энергоблока с водографитовыми канальными реакторами АМБ-100 и АМБ-200 (первая очередь АЭС) функционировали в 1964–1981 и 1967–1989 гг. и были остановлены в связи с выработкой ресурса, в настоящее время находятся в стадии подготовки к выводу из эксплуатации. Блок № 3 с реактором на быстрых нейтронах корпусного типа БН-600 с жидкометаллическим теплоносителем был введён в эксплуатацию в 1980 г. Энергоблок № 4 с реактором БН-800 был введён в промышленную эксплуатацию в октябре 2016 г.

В данной работе дана оценка показателей техногенного радиационного фона по данным многолетнего мониторинга поверхностных

вод в районе расположения Белоярской АЭС, представленных в Ежегодниках Росгидромета "Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств" [2].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Радиационная обстановка в регионе БАЭС формируется под воздействием выбросов и сбросов АЭС, а также расположенного рядом с ней Института реакторных материалов (ИРМ).

ИРМ – бывший СФ НИКИЭТ, расположенный в г. Заречном, – один из научных ядерных центров, располагающий экспериментальной базой для исследований в области реакторного материаловедения. ИРМ имеет исследовательский водо-водяной реактор бассейнового типа ИВВ-2М, эксплуатирующийся с 1966 г. Проектная мощность реактора – 5 МВт, с 1968 г. – 10 МВт, с 1983 г. – 15 МВт. Ключевыми направлениями деятельности ИРМ являются экспериментальные исследования и технологии термоядерного синтеза, производство радионуклидов для науки, промышленности и медицины, проектирование, конструирование и металлообработка.

Основным источником водопользования на БАЭС является Белоярское водохранилище, образованное в 1959–1963 гг. путём зарегулирования русла р. Пышмы в 75 км от её истока.

Хозбытовые стоки, очищенные дебалансные воды, воды спецпрачечной и воды душевых санпропускников после радиационного контроля на промплощадке 1-й и 2-й очередей направляются на самостоятельные очистные со-

оружения и далее сбрасываются в Ольховское болото, которое является отчуждённой территорией, входящей в санитарно-защитную зону (расположено в 5 км к юго-востоку от станции). Ливневые и паводковые воды с промплощадок 1-й, 2-й и 3-й очередей АЭС удаляются через системы промливневой канализации в водоём-охладитель (Белоярское водохранилище) [3].

В Ольховском болоте вследствие многолетних сбросов дебалансных вод и несовершенства их нормирования произошло накопление радионуклидов, депонированных в торфяной залежи болота. Общий запас накопленной активности ^{137}Cs и ^{60}Co в донных отложениях Ольховского болота в настоящий момент составляет около $(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^{11}$ Бк и $(2,4 \pm 0,8) \cdot 10^9$ Бк соответственно [4].

Согласно данным Института экологии растений и животных УрО РАН, суммарный запас радионуклидов (преимущественно ^{137}Cs) в Ольховском болоте составлял около 3,7 ТБк [5].

Из Ольховского болота через р. Ольховку, вытекающую из него, часть радиоактивных веществ может попадать в р. Пышму (рис. 1).

По данным радиационного контроля годовые сбросы радионуклидов со сточными водами на БАЭС не превышают установленных нормативов. Основной вклад в суммарную активность сбросов в 2010–2019 гг. вносил третий – $5,9 \cdot 10^{11}$ Бк/год. Сбросы отдельных радионуклидов на БАЭС были на 2–4 порядка ниже допустимых величин.

ИРМ осуществляет сбросы радиоактивных веществ в Белоярское водохранилище и Ольховское болото через выпуск № 2 в систему

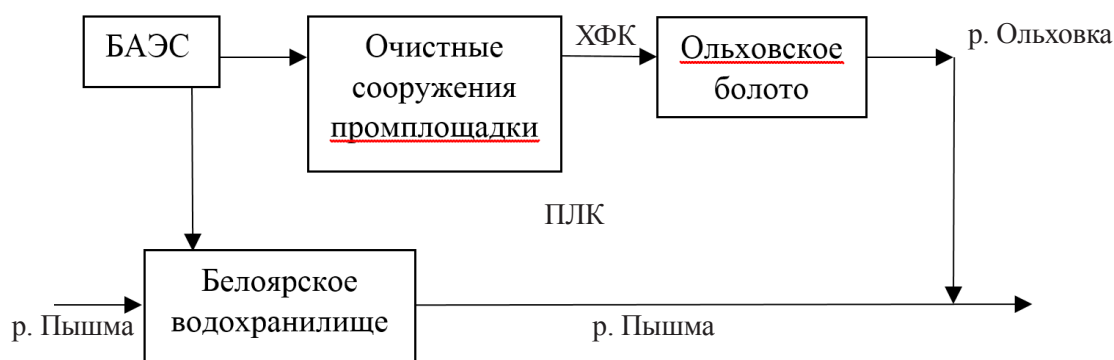


Рис. 1. Схема поступления жидких стоков Белоярской АЭС в водную экосистему

хозбытовой канализации БАЭС с последующей очисткой на биологических очистных сооружениях. Активность радионуклидов, поступающих в Ольховское болото, составляет менее 0,5 % от допустимых сбросов [6]. Данных о сбросах в Белоярское водохранилище нет. Разделить влияние сбросов Белоярской АЭС и ИРМ на радиоактивное загрязнение окружающей среды не представляется возможным.

Для исследования техногенной составляющей радиационной обстановки для района расположения БАЭС в ФГБУ "НПО "Тайфун" Росгидромета разработана радиоэкологическая база данных (далее – РЭБД). Основным источником информации для формирования РЭБД являются данные многолетнего мониторинга, публикуемые в Ежегодниках Росгидромета "Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств" [2]. Эти данные представляют собой результат верификации и анализа данных отчётов отдела радиационной безопасности (ОРБ) БАЭС (во взаимодействии с Центром гигиены и эпидемиологии № 32 ФМБА России и Институтом экологии растений и животных Уральского отделения РАН) по радиационной обстановке в санитарно-защитной зоне, зоне наблюдения и контрольных пунктах БАЭС, отчётов ФГБУ "Уральское УГМС" в 30-км и 100-км зоне БАЭС. В РЭБД хранятся значения среднегодовой объёмной активности радионуклидов Белоярского водохранилища, рек Пышмы и Ольховки, а также контрольных створов на реках Вишере, Каме и Колве. На настоящий момент РЭБД содержит 382 записи о содержании радионуклидов в поверхностных водах района расположения

БАЭС и 87 записей, хранящих информацию по контрольным створам, за период с 2000 по 2019 гг. В базе представлены данные за все годы указанного интервала, в среднем 24 записи/год.

В качестве контрольной точки ОРБ БАЭС использует верховье Белоярского водохранилища, в 15 км от БАЭС. Фоновыми точками в ФГБУ "Уральское УГМС" являются три створа на реках Вишере, Каме и Колве. Наличие данных о содержании ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^3H в воде контрольных точек в 2000–2019 гг. показано в табл. 1.

Определение показателей радиационного фона для поверхностных вод района расположения БАЭС проводилось по данным радиационного мониторинга с 2000 по 2019 гг. на контрольных участках на основе методов статистического анализа согласно [7], [1]. На основе данных о среднегодовой объёмной активности радионуклидов в воде в контрольных точках были сформированы выборки, удовлетворяющие следующим условиям:

- данные измерений ниже чувствительности используемых методов анализа оставляются в выборке со значением, равным половине порога обнаружения измеряемого радионуклида;

- в выборке отсутствуют значения, существенно превышающие среднее значение, во избежание погрешностей, связанных с возможным включением в выборку данных, полученных на участках со значительным загрязнением (такое тестирование может быть выполнено, например, по критерию Граббса [8]).

Далее стандартными методами математической статистики в сформированной выборке

Таблица 1

Количество записей в РЭБД о содержании радионуклидов в контрольных точках БАЭС, запись

Радионуклид	Контрольные точки			
	ФГБУ "Уральское УГМС"			БАЭС
	р. Вишера, с. Рябино	р. Кама, с. Тюлькино	р. Колва, г. Чердынь	Верховье Белоярского водохранилища
^{137}Cs	17	15	13	20
^{90}Sr	15	15	12	7
^3H	–	–	–	12

Примечание. "–" данные отсутствуют.

данных определялись выборочное среднее значение и выборочное стандартное отклонение анализируемой выборки, данные выборки анализировались на нормальность.

Показателями радиационного фона в соответствии с [1] являются статистические характеристики наблюдаемых значений фоновое содержание радионуклидов в объектах природной среды: выборочное среднее значение и 95 %-й процентиль (верхняя граница 95 %-го доверительного интервала в случае нормального или логнормального характера статистического распределения элементов выборки). Среднее значение показателей фона используется для анализа общих тенденций в изменении параметров радиационной обстановки. Величина 95 %-го процентилля используется для выявления влияния РО на радиационную обстановку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа полученных выборок данных многолетнего мониторинга представлены в табл. 2. Количество значений ниже минимально детектируемого уровня обнаружения (далее – МДА) в выборке для определения фоновое содержание ^{137}Cs составило 13 % от их общего числа. Данные измерений ниже чувствительности используемых методов анализа

в выборках для определения фоновое содержание ^3H и ^{90}Sr отсутствуют.

Следует отметить отличие локального радиационного фона района расположения БАЭС от регионального фона на территории России. Показатели техногенного радиационного фона для водных объектов района БАЭС превышают фоновое содержание ^{90}Sr и ^3H в основных реках России за тот же период примерно в 3 и 6 раз соответственно [2].

Значения показателей радиационного фона используются далее для оценки влияния Белоярской АЭС на активность радионуклидов в водных объектах в районе её расположения.

С 2000 по 2005 гг. содержание ^{137}Cs в воде Белоярского водохранилища превышало фо-

Таблица 2

Оценка показателей радиационного фона поверхностных вод в районе БАЭС, Бк/л

Фон	$^{137}\text{Cs}^*$	$^{90}\text{Sr}^*$	$^3\text{H}^{**}$
Среднее	$(9,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	$16,6 \pm 2,0$
95% процентиль	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	18,6

Примечание: * по данным в контрольных точках Уральского УГМС; ** по данным в контрольной точке БАЭС.

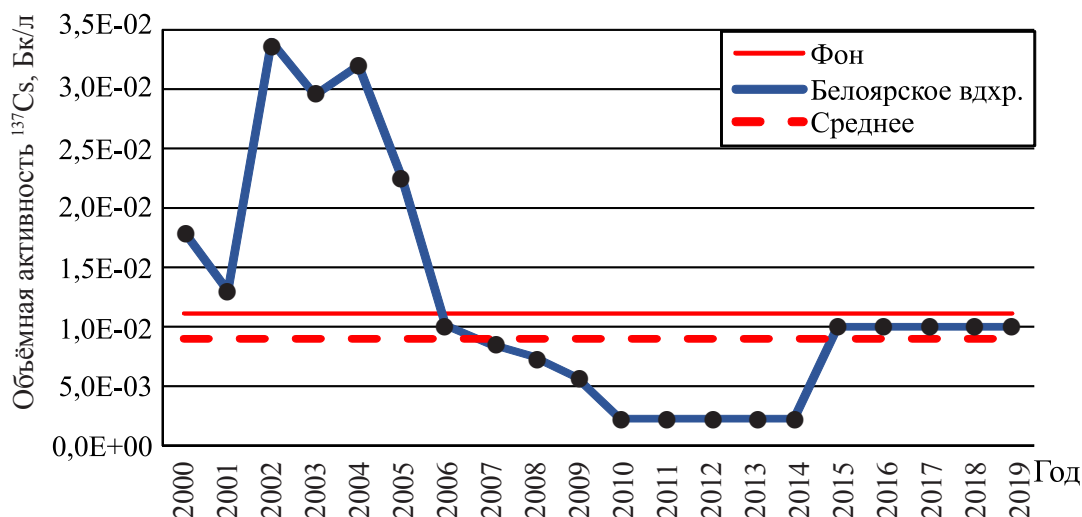


Рис. 2. Динамика изменения объёмной активности ^{137}Cs в воде Белоярского водохранилища в 2000–2019 гг.

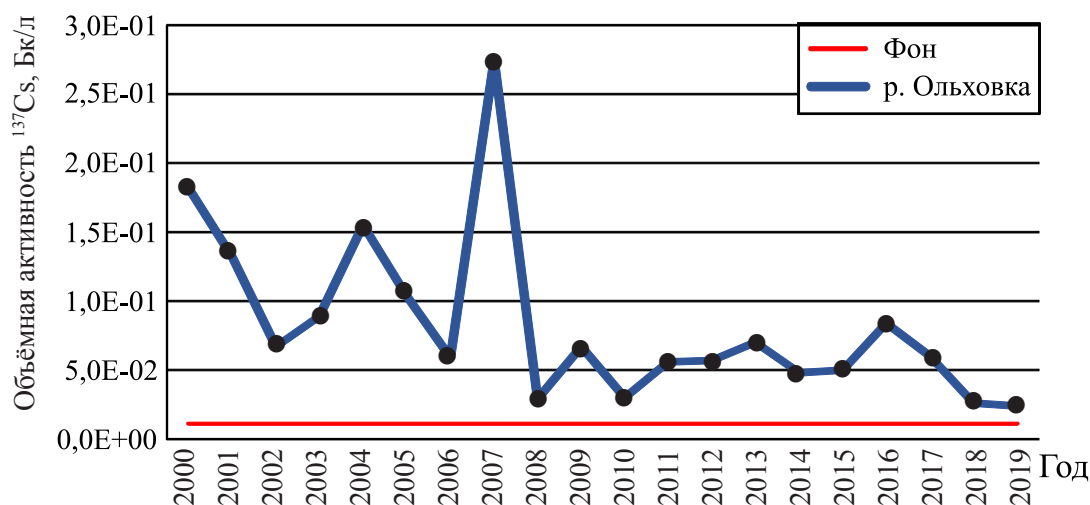


Рис. 3. Динамика изменения объёмной активности ^{137}Cs в воде р. Ольховки в 2000–2019 гг.

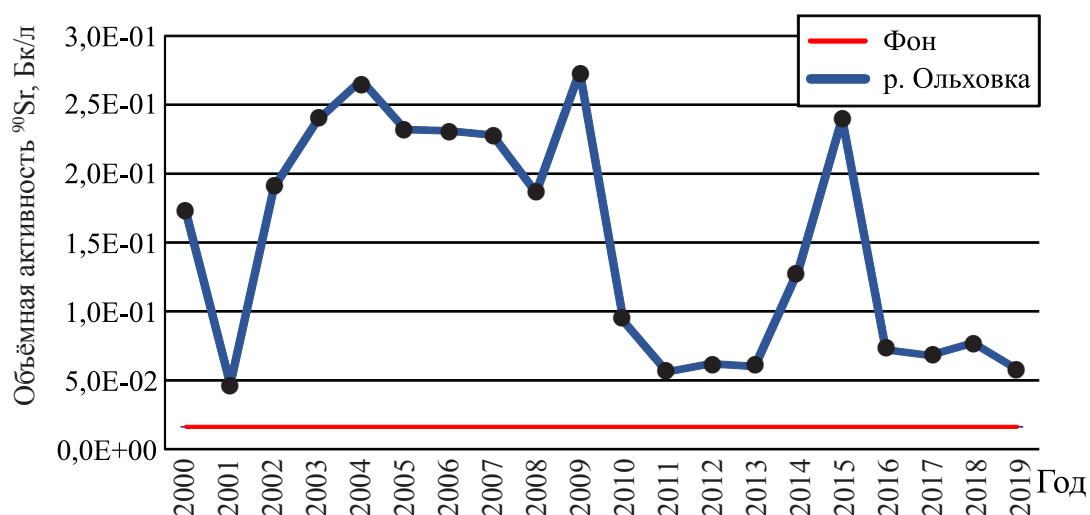


Рис. 4. Динамика изменения объёмной активности ^{90}Sr в воде р. Ольховки в 2000–2019 гг.

новое значение в 1,2–3,1 раза (рис. 2). В 2005–2010 гг. оно постепенно снижалось и с 2010 г. не превышало нижний предел измерения, который по данным ОРБ БАЭС составлял в 2010–2014 гг. $4,5 \cdot 10^{-3}$ Бк/л, в 2015–2019 гг. – $2,0 \cdot 10^{-2}$ Бк/л (на рис. 2 представлена 0,5 от МДА). Содержание ^{137}Cs в воде Белоярского водохранилища в последние годы находится на уровне фоновых значений.

На рис. 3 и 4 представлена динамика изменения объёмной активности ^{137}Cs и ^{90}Sr в воде р. Ольховки в 2000–2019 гг.

Рассчитанные фоновые значения ^{137}Cs в рассматриваемый период были превышены в р. Ольховке в 2007 г. в 25 раз, в 2000, 2001 и 2004 гг. – более чем в 10 раз. В последние годы наблюдается снижение активности, но она остаётся на уровне в 2,2 раза выше фоновых

значений (рис. 3.). Все данные измерений были выше МДА.

Согласно данным мониторинга значение объёмной активности ^{90}Sr в воде р. Ольховки в 2000–2019 гг. превышало полученные фоновые значения от 3 до 17 раз в 2009 г. В последние годы отмечается превышение фона примерно в 4 раза.

Река Ольховка, вытекающая из Ольховского болота, загрязнённого в результате прошлой деятельности БАЭС, является возможным источником поступления радионуклидов в р. Пышму. Результаты статистического анализа данных многолетнего радиационного мониторинга рек Пышмы и Ольховки представлены в табл. 3. Объёмные активности ^{137}Cs и ^3H в р. Пышме до впадения в р. Ольховку практически не отличаются от фоновых значений. После

впадения р. Ольховки наблюдается небольшое увеличение активности в 1,4 раза для ^{137}Cs и в 1,2 раза для ^3H , по сравнению с фоном, значение которого находится на нижней границе соответствующих доверительных интервалов.

Анализ объёмной активности ^{90}Sr в воде р. Пышмы до впадения р. Ольховки был выполнен за 2000–2006 гг. из-за отсутствия данных в последующий период (табл. 3). Сравнение содержания ^{90}Sr в р. Пышме до впадения р. Ольховки с 2000 по 2006 гг. $((7,9 \pm 2,8) \cdot 10^{-3} \text{ Бк/л})$ с аналогичным периодом после впадения $((3,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-2} \text{ Бк/л})$ [2] указывает на наличие влияния стока из р. Ольховки в данный период. Оценка содержания ^{90}Sr в р. Пышме до впадения р. Ольховки находится в диапазоне объёмной активности данного радионуклида в малых реках района БАЭС $(13 \pm 7 \text{ мБк/л})$ [10]).

Таблица 3

Объёмные активности радионуклидов в воде рек Пышмы и Ольховки в 2000–2019 гг., Бк/л

Местоположение створа	^{137}Cs	^3H	^{90}Sr
р. Пышма до впадения р. Ольховки	$(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	$17,1 \pm 1,4$	$(7,9 \pm 2,8) \cdot 10^{-3} *$
р. Ольховка	$(8,3 \pm 2,8) \cdot 10^{-2}$	–	$(1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-1}$
р. Пышма после впадения р. Ольховки	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	$21,9 \pm 4,7$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$
Фон	$1,1 \cdot 10^{-2}$	18,6	$1,6 \cdot 10^{-2}$
УВ по НРБ-99/2009	11	$7,6 \cdot 10^3$	4,9
Контрольный уровень [9]	15,6	$1,3 \cdot 10^7$	320

Примечание: "–" данные отсутствуют; * данные за 2000–2006 гг.



Рис. 5. Динамика интегрального показателя загрязнения воды р. Ольховки радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr за период 2000–2019 гг. по природоохранному критерию

Активность ^{90}Sr в р. Пышме после впадения р. Ольховки превышает фоновое содержание в 1,1 раза.

Содержание всех рассмотренных радионуклидов в р. Пышме на несколько порядков ниже УВ по НРБ-99/2009 и соответствующих контрольных уровней по природоохранному критерию (табл. 3).

Разработанные в ФГБУ "НПО "Тайфун" Росгидромета контрольные уровни содержания радионуклидов в пресной воде [9], превышение которых обеспечивает радиоэкологическую безопасность, позволяют оценить экологический риск для биоты р. Ольховки. Оценка произведена на основе интегрального показателя загрязнения (ИПЗ), представляющего собой сумму отношений наблюдаемых концентраций радионуклидов в объекте природной среды к соответствующим значениям контрольных уровней. Динамика интегрального показателя загрязнения воды р. Ольховки показана на рис. 5.

На протяжении всего исследуемого периода полученные согласно [9] значения интегрального показателя загрязнения поверхностной воды р. Ольховки – наиболее загрязнённого водного объекта района БАЭС – радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr были значительно (на 2–3 порядка) ниже экологически безопасного уровня, т.е. удовлетворяли условиям обеспечения радиационной безопасности водной биоты и сохранения благоприятной окружающей среды. Следовательно, можно утверждать, что для всех поверхностных вод в районе БАЭС не ожидается негативных радиобиологических эффектов для водной биоты при существующих уровнях загрязнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базе данных многолетнего мониторинга водных объектов в районе расположения БАЭС получены показатели техногенного радиационного фона.

Выполнена оценка радиационного состояния поверхностных вод в районе БАЭС на основе сравнения с показателями радиационного фона, радиационно-гигиеническим и природоохранным (экологическим) критериями. Выявлено, что наиболее чувствительным пока-

зателем изменения радиационной обстановки является радиационный фон.

В воде р. Ольховки, вытекающей из Ольховского болота, загрязнённого в результате прошлой деятельности БАЭС, показано превышение показателей радиационного фона на протяжении всего рассматриваемого периода с 2000 по 2019 гг. с тенденцией к снижению объёмной активности техногенных радионуклидов в последние годы.

Для Белоярского водохранилища достоверно было получено превышение фоновых значений в первые годы исследуемого периода (2000–2005 гг.).

Анализ содержания объёмной активности ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^3H в р. Пышме до и после впадения р. Ольховки выявил влияние стока из р. Ольховки, что привело к превышению показателей радиационного фона в 1,4, 1,1 и 1,2 раза соответственно.

Показано отсутствие превышения радиационно-гигиенического и экологического критериев для поверхностных вод района расположения БАЭС в рассматриваемый период, что позволяет сделать вывод о радиационной безопасности населения и сохранении благоприятной окружающей среды в данном регионе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рекомендации Р 52.18.863–2017. Министерство природных ресурсов и экологии РФ, Росгидромет. Методика определения радиационного фона по данным мониторинга радиационной обстановки. – Обнинск, 2017. – 35 с.
2. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2000–2019 годы. Ежегодники Росгидромета. – Обнинск, НПО "Тайфун".
3. Отчёт о радиационной обстановке в районе расположения Белоярской АЭС за 2019 год. – Заречный: Белоярская АЭС, 2020. – 32 с.
4. Белоярская АЭС. Годовой отчёт об экологической безопасности Белоярской АЭС за 2019 г. – Заречный, 2020. – 52 с.
5. Трапезников А.В., Чеботина М.Я., Трапезникова В.Н. и др. Влияние АЭС на радиоэкологическое состояние водоёма-охладителя. – Екатеринбург: АкадемНаука, 2008. – 400 с.

6. ИРМ – Институт реакторных материалов. Отчёт по экологической безопасности за 2019 г. – Заречный, 2020. – 37 с.
7. Рекомендации Р 52.18.787–2013. Министерство природных ресурсов и экологии РФ, Росгидромет. Методика оценки радиационных рисков, на основе данных мониторинга радиационной обстановки. – Обнинск, 2014. – 108 с.
8. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. – М.: Физматлит, 2006. – 816 с.
9. Рекомендации Р 52.18.853-2016. Министерство природных ресурсов и экологии РФ, Росгидромет. Порядок расчёта контрольных уровней содержания радионуклидов в пресной воде и почве / В сборнике: Порядок расчёта контрольных уровней содержания радионуклидов в объектах природной среды. – Обнинск, 2016. – С. 29–55.
10. Трапезников А.В., Трапезникова В.Н. Пресноводная радиоэкология. – Екатеринбург: АкадемНаука, 2012. – 544 с.

УДК 614.876 : 613.648 : 612.014.482

© 2021

**БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБЛУЧЕНИЯ РАБОТНИКОВ ПО "МАЯК"***Н.В. Сотник, В.Л. Рыбкина, С.В. Осовец, Т.В. Азизова**Россия, г. Озёрск, ФГУП Южно-Уральский институт биофизики ФМБА России*

На основе медико-дозиметрической базы данных "Клиника" проведена идентификация работников ПО "Маяк", подвергавшихся регулярному контролю профессионального облучения методами физической дозиметрии. Отбор идентифицированных работников проведён на основе жизненного статуса, статуса проживания в г. Озёрске, информации о злокачественных новообразованиях, и данных о профессиональном облучении.

В результате исследования установлено, что стабильные хромосомные аберрации (транслокации) и относительное содержание Т-хелперов (CD4⁺) являются биомаркерами внешнего γ -облучения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: МАРКЕРЫ ОБЛУЧЕНИЯ, ХРОМОСОМНЫЕ АБЕРРАЦИИ, ТРАНСЛОКАЦИИ, ЭКСПРЕССИЯ БЕЛКОВ, ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБЛУЧЕНИЕ, ВНЕШНЕЕ ОБЛУЧЕНИЕ

В случае крупномасштабных радиационных инцидентов биологическая дозиметрия является важным инструментом, который может обеспечить своевременную оценку доз облучения в целом и позволит провести идентификацию лиц, подвергшихся воздействию радиации, для определения дальнейшего медицинского сопровождения. Существующие методы биологической дозиметрии должны быть адаптированы и испытаны для разных сценариев радиационного воздействия, так как они отличаются по своей специфичности и чувствительности к ионизирующему излучению, стабильности во времени и скорости оценки дозы облучения. В зависимости от сценария инцидента применяют различные биодозиметрические методы для получения оценок доз с оптимальной скоростью и точностью.

Термин биологическая дозиметрия был представлен в работе [1] в 1991 г. как оценка физически, химически или биологически значимой дозы предшествующего воздействия, включающая наблюдение за биологическим субъектом или измерение параметров материала, полученного от данного субъекта, физическими, химическими или биологическими методами. По мнению авторов работы

[2] выражение "биологическая дозиметрия" не является корректным, так как с физической точки зрения доза определяется как энергия, поглощённая единицей массы вещества. При облучении биологического объекта любая измеряемая реакция зависит не только от этого параметра, но и от характера излучения, мощности дозы и распределения её во времени, а также состояния самого субъекта. Поэтому более правильно говорить о биологической индикации дозы в той мере, в какой её величина отражается в соответствующих исследованиях, а термин "биодозиметрия", с их точки зрения, следует использовать исключительно в целях фразеологического разнообразия.

С другой стороны, физическая дозиметрия обладает более высокой точностью и чувствительностью только в случаях, когда она доступна. Однако при аварийных ситуациях индивидуальные дозиметры чаще всего отсутствуют. В этих случаях, как правило, отсутствуют достоверные данные о длительности облучения, мощности дозы, расстоянии между пострадавшим и источником излучения, положении тела в период радиационного воздействия, которые позволяли бы производить соответствующие дозиметрические расчёты, следовательно,

единственной возможностью оценить дозу облучения становятся методы биологической индикации дозы.

Биологическая индикация становится возможной, если частота изменений в исследуемой группе статистически значимо превышает данный показатель в необлучённой группе.

Согласно заключению Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) под биологическим маркером понимается "любое измерение, отражающее взаимодействие между биологической системой и фактором внешней среды: химическим, физическим или биологическим" [3]. Биомаркеры могут использоваться для различных целей в эпидемиологических исследованиях [4], в том числе, для оценки или подтверждения полученной дозы облучения, исследования индивидуальной радиочувствительности и механизмов развития радиационно-индуцированных эффектов облучения.

По нашему мнению, биологическая дозиметрия – это оценка дозы облучения на основе радиационно-индуцированных биологических и биофизических изменений в организме. Биологическая дозиметрия, используемая наряду с физической дозиметрией и клинической оценкой, позволяет определить степень воздействия ионизирующего излучения на отдельных пострадавших и помогает определить лучшую терапевтическую стратегию. Главной целью биологической индикации является установление факта облучения, а биологической дозиметрии – определение дозы облучения на основе биологических параметров (характеристик).

Целью настоящего исследования являлась идентификация биологических маркеров пролонгированного внешнего облучения.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Подбор групп для проведения исследования

Идентификация работников ПО "Маяк" (основная группа) и жителей г. Озёрска (контрольная группа) была проведена на основе медико-дозиметрической базы данных "Клиника" [5].

Отбор работников ПО "Маяк" проводился согласно следующим критериям:

- известный жизненный статус;

- проживание в г. Озёрске на момент исследования;

- измеренные дозы профессионального облучения;

- отсутствие злокачественных новообразований, острых и обострения хронических воспалительных заболеваний.

Для проведения исследования также была подобрана контрольная группа согласно следующим критериям:

- известный жизненный статус;

- проживание в г. Озёрске на момент исследования;

- отсутствие профессионального облучения (человек никогда не работал на ПО "Маяк", никогда не участвовал в ликвидации последствий радиационных аварий);

- отсутствие факта проживания на радиоактивно загрязнённых территориях;

- отсутствие злокачественных новообразований, острых и обострения хронических воспалительных заболеваний.

Лица контрольной группы подбирались к лицам основной группы по полу и году рождения ± 5 лет.

Для проведения исследования были сформированы четыре группы:

- группа 1 – работники ПО "Маяк", подвергшиеся внешнему γ -облучению в суммарной дозе от 0,5 Гр до 2,0 Гр – 10 человек;

- группа 2 – работники ПО "Маяк", подвергшиеся внешнему γ -облучению в суммарной дозе более 2,0 Гр – 8 человек;

- группа 3 – работники ПО "Маяк", подвергшиеся сочетанному облучению: внешнее γ -облучение в суммарной дозе $>1,0$ Гр при α -активности $^{239}\text{Pu} >0,8$ кБк – 82 человека;

- группа 4 – контрольная группа (лица, никогда не подвергавшиеся профессиональному облучению, никогда не участвовавшие в ликвидации последствий радиационных аварий и никогда не проживавшие на радиоактивно загрязнённых территориях) – 50 человек.

Большую часть работников составили мужчины (65 %). Средний возраст лиц основной группы на дату взятия биологического материала составил $79,10 \pm 5,16$ лет. Средний возраст лиц контрольной группы – $77,4 \pm 5,8$ лет.

Средние значения и медианы суммарной дозы внешнего γ -облучения (за весь период на-

Таблица 1

Суммарная доза внешнего γ -облучения

Пол	Суммарная доза внешнего γ -облучения за весь период наблюдения, Гр			
	Группа 1	Группа 2	Группа 3	Всего
Мужчины	1,16 \pm 0,54 1,19 (0,47; 1,92)	2,25 \pm 0,50 2,21 (1,57; 2,99)	1,79 \pm 0,76 1,72 (0,73; 5,09)	1,77 \pm 0,76 1,77 (0,47; 5,09)
Женщины	0,98 \pm 0,10 0,98 (0,92; 1,05)	—	1,80 \pm 0,54 1,66 (1,04; 2,67)	1,76 \pm 0,56 1,62 (0,92; 2,67)
Оба пола	1,12 \pm 0,48 1,05 (0,47; 1,92)	2,25 \pm 0,50 2,21 (1,57; 2,99)	1,80 \pm 0,68 1,71 (0,73; 5,09)	1,76 \pm 0,69 1,71 (0,47; 5,09)

Примечание. Данные представлены в виде: среднее значение \pm стандартное отклонение (СО), медианное значение (минимум; максимум).

блюдения на основе дозиметрической системы "ДСРМ–2008" [6]) представлены в табл. 1.

Альфа-активность ^{239}Pu была измерена у всех привлечённых работников ПО "Маяк". В группах 1 и 2 α -активность ^{239}Pu была ниже предела чувствительности метода. У 70,7 % работников группы 3 содержание ^{239}Pu в организме было более 1 кБк. Среднее значение α -активности ^{239}Pu в биосубстратах (моче) у мужчин и женщин статистически значимо не различалось и, в целом, составило $1,81 \pm 1,98$ кБк.

Каждый человек, согласившийся принять участие в исследовании, подписывал "Информированное согласие" на добровольное участие в исследовании и "Информированное согласие на обработку персональных данных" в соответствии с законами РФ [7] и [8]. На каждого участника исследования была заполнена стандартная анкета. У всех подписавших "Информированное согласие" на добровольное участие в исследовании была взята кровь из вены и проведены цитогенетический анализ и оценка экспрессии белков.

Цитогенетический анализ

Для культивирования лимфоцитов периферической крови в стерильный культуральный флакон помещали лимфоцитарную пленку и 10 мл сложной культуральной среды РВ-МАХ. В связи с преклонным возрастом обследуемого контингента длительность культивирования в CO_2 -инкубаторе при 37 °С составляла в среднем 68 ч. За четыре часа до фиксации во флакон

добавляли колхицин в конечной концентрации 0,01 мкг/мл. После окончания культивирования клетки гипотонировали 0,075 М раствором KCl в течение 15 мин при 37 °С. Затем клетки фиксировали охлаждённой до 0 °С смесью этилового спирта и ледяной уксусной кислоты (3 : 1).

Суспензию клеток наносили на охлаждённые влажные предметные стёкла и высушивали на воздухе. Гибридизация методом mFISH выполнена на основе протокола фирмы MetaSystems.

Полученные препараты были проанализированы с помощью флуоресцентного микроскопа Imager Z.2 (Carl Zeiss, Германия) с использованием набора фильтров DAPI, FITC, Texas Red, Spectrum Orange, DEAC, Cy5. Захват изображений был произведён камерой CoolCube (MetaSystems, Германия). На каждого работника было проанализировано 100–150 метафазных пластинок. Компьютерный анализ полученных изображений был выполнен с помощью программного обеспечения ISIS4 (MetaSystems, Германия).

Экспрессия белков

Для оценки экспрессии белков были использованы метод иммуноферментного анализа и цитофлуориметрический метод [9].

Сбор крови для иммуноферментного анализа в количестве 5 мл был осуществлён в пробирки с активатором сыворотки ("Sarstedt", Германия). Сыворотка крови выделена с помощью центрифугирования, расфасована на

порции по 0,5 мл в криопробирки ("Sarstedt", Германия), которые хранились при -80 °C до момента использования.

Исследование белковой экспрессии проведено на микропланшетном фотометре для иммуноферментного анализа "Stat Fax 2100" ("Awareness Technology, Inc", США). Были использованы стандартные тест-системы для иммуноферментного анализа следующих компаний-производителей: "Bender Medsystems" (Австрия), "Biosource" (США), "Seramun" (Германия), "Monobind" (США), "BD Biosciences" (США).

Концентрация белка в образцах определялась по стандартной кривой, построенной по приготовленным разведениям стандарта. Расчёт концентрации определяемого компонента проводился прибором автоматически по линейной калибровке. Для расчёта строилась калибровочная прямая, которая вычислялась по методу наименьших квадратов с помощью точек, образованных заданными значениями концентрации калибраторов и их измеренной оптической плотности.

Для проведения исследований методом проточной цитофлуориметрии у привлечённых лиц был проведён сбор крови в количестве 5 мл от каждого человека в пробирки с литий-гепарином ("Sarstedt", Германия).

Кластеры дифференцировки лимфоцитов ($CD3^+$, $CD4^+$, $CD8^+$, $CD16^+$, $CD19^+$) были проанализированы методом проточной цитофлуориметрии на проточном цитометре EPICS XL (Beckman Coulter, США) и автоматической рабочей станции Q-PREP (Beckman Coulter, США). Клетки окрашивали трёхцветными комбинациями моноклональных антител к CD45/CD4/CD3, CD45/CD8/CD3, CD19/CD5/CD27/CD45 и CD16/CD56, конъюгированных с флуоресцентными красителями FITC/PE/PC5 (Beckman Coulter, США). Окрашенные образцы анализировали на проточном цитометре EPICS XL (Beckman Coulter, США) с помощью мультипараметрического анализа. Данный тест основан на способности моноклональных антител взаимодействовать с дискретными антигенными детерминантами, экспрессированными на поверхности лимфоцитов. Эта процедура позволяла вести одновременную идентификацию и подсчёт общего количества

Т-лимфоцитов ($CD45^+CD3^+$), общего количества Т-хелперов ($CD45^+CD3^+CD4^+$), общего количества цитотоксических Т-лимфоцитов ($CD45^+CD3^+CD8^+$). Эритроциты удаляли из исследуемых образцов за счёт прямого лизиса с использованием лизирующих и фиксирующих реагентов ImmunoPrep Reagent System и автоматической рабочей станции Q-PREP (Beckman Coulter, США). Субпопуляции лимфоцитов выделяли при помощи гетерогенного гейтирования. Подсчёт абсолютного количества клеток проводился с использованием одноплатформенной технологии и референс-частиц Flow-CountFluorespheres (Beckman Coulter, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Цитогенетический анализ

С помощью метода mFISH в основной и контрольной группах были зарегистрированы как стабильные (транслокации, инсерции, терминальные делеции и комплексные хромосомные aberrации), так и нестабильные хромосомные aberrации (дигцентрические, кольцевые хромосомы, ацентрические фрагменты). В результате анализа было установлено, что частота стабильных хромосомных aberrаций у работников ПО "Маяк" (основная группа), подвергшихся профессиональному хроническому внешнему γ - и/или внутреннему α -облучению, была статистически значимо выше ($p < 0,05$) по сравнению с частотой стабильных хромосомных aberrаций в контрольной группе (табл. 2). Из всех стабильных aberrаций основную часть составили транслокации как в основной, так и в контрольной группе (78,4 % и 61,6 %, соответственно). Частота транслокаций в группе работников ПО "Маяк", подвергшихся хроническому облучению, была статистически значимо выше, чем в контрольной группе.

Анализ показал, что частота транслокаций у лиц, подвергшихся облучению, значительно превышает спонтанный уровень и может быть использована в качестве биологического маркера хронического облучения даже спустя длительное время после радиационного воздействия [10–14].

Частота нестабильных хромосомных aberrаций в основной группе статистически зна-

Таблица 2

Частота стабильных хромосомных aberrаций в группе работников ПО "Маяк" (основная группа) и контрольной группе

Группа	Частота стабильных ХА на 100 клеток	
	Все	Транслокации
Основная	3,75±0,23*	2,9±0,21*
Контрольная	1,35±0,23	0,81±0,15

Примечание. * статистически значимые различия ($p<0,05$).

чимо не отличалась от частоты нестабильных хромосомных aberrаций в контрольной группе. Нестабильные хромосомные aberrации, в частности дицентрики и кольца, считаются чувствительным биомаркером острого облучения; однако при хроническом облучении использование данного типа aberrаций для целей биологической индикации и дозиметрии ограничено, так как число лимфоцитов с дицентриками значительно снижается со временем, прошедшем после облучения [10, 14].

На следующем этапе исследования анализ частоты стабильных хромосомных aberrаций был проведён для трёх выделенных групп работников ПО "Маяк" и лиц контрольной группы (табл. 3).

Данные, представленные в табл. 3, показали, что частота всех стабильных aberrаций, и транслокаций в частности, была статистически значимо выше во всех группах работников ПО "Маяк" по сравнению с контрольной группой. Отсутствие статистически значимых различий в частоте транслокаций между группами работников ПО "Маяк" обусловлено небольшой численностью групп и близкими значениями средней суммарной поглощённой в костном мозге (КМ) дозы внешнего γ -излучения в исследуемых группах. Средняя суммарная поглощённая в КМ доза внешнего γ -излучения составила: в группе 1 – 0,84±0,40 Гр, в группе 2 – 1,69±0,36 Гр, в группе 3 – 1,34±0,50 Гр.

В результате анализа выявлена статистически значимая линейная зависимость частоты транслокаций от суммарной поглощённой в КМ дозы внешнего γ -излучения (коэффициент

Таблица 3

Частота стабильных хромосомных aberrаций в исследуемых группах

Группа (количество лиц)	Частота ХА на 100 клеток	
	Все	Транслокации
1 (8)	3,18±0,67*	2,32±0,37*
2 (6)	3,91±0,88*	3,22±0,43*
3 (65)	3,80±0,25*	3,00±0,23*
Контрольная	1,35±0,26	0,81±0,15

Примечание. * статистически значимые различия по сравнению с контрольной группой ($p<0,05$).

корреляции составил 0,3; $p<0,05$, рис. 1).

Таким образом, анализ показал, что частота стабильных хромосомных aberrаций (транслокаций) может быть использована в когорте работников ПО "Маяк" в качестве биологического маркера хронического внешнего облучения даже спустя длительное время после радиационного воздействия, что хорошо согласуется с результатами других исследований [10].

Анализ содержания субпопуляций лимфоцитов и экспрессии белков

Анализ содержания субпопуляций лимфоцитов и экспрессии белков у работников ПО "Маяк", подвергшихся профессиональному облучению, по сравнению с контрольной группой выявил статистически значимые отличия следующих показателей: относительного содержания Т-лимфоцитов ($CD3^{+}отн$), относительного содержания Т-NK-лимфоцитов ($CD3^{+}CD16^{+}отн$), абсолютного содержания Т-NK-лимфоцитов ($CD3^{+}CD16^{+}абс$), относительного ($CD16^{+}отн$) и абсолютного ($CD16^{+}абс$) содержания естественных киллеров, интерлейкина-8 (IL-8), трансформирующего фактора роста- β (TGF- β) иммуноглобулинов А (Ig А) и М (Ig М) и матриксной металлопротеиназы-9 (MMP-9) (табл. 4). Эти показатели могут быть биомаркерами профессионального облучения.

Далее проведена оценка влияния различных видов облучения на изучаемые показатели; результаты анализа приведены в табл. 5.

В группе лиц, подвергшихся только внешнему облучению в суммарных поглощённых в

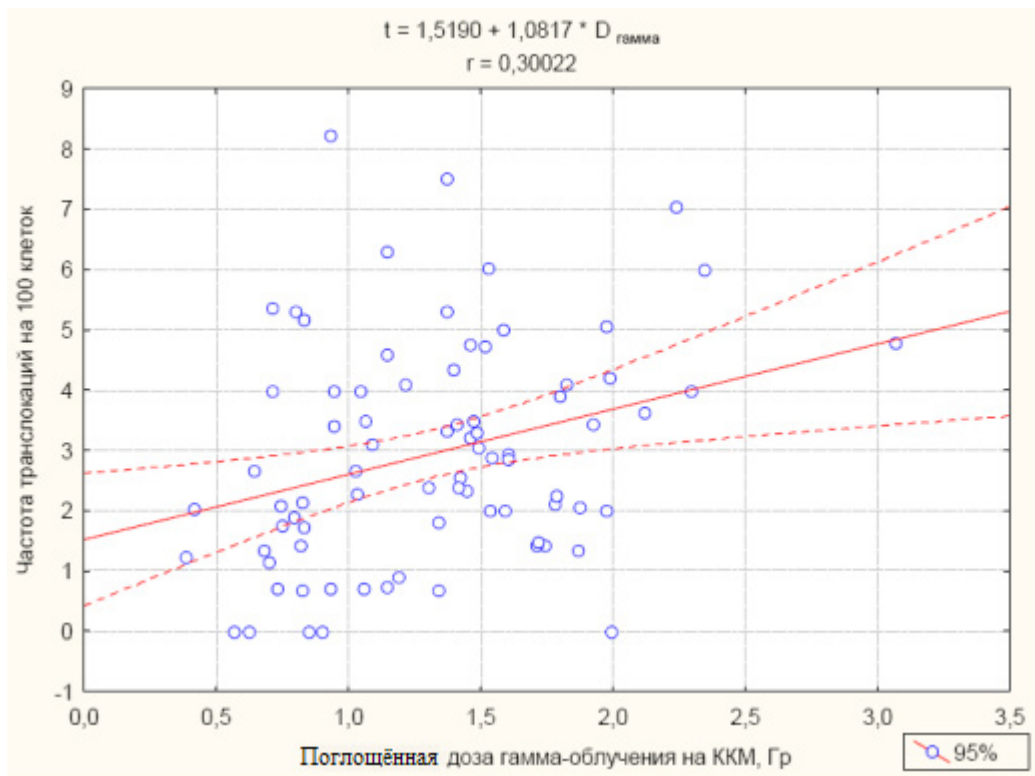


Рис. 1. Зависимость частоты транслокаций от суммарной поглощённой в КМ дозы внешнего γ -излучения

КМ дозах менее 2 Гр (группа 1), по сравнению с контрольной группой статистически значимо отличались следующие показатели: относительное содержание Т-хелперов ($CD4^{+отн}$), интерлейкин-1 b ($IL-1b$), интерлейкин-6 ($IL-6$), интерлейкин-8 ($IL-8$), трансформирующий фактор роста-b ($TGF-b$), интерферон-гамма (IFN -гамма), сосудистый фактор роста ($VEGF$), иммуноглобулины А ($Ig A$), G ($Ig G$), М ($Ig M$) и белок ($p53$).

В группе лиц, подвергшихся только внешнему облучению в суммарных поглощённых в КМ дозах более 2 Гр (группа 2), по сравнению с контрольной группой статистически значимо отличались следующие показатели: относительное содержание Т-хелперов ($CD4^{+отн}$), относительное ($CD16^{+отн}$) и абсолютное ($CD16^{+абс}$) содержание естественных киллеров, интерлейкин-8 ($IL-8$), трансформирующий

фактор роста-b $TGF-b$, иммуноглобулины А ($Ig A$).

Следует подчеркнуть, что у работников ПО "Маяк", подвергшихся только внешнему облучению (как в группе 1, так и в группе 2), статистически значимые различия по сравнению с контрольной группой выявлены для следующих показателей: относительное содержание Т-хелперов ($CD4^{+}$), интерлейкин-8 ($IL-8$), трансформирующий фактор роста-b ($TGF-b$), иммуноглобулины А ($Ig A$). Эти показатели могут быть биомаркерами внешнего облучения.

В группе лиц, подвергшихся сочетанному облучению (группа 3), по сравнению с контрольной группой статистически значимо отличались следующие показатели: относительное содержание Т-лимфоцитов ($CD3^{+отн}$), относительное ($CD16^{+отн}$) и абсолютное ($CD16^{+абс}$) содержание естественных киллеров, интер-

Таблица 4

Содержание кластеров дифференцировки лимфоцитов и белков сыворотки крови у работников ПО "Маяк" и лиц контрольной группы

Показатель	Работники ПО "Маяк" (N=91)	Контрольная группа (N=43)	p
CD3 ⁺ отн, %	71,25±10,89*	77,04±9,94	0,003
CD3 ⁺ абс, 10 ⁶ клеток/л	1498,31±564,50	1638,86±574,87	0,135
CD4 ⁺ отн, %	41,35±8,41	40,32±11,14	0,723
CD4 ⁺ абс, 10 ⁶ клеток/л	856,98±284,10	846,21±354,37	0,615
CD8 ⁺ отн, %	26,93±9,94	27,92±11,29	0,733
CD8 ⁺ абс, 10 ⁶ клеток/л	572,13±308,84	604,84±324,50	0,659
CD4 / CD8	1,85±1,07	1,81±1,16	0,617
CD3 ⁺ CD16 ⁺ отн, %	3,54±3,47*	2,83±3,70	0,044
CD3 ⁺ CD16 ⁺ абс, 10 ⁶ клеток/л	72,53±70,28*	65,09±97,03	0,046
CD16 ⁺ отн, %	15,55±8,22*	11,06±6,19	0,001
CD16 ⁺ абс, 10 ⁶ клеток/л	331,05±214,38*	235,32±161,82	0,007
CD19 ⁺ отн, %	8,31±3,79	7,98±3,60	0,607
CD19 ⁺ абс, 10 ⁶ клеток/л	177,30±101,37	166,73±87,43	0,795
IL-1b, пг/мл	0,11±0,42	0,49±3,23	0,496
IL-6, пг/мл	3,21±4,44	3,62±6,87	0,911
IL-8, пг/мл	2,28±7,30*	6,46±6,90	< 0,001
IL-10, пг/мл	2,97±11,54	13,07±80,57	0,172
TGF-b, нг/мл	33,72±39,91*	19,04±44,17	0,021
TNF-альфа, пг/мл	0,23±1,29	0±0	0,760
IFN-гамма, пг/мл	0,93±1,55	0,64±1,31	0,117
VEGF, пг/мл	345,86±348,18	423,40±358,65	0,116
Ig A, мг/мл	3629,59±1971,8*	2286,12±2032,36	< 0,001
Ig E, ЕД/мл	91,57±112,9	95,96±140,13	0,571
Ig G, мг/мл	13063,49±4266,63	14850,35±4993,86	0,076
Ig M, мг/мл	1256,14±796,29*	780,02±355,55	< 0,001
p53 Ед/мл	0,45±0,85	1,27±5,11	0,915
Hsp 70, нг/мл	0,69±2,21	2,58±8,03	0,825
MMP-9, нг/мл	166,32±77,5*	104,65±72,5	< 0,001

Примечание. * – статистически значимые различия по сравнению с контрольной группой.

лейкин-8 (IL-8), иммуноглобулины А (Ig A), М (Ig M) и матриксная металлопротеиназа-9 (ММР-9). Эти показатели могут быть биомаркерами сочетанного облучения.

Следует отметить, что в группе работников, подвергшихся внешнему облучению в суммарной поглощённой в КМ дозе более 2 Гр

(группа 2), содержание интерлейкина-6 (IL-6) было статистически значимо выше по сравнению с таким же показателем в группе работников, подвергшихся внешнему облучению в суммарной дозе менее 2 Гр (группа 1).

В группе работников, подвергшихся сочетанному облучению (группа 3), относитель-

Таблица 5

Содержание кластеров дифференцировки лимфоцитов и белков сыворотки крови в изучаемых группах

Показатель	группа 1 (N=8)	группа 2 (N=6)	группа 3 (N=77)	Контрольная группа (N=43)
CD3 ⁺ отн, %	69,45±6,44	66,58±15,15	71,8±10,92*	77,04±9,94
CD3 ⁺ абс, 10 ⁶ клеток/л	1450,13±579,46	1365,83±463,58	1513,64±574,82	1638,86±574,87
CD4 ⁺ отн, %	32,25±9,01*	29,90±3,58*	41,76±8,48	40,32±11,14
CD4 ⁺ абс, 10 ⁶ клеток/л	849,63±312,85	714,17±181,39	868,87±287,48	846,21±354,37
CD8 ⁺ отн, %	25,21±6,78	28,90±11,80	26,96±10,14	27,92±11,29
CD8 ⁺ абс, 10 ⁶ клеток/л	549,50±283,84	591,67±285,09	572,96±316,39	604,84±324,50
CD4 / CD8	1,91±1,12	1,43±0,68	1,88±1,09	1,81±1,16
CD3 ⁺ CD16 ⁺ отн, %	4,01±3,29	4,37±3,38	3,43±3,52	2,83±3,70
CD3 ⁺ CD16 ⁺ абс, 10 ⁶ клеток/л	89,00±80,21	87,67±67,72	69,64±70,00	65,09±97,03
CD16 ⁺ отн, %	14,80±6,51	20,10±10,12*	15,27±8,23*	11,06±6,19
CD16 ⁺ абс, 10 ⁶ клеток/л	328,75±242,27	411,50±194,59*	325,02±214,43*	235,32±161,82
CD19 ⁺ отн, %	9,28±2,24	6,93±2,12	8,32±4,01	7,98±3,60
CD19 ⁺ абс, 10 ⁶ клеток/л	188,38±73,09	153,67±82,46	177,99±105,69	166,73±87,43
IL-1b, пг/мл	0,58±1,07*	0,33±0,82	0,04±0,16	0,49±3,23
IL-6, пг/мл	0,70±1,06*	2,83±3,03	3,49±4,67	3,62±6,87
IL-8, пг/мл	0±0*	0±0*	2,70±7,87*	6,46±6,90
IL-10, пг/мл	3,98±8,62	11,55±26,17	2,19±9,96	13,07±80,57
TGF-b, нг/мл	59,28±37,88*	53,3±52,91*	29,54±38,12	19,04±44,17
TNF-альфа, пг/мл	0±0	0±0	0,27±1,4	0±0
IFN-гамма, пг/мл	2,45±2,61*	1,54±2,52	0,73±1,21	0,64±1,31
VEGF, пг/мл	182,85±130,19*	450,30±524,73	354,65±346,62	423,40±358,65
Ig A, мг/мл	3584,25±1507,32*	3765,00±1983,84*	3623,75±2033,31*	2286,12±2032,36
Ig E ME/мл	95,69±82,90	109,33±139,07	89,76±114,71	95,96±140,13
Ig G, мг/мл	10172,50±2067,06*	13600,83±4947,72	13321,99±4310,82	14850,35±4993,86
Ig M, мг/мл	1388,50±905,15*	1542,17±1030,94	1220,11±771,94*	780,02±355,55
p53, Ед/мл	1,28±2,23*	0,60±0,72	0,35±0,53	1,27±5,11
Hsp 70, нг/мл	0,18±0,20	0,83±1,21	0,73±2,38	2,58±8,03
ММР-9, нг/мл	149,88±50,75	149,45±77,71	169,34±80,11*	104,65±72,50

Примечание. * – статистически значимые различия по сравнению с контрольной группой.

ное содержание Т-хелперов ($CD4^{+}$ отн) было статистически значимо выше, по сравнению с таким же показателем как в группе 1, так и в группе 2. Кроме того, в группе работников, подвергшихся сочетанному облучению, содержание интерлейкина-6 (IL-6), трансформирующего фактора роста- β (TGF- β), интерферона-гамма (IFN-гамма), иммуноглобулина G (Ig G), белка p53 статистически значимо отличались от значений этих показателей у работников, подвергшихся внешнему облучению в суммарной дозе менее 2 Гр (группа 1).

В группе лиц, подвергшихся внешнему облучению, по сравнению с контрольной группой статистически значимо отличались следующие показатели: относительное содержание Т-лимфоцитов ($CD3^{+}$ отн), относительное содержание Т-хелперов ($CD4^{+}$ отн), относительное ($CD3^{+}CD16^{+}$ отн) и абсолютное ($CD3^{+}CD16^{+}$ абс) содержание Т-NK-лимфоцитов, относительное содержание естественных киллеров ($CD16^{+}$ отн), интерлейкин-1 β (IL-1 β), интерлейкин-8 (IL-8), трансформирующий фактор роста- β (TGF- β), интерферон-гамма (IFN-гамма), иммуноглобулины A (Ig A), G (Ig G), M (Ig M), матриксная протеиназа-9 (MMP-9). Причём относительное содержание Т-хелперов ($CD4^{+}$ отн), интерлейкина-8 (IL-8), содержание трансформирующего фактора роста- β (TGF- β), интерферона-гамма (IFN-гамма) в этой группе статистически значимо отличалось от соответствующих показателей как в контрольной группе, так и в группе работников, подвергшихся сочетанному облучению, а содержание белка p53 было статистически значимо выше соответствующего показателя в группе работников, подвергшихся сочетанному облучению.

В группе лиц, подвергшихся сочетанному облучению (группа 3), по сравнению с контрольной группой статистически значимо отличались следующие показатели: относительное содержание Т-лимфоцитов ($CD3^{+}$ отн), относительное ($CD16^{+}$ отн) и абсолютное ($CD16^{+}$ абс) содержание естественных киллеров, интерлейкин-8 (IL-8), иммуноглобулины A (Ig A), M (Ig M) и матриксная металлопротеиназа-9 (MMP-9).

Относительное содержание Т-хелперов, интерлейкина-8, содержание трансформирующего фактора роста- β , интерферона-гамма (IFN-гамма) могут быть маркерами внешнего

продолженного облучения в отдалённом периоде.

Для изучения зависимости вышеперечисленных показателей от суммарных поглощённых в КМ доз внешнего γ -облучения был проведён корреляционный и регрессионный анализ. Установлена статистически значимая линейная зависимость относительного содержания Т-хелперов ($CD4^{+}$ отн) от суммарной поглощённой в КМ дозы внешнего γ -излучения ($r=-0,659$ $p=0,010$) в группе работников ПО "Маяк", подвергшихся только внешнему γ -облучению (группа 1 и 2). Кроме того, установлена статистически значимая линейная зависимость относительного содержания Т-хелперов ($CD4^{+}$ отн) от суммарной поглощённой в КМ дозы внешнего γ -излучения ($r=-0,222$, $p=0,036$) у работников, подвергшихся облучению (1, 2 и 3 группы), однако эта связь была слабой. Также установлена линейная зависимость содержания интерферона-гамма в сыворотке крови от суммарной поглощённой в КМ дозы внешнего γ -излучения ($r=0,282$, $p=0,007$) у работников, подвергшихся облучению (1, 2 и 3 группы).

Характеристика экспрессии сывороточных и мембранных белков у работников ПО "Маяк", подвергшихся внешнему и сочетанному облучению, представлена в табл. 6 (приведены только те показатели в группах работников ПО "Маяк", подвергшихся внешнему и сочетанному облучению, которые статистически значимо отличались от контрольной группы). Эти показатели могут быть биомаркерами внешнего или внутреннего облучения.

Относительное содержание Т-хелперов ($CD4^{+}$ отн) в группе работников ПО "Маяк", подвергшихся только внешнему γ -облучению (группа 1 и 2), было статистически значимо ниже по сравнению с аналогичным показателем в контрольной группе и в группе работников ПО "Маяк", подвергшихся сочетанному облучению. При анализе установлено, что относительное содержание Т-хелперов ($CD4^{+}$ отн) статистически значимо зависело от суммарной поглощённой в КМ дозы внешнего γ -излучения. Для остальных показателей статистически значимой зависимости от дозы облучения не было установлено.

Таким образом, результаты исследова-

Таблица 6

Биомаркеры внешнего γ -облучения и внутреннего α -облучения от инкорпорированного плутония

Исследуемый показатель	Внешнее γ -облучение				Сочетанное облучение		
	Отличие от контрольной группы	Отличие от группы сочетанного облучения	Линейная зависимость от суммарной дозы внешнего γ -облучения (группы 1, 2)	Линейная зависимость от суммарной дозы внешнего γ -облучения (группы 1–3)	Отличие от контрольной группы	Отличие от группы внешнего облучения (группы 1, 2)	Линейная зависимость от дозы внутреннего α -облучения в КМ
CD3 ⁺ отн, %	↓				↓		
CD4 ⁺ отн, %	↓	↓	+	+			
CD16 ⁺ отн, %	↑				↑		
IL-8, пг/мл	↓	↓			↓		
TGF- β , нг/мл	↑	↑					
IFN-гамма	↑	↑					
Ig A, мг/мл	↑				↑		
Ig M	↑				↑		
MMP-9, нг/мл	↑				↑		

Примечание: ↓ – показатель статистически значимо снижен по сравнению с указанной группой, ↑ – показатель статистически значимо повышен по сравнению с указанной группой, + – установлена линейная зависимость показателя от указанной дозы. Отсутствие данных свидетельствует об отсутствии отличий или линейной зависимости от дозы облучения.

ния показали, что относительное содержание Т-хелперов (CD4⁺) может претендовать на роль биомаркера пролонгированного внешнего γ -облучения, так как выявлена обратная линейная зависимость этого показателя от суммарной поглощённой в КМ дозы внешнего γ -излучения (рис. 2):

$$y = (49,92 \pm 3,93) - (7,10 \pm 2,34) x,$$

где x – суммарная поглощённая доза внешнего γ -облучения;

y – относительное содержание CD4⁺-лимфоцитов.

Результаты настоящего исследования (понижение относительного содержания Т-лимфоцитов во всех исследованных группах, повышение относительного содержания естественных киллеров) согласуются с данными, полученными при аналогичном исследовании у работников реакторного и плутониевого производства Северского химического комбината (подобного ПО "Маяк" предприятия атомной промышленности) [15–17].

Снижение экспрессии CD4⁺ на лимфо-

цитах наблюдали также у жителей городов Хиросимы и Нагасаки, выживших после атомной бомбардировки, через 42–46 лет после острого облучения [18, 19], у жителей прибрежных сёл р. Теча через 53–56 лет после начала облучения [20, 21].

Известно, что лимфоциты являются одними из наиболее радиочувствительных клеток [22]. Гибель CD4⁺ лимфоцитов у работников ПО "Маяк" произошла в возрасте старше 21 года. Восстановление количества погибших CD4⁺ лимфоцитов из стволовых клеток не могло полноценно произойти, так как тимус у работников ПО "Маяк", подвергшихся облучению, уже слабо функционировал в силу его возрастной инволюции. Известно, что CD4⁺-лимфоциты проходят дифференцировку в тимусе, который начинает деградировать вскоре после рождения человека. Подобная интерпретация аналогичного явления была дана в работе японских учёных, обнаруживших снижение экспрессии CD4 на лимфоцитах в когорте у жителей городов Хиросимы и Нагасаки, выживших после

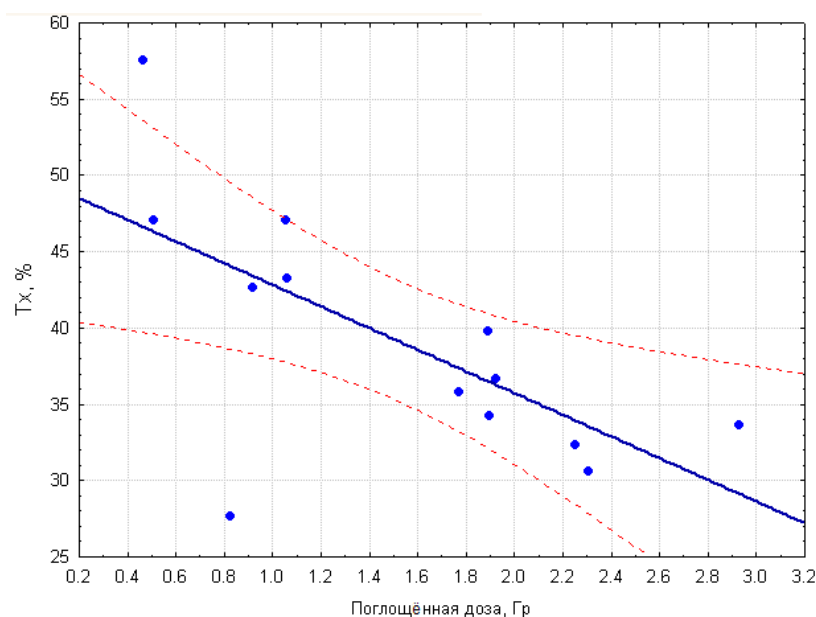


Рис. 2. Зависимость относительного содержания Т-хелперов ($CD4^+$) от суммарной поглощённой в КМ дозы внешнего γ -излучения

атомной бомбардировки, через 42–46 лет после острого облучения [19].

Работ, посвящённых попыткам использования белковых биомаркеров пролонгированного профессионального облучения, в литературе не было найдено, несмотря на то, что возможность использования данных уровня экспрессии белков в качестве биомаркеров установлена для острого облучения [23–28].

Таким образом, в результате настоящего исследования установлено, что клеточным биомаркером пролонгированного внешнего γ -облучения (в отдалённом периоде после облучения) является относительное содержание Т-хелперов ($CD4^+$ отн).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённого исследования установлено, что:

Биомаркерами профессионального хронического внешнего γ -облучения являются стабильные хромосомные aberrации (транслокации), Т-хелперы (относительное содержание $CD4^+$).

Частота транслокаций в лимфоцитах

периферической крови и содержание $CD4^+$ в сыворотке крови статистически значимо линейно зависели от суммарной поглощённой в КМ дозы внешнего γ -облучения и могут быть использованы для биологической дозиметрии внешнего γ -облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mendelsohn M.L. Introduction to biological dosimetry // New Horizons in Biological Dosimetry. Proceedings of the International Symposium on Trends in Biological Dosimetry, held in Lerici, October 23–27, 1990 / Eds. B.L. Gledhill, F. Mauro. – New York: Wiley Liss Inc., 1991. – P. 1–10.
2. Нугис В.Ю., Козлова М.Г., Никитина В.А. Современное состояние проблемы цитогенетической индикации дозы // Сборник статей, посвящённых 70-летию ФГБУ "Государственный научный центр Российской Федерации – Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна" (1946–2016 гг.) / Под общей редакцией Л.А. Ильина, В.В. Уйбы, А.С. Самойлова. – М.: ФГБУ ГНЦ ФМБЦ

- им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 2016. – С. 222–237.
3. Environmental Health Criteria 155. Biomarkers and Risk Assessment: Concepts and Principles. – Geneva: WHO, 1993. – 86 p.
4. Grandjean P. Biomarkers in Epidemiology // Clinical Chemistry. – 1995. – V. 41. – No. 12, pt. 2. – P. 1800–1803.
5. Azizova T.V., Day R.D., Wald N. et al. The "Clinic" Medical-Dosimetric Database of Mayak Production Association Workers: Structure, Characteristics and Prospects of Utilization // Health Physics. – 2008. – V. 94. – No. 5. – P. 449–458.
6. Khokhryakov V.V., Khokhryakov V.F., Suslova K.G. et al. Mayak Worker Dosimetry System 2008 (MWDS-2008): Assessment of Internal Dose from Measurement Results of Plutonium Activity in Urine // Health Physics. – 2013. – V. 104. – No. 4. – P. 366–378.
7. Федеральный закон от 21 ноября 2011 г. № 323-ФЗ "Об основах охраны здоровья граждан в Российской Федерации" // Российская газета. – Федеральный выпуск. – 23 ноября 2011 г. – № 5639.
8. Федеральный закон от 27 июля 2006 г. № 152-ФЗ "О персональных данных" // Российская газета – Федеральный выпуск. – 29 июля 2016 г. – № 4131.
9. Зурочка А.В., Хайдуков С.В., Кудрявцев И.В., Черешнёв В.А. Проточная цитометрия в медицине и биологии. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. – 222 с.
10. International Atomic Energy Agency (IAEA). Cytogenetic Dosimetry: Applications in Preparedness for and Response to Radiation Emergencies. – Vienna: IAEA, 2011. – 247 p.
11. Tucker J.D. Low-Dose Ionizing Radiation and Chromosome Translocations: A Review of the Major Considerations for Human Biological Dosimetry // Mutat. Res. – 2008. – V. 659. – No. 3. – P. 211–220.
12. Edwards A., Lindholm C., Darroudi F. et al. Review of Translocations Detected by FISH for Retrospective Biological Dosimetry Application // Radiat. Protect. Dosim. – 2005. – V. 113. – No. 4. – P. 396–402.
13. Bauchinger M., Schmid E., Braselmann H. Time-Course of Translocation and Dicentric Frequencies in a Radiation Accident Case // Int. J. Radiat. Biol. – 2001. – V. 77. – No. 5. – P. 553–557.
14. Edwards A.A., Sziuinska M., Lloyd D.C. Reconstruction of Doses from Ionizing Radiation Using Fluorescence in-situ Hybridization Techniques // The British Journal of Radiology. – 2007. – V. 80. – Spec. No. 1. – P. 63–67.
15. Тахауов Р.М., Карпов А.Б., Удут В.В. и др. Оценка гомеостатического баланса у работников радиационно опасных производств, подвергшихся внешнему гамма-облучению // Хроническое радиационное воздействие: медико-биологические эффекты: Мат-лы III Междунар. симпозиума, 24–26 октября 2005 г. – Челябинск: Изд-во "Челябинская государственная медицинская академия", 2005. – P. 81–82.
16. Тахауов Р.М., Шерстобоев Е.Ю., Воронова И.А. и др. Комплексная оценка нарушений неспецифической резистентности и антиоксидантной защиты и их коррекция у работников радиационно опасных производств // Сибирский медицинский журнал (г. Томск). – 2003. – Т. 18. – № 5. – С. 64–71.
17. Воронова И.А., Шерстобоев Е.Ю., Тахауов Р.М. и др. Некоторые особенности изменений иммунного статуса у работников радиационно-опасных производств, подвергавшихся воздействию "малых" доз ионизирующего облучения // Медицинские и экологические эффекты ионизирующего излучения (МЕЕИР-IV): мат-лы IV междунар. научно-практ. конф., посвящённой 50-летию образования филиала № 2 ГНЦ – института биофизики, 11–12 апреля 2007 г., Северск-Томск / отв. ред. Р.М. Тахауов. – Томск: ООО "Графика", 2007. – P. 103–104.
18. Kusunoki Y., Kyoizumi S., Hirai Y. et al. Flow Cytometry Measurements of Subsets of T, B, and NK Cells in Peripheral Blood Lymphocytes of Atomic Bomb Survivors // Radiat. Res. – 1998. – V. 150. – No. 2. – P. 227–236.
19. Kusunoki Y., Kyoizumi S., Yamaoka M. et al. Decreased Proportion of CD4 T Cells in the Blood of Atomic Bomb Survivors with Myocardial Infarction // Radiat. Res. – 1999. – V. 152. – No. 5. – P. 539–543.
20. Овчарова Е.А. Влияние низкоинтенсивного хронического радиационного воздействия на показатели иммунитета жителей прибрежных сёл реки Теча в отдалённые сроки: Автореферат дисс... уч. степ. канд. биол. наук. – М., 2006. – 21 с.

21. Аклеев А.В., Овчарова Е.А. Иммунный статус людей, подвергшихся хроническому радиационному воздействию, в отдалённые сроки // Мед. радиология и радиац. безопасность. – 2007. – Т. 52. – № 3. – P. 5–9.
22. Szepesi T., Flidner T.M. Dose, Radiation Effect and Initial Symptoms Following Unexpected Whole Body Irradiation: an Analysis of 19 Accidents // Wiener klinische Wochenschrift. – 1989. – V. 101. – No. 9. – P. 305–309.
23. Blakely W.F., Ossetrova N.I., Manglapus G.L. et al. Amylase and Blood Cell-Count Hematological Radiation-Injury Biomarkers in a Rhesus Monkey Radiation Model – Use of Multiparameter and Integrated Biological Dosimetry // Radiation Measurements. – 2007. – V. 42. – No. 6–7. – P. 1164–1170.
24. Miller A., Luo L., Chin W. et al. Proto-oncogene Expression: a Predictive Assay for Radiation Biodosimetry Applications // Radiat. Prot. Dosimetry. – 2002. – V. 99. – No. 1–4. – P. 295–302.
25. Ivey R., Subramanian O., Lorentzen T., Paulovich A. Antibody-Based Screen for Ionizing Radiation-Dependent Changes in the Mammalian Proteome for Use in Biodosimetry // Radiat. Res. – 2009. – V. 171. – No. 5. – P. 549–556.
26. Britten R., Mitchell S., Johnson A. et al. The Identification of Serum Biomarkers of High-Let Radiation Exposure and Biological Sequelae // Health Phys. – 2010. – V. 98. – No. 2. – P. 196–203.
27. Vokurkova D., Sinkora J., Vavrova J. et al. CD8⁺ Natural Killer Cells Have a Potential of a Sensitive and Reliable Biodosimetric Marker in-vitro // Physiol. Res. – 2006. – V. 55. – No. 6. – P. 689–698.
28. Rehakova Z., Sinkora J., Vlkova M. et al. CD27⁺ Peripheral Blood B-cells Are a Useful Biodosimetric Marker in-vitro // Physiol. Res. – 2008. – V. 57. – No. 4. – P. 589–600.

УДК 57.085.23

© 2021

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КСЕНОТРАНСПЛАНТАЦИИ
ГЕМОПОЭТИЧЕСКИХ КЛЕТОК ЧЕЛОВЕКА, ВЫДЕЛЕННЫХ
ИЗ ПЕРИФЕРИЧЕСКОЙ КРОВИ ВЗРОСЛЫХ ЛЮДЕЙ И
ПУПОВИННОЙ КРОВИ, ИММУНОДЕФИЦИТНЫМ МЫШАМ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

**Н.И. Атаманюк^{1,2}, Е.А. Пряхин¹, С.С. Андреев¹, А.Е. Алдибекова¹,
Г.А. Тряпцына^{1,2}, И.А. Шапошникова¹, Е.В. Стяжкина^{1,2},
Н.А. Обвинцева¹, Е.Л. Завьялов³, В.Ф. Долгушина⁴, И.И. Долгушин⁴,
А.В. Шерстобитов⁵, А.В. Аклеев^{1,2}**

¹Россия, г. Челябинск, ФГБУН "Уральский научно-практический
центр радиационной медицины"

²Россия, г. Челябинск, ФГБОУ ВО "Челябинский государственный
университет"

³Россия, г. Новосибирск, ФГБНУ Институт цитологии
и генетики СО РАН

⁴Россия, г. Челябинск, ФГБОУ ВО "Южно-уральский
государственный медицинский университет"

⁵Россия, г. Челябинск, ГБУЗ "Областной перинатальный центр"

Разработана модель ксенотрансплантации человеческих гемопоэтических стволовых клеток (ГСК) иммунодефицитным мышам линии NOD SCID, адаптированная для проведения радиобиологических исследований ГСК человека в условиях *in vivo*.

Показана возможность использования полученной лабораторной модели для исследования влияния радиационного воздействия на показатели гемопоэтических стволовых и зрелых клеток крови человека *in vivo*.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ГЕМОПОЭТИЧЕСКИЕ СТВОЛОВЫЕ КЛЕТКИ, РАДИАЦИЯ, КСЕНОТРАНСПЛАНТАЦИЯ, МЫШИ NOD SCID, МОДЕЛЬ, *IN VIVO*

Активно развивающиеся исследования в области ксенотрансплантации клеток и тканей человека иммунодефицитным животным к настоящему времени достигли существенных успехов. В частности, при введении иммунодефицитным мышам гемопоэтических стволовых клеток (ГСК) человека удаётся получить животных, длительное время сохраняющих в своём костном мозге самоподдерживающийся пул человеческих ГСК, которые также дают начало зрелым функционально активным клеткам, выходящим в периферическую кровь и заселяющим периферические лимфоидные органы у мышей [1–6]. Рядом исследователей предложено использовать иммунодефицитных SCID (severe combined immunodeficient, тяжёлый

комбинированный иммунодефицит) мышей, у которых введённые ГСК человека способны приживаться и поддерживать циркуляцию человеческих клеток в периферической крови, для исследований популяции человеческих ГСК и коммитированных клеток-предшественников, ранних событий гемопоэза [5, 7–11]. Предполагается, что этот подход позволит преодолеть некоторые трудности в экстраполяции на человека данных, полученных в экспериментах на животных.

ГСК являются одними из наиболее чувствительных мишеней при действии ионизирующего излучения, эффекты облучения ГСК определяют тяжесть повреждения кроветворения при костномозговой форме острого

лучевого синдрома и вероятность отдалённых эффектов облучения [12–15]. Поэтому модель ксенотрансплантации ГСК может представлять большой интерес для целей радиобиологических исследований. Так, в экспериментах по ксенотрансплантации ГСК пуповинной крови NOG мышам было показано, что при облучении гуманизированных животных дозозависимым образом снижается число человеческих клеток в костном мозге мышей-реципиентов, меняется экспрессия генов в ГСК, происходит снижение способности ГСК к репопуляции и к миелоидной дифференцировке [16, 17]. Есть примеры использования моделей на основе SCID мышей для оценки радиочувствительности человеческих гемопоэтических клеток-предшественниц в костном мозге мышей при тотальном облучении животных [18, 19].

Наиболее широко используемый источник ГСК человека для ксенотрансплантации животным – это пуповинная кровь, в которой содержание ГСК относительно высоко, а сами клетки обладают высоким потенциалом к самообновлению и поддержанию своих стволовых свойств. Особый интерес представляет ксенотрансплантация ГСК взрослого человека, что открывает широкие перспективы для персонализации медицинских технологий и подходов, в том числе и при разработке технологий персонализации радиационного риска.

Целью настоящей работы является оценка действия ионизирующего излучения на ГСК человека, полученные из пуповинной крови и немобилизованной периферической крови взрослых людей, после их ксенотрансплантации иммунодефицитным мышам линии NOD SCID.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Животные. Работа проводилась на иммунодефицитных мышах линии NOD SCID (CB17-Prkdc^{scid}). Линия NOD SCID считается подходящей моделью для исследования человеческих ГСК [20–22]. В работе использовали мышей обоего пола в возрасте 7–12 недель.

Получение гемопоэтических стволовых клеток человека. ГСК человека получали из периферической крови взрослых доноров и из пуповинной крови при соблюдении всех эти-

ческих требований, предъявляемых к работе с биологическими материалами человека.

Пуповинная кровь была предоставлена ГБУЗ "Областной Перинатальный Центр" г. Челябинска. После получения информированного согласия женщины кровь отбирали из пупочной вены шприцем, предварительно заполненным 5 мл гепарина. Объём пробы пуповинной крови составлял 20–60 мл. Процедуру выделения ГСК начинали не позднее, чем через 60 мин после отбора крови. ГСК идентифицировали как CD45⁺CD34⁺ клетки и выделяли из крови методом иммуномагнитной сепарации на основе позитивной селекции с помощью технологии EasySep набором EasySep Human Cord Blood CD34 Positive Selection Kit II (Stem Cell Technologies Inc.). Пробоподготовку и сепарацию ГСК проводили в соответствии с инструкциями производителя.

Для получения ГСК человека из периферической крови использовали компонент донорской крови – лейкотромбоцитарный слой (ЛТС), изготавливаемый ГБУЗ Станцией переливания крови ФМБА России в г. Челябинске. Лейкотромбоцитарный слой – одна из фракций, получаемых при центрифугировании цельной крови; кровь разделяется на плазму, лейкотромбоцитарный слой и эритроцитарную массу. Объём ЛТС, получаемый из 450 мл донорской цельной крови, составляет 60 мл. В работе использовали ЛТС через 24 ч после их изготовления.

Суспензию мононуклеарных клеток для дальнейшего использования выделяли на градиенте плотности Lymphoprep (Stem Cell Technologies). Для иммуномагнитной сепарации CD34⁺ клеток использовали набор EasySep Human CD34⁺ Positive Selection Kit (Stem Cell Technologies) согласно инструкции производителя.

После сепарации ГСК подсчитывали полученное количество CD34⁺ клеток на точном цитометре Accuri C6 (BD Biosciences) в стандартной оптической конфигурации (синий лазер $\lambda = 488$ нм, красный лазер $\lambda = 640$ нм, четыре детектора с фильтрами 533/30 нм, 585/40 нм, >670 нм, 675/25 нм). Скорость тока пробы составляла 66 мкл/мин при диаметре центрального потока 22 мкм. Порог устанавливался по каналу FSC-H равным 500000. Темп счёта со-

бытий не превышал 2000 в секунду. Перед началом работ проводили настройку компенсации для используемых флуорохромов.

Клетки окрашивали моноклональными антителами против CD34 человека, меченными аллофикоцианином (клон 581) и моноклональными антителами против CD45 человека, меченными ФИТЦ (клон HI30) (Stem Cell Technologies). В качестве изотипического контроля использовали мышиные антитела IgG1, κ (клон MOPC-21), меченные аллофикоцианином (Stem Cell Technologies). Для предотвращения неспецифического, ложноположительного окрашивания клеток использовали блокаторы Fc рецепторов Human BD Fc Block и Mouse BD Fc Block (BD Biosciences). Для определения жизнеспособности клеток использовали 7-AAD (Stem Cell Technologies).

Трансплантация CD34⁺ клеток пуповинной крови человека и облучение животных после ксенотрансплантации. Перед трансплантацией клеток человека мыши NOD SCID подвергались внешнему γ-облучению для снижения количества собственных гемопоэтических клеток и освобождения ниш для стволовых клеток в костном мозге. Облучение проводили на исследовательской радиобио-

логической гамма-установке ИГУР-М (¹³⁷Cs-источники, мощность дозы 0,91 Гр/мин, неравномерность γ-поля в рабочем пространстве не более 10 %). Во время облучения животные находились в стерильных контейнерах, доза облучения составляла 2,5 Гр [7, 23, 24].

Клеточные суспензии, содержащие CD34⁺ клетки, вводили внутривенно в боковую хвостовую вену. Объем суспензий для внутривенного введения составлял 0,2–0,4 мл. Использовали шприцы с размером иглы 30 G.

Количество вводимых CD34⁺ клеток пуповинной крови зависело от количества клеток, полученных от одного донора, и составляло в серии экспериментов 1,25·10⁵ клеток (n=4), 5·10⁵ клеток (n=6) и 1·10⁶ клеток на одно животное (n=4).

Облучение гуманизированных животных с целью оценки радиационного воздействия на клетки человека проводили через 10 недель после трансплантации. Часть животных с прижившимися человеческими клетками (n=7) (предварительно кровь для анализа на наличие человеческих CD45⁺ клеток отбирали из хвостовой вены) подвергали внешнему γ-облучению в дозе 1 Гр, часть животных (n=7) осталась необлученной (рис. 1). Через 3 сут после облучения

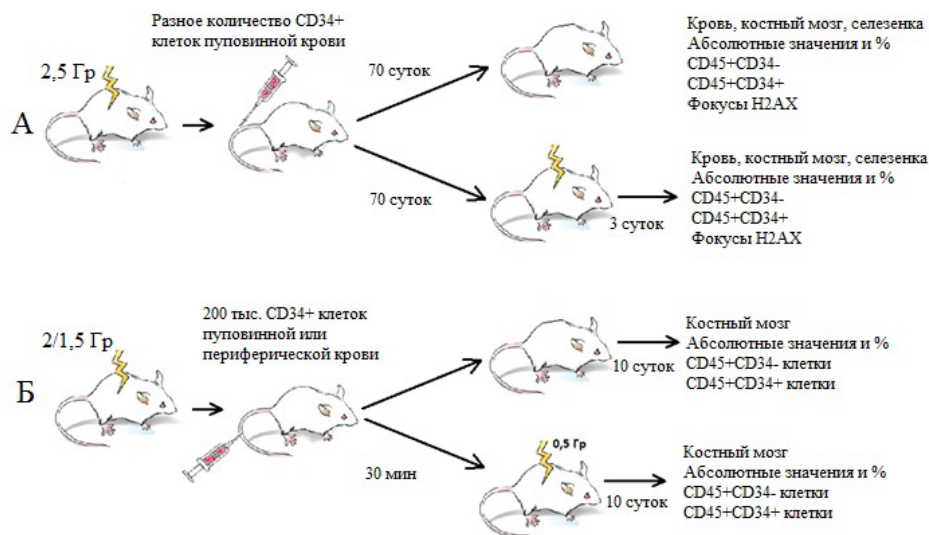


Рис. 1. Схема экспериментов. А – Эксперимент для изучения состояния человеческих клеток в костном мозге мышей через 70 сут после трансплантации человеческих CD34⁺ клеток.

Б – Эксперимент для изучения состояния человеческих клеток в костном мозге мышей через 10 сут после трансплантации человеческих CD34⁺ клеток

животных забивали: наркотизировали диэтиловым эфиром, отбирали кровь из полости сердца мыши обработанным гепарином шприцем, извлекали костный мозг из двух бедренных костей (вымывали в раствор хлорида натрия), извлекали и гомогенизировали в растворе хлорида натрия селезёнку. В образцах крови, костного мозга и селезёнки определяли содержание человеческих CD45⁺ клеток, в костном мозге и селезёнке подсчитывали также CD34⁺ клетки.

Трансплантация и облучение CD34⁺ клеток периферической крови человека. CD34⁺ клетки, полученные из периферической крови, не способны длительно репопулировать в костном мозге животных [25], поэтому при введении CD34⁺ клеток периферической крови срок наблюдения составлял 10 сут. Для сопоставления полученных данных с результатами ксенотрансплантации CD34⁺ клеток пуповинной крови по этой же схеме проводили ксенотрансплантацию клеток и пуповинной крови тоже. ГСК человека из периферической и пуповинной крови в количестве 200000 CD34⁺ клеток вводили внутривенно в боковую хвостовую вену мышам NOD SCID.

До трансплантации человеческих клеток половину животных облучали в дозе 2 Гр, половину животных облучали в дозе 1,5 Гр. После введения клеток ту часть животных, которая получила 1,5 Гр, облучали второй раз в дозе 0,5 Гр. Таким образом, все мыши получили одинаковую суммарную дозу облучения 2 Гр, но только у половины животных введённые человеческие клетки получили облучение.

Исследовали клетки, полученные от 4 доноров (3 донора пуповинной крови и 1 взрослый донор периферической крови), от каждого донора клетки вводили 4 животным: 2 мышам, в которых облучали ГСК человека *in vivo* в дозе 0,5 Гр; и 2 мышам, в которых ГСК не облучали.

Животных забивали через 10 сут после введения клеток и облучения путём дислокации шейных позвонков. Выделяли костный мозг из двух бедренных костей, вымывая его раствором хлорида натрия. В суспензии клеток костного мозга подсчитывали количество человеческих CD34⁺ и человеческих CD45⁺ клеток, а также мышинных CD45⁺ клеток. Рассчитывали средние значения и стандартную ошибку для этих показателей отдельно при введении клеток,

выделенных из пуповинной и периферической крови. Оценивали влияние на измеренные показатели фактора облучения и типа крови, из которой выделены CD34⁺ клетки, с помощью многофакторного дисперсионного анализа.

Идентификация человеческих клеток. Для идентификации клеток крови человека после ксенотрансплантации использовали точный цитометр Accuri C6 (BD Biosciences). Для предотвращения свёртывания крови использовали гепарин. В пробах крови, костного мозга, и селезёнки проводили предварительное лизирование эритроцитов с помощью буфера на основе хлорида аммония.

Для мечения лейкоцитов мыши использовали моноклональные антитела крысы против мышинного (mouse, m) CD45 (клон 30-F11), меченные фикоэритрином (Stem Cell Technologies). Для мечения человеческих лейкоцитов использовали моноклональные антитела мыши против человеческого (human, h) CD45 (клон HI30), конъюгированные с ФИТЦ (Stem Cell Technologies). Для мечения CD34⁺ клеток человека использовали моноклональные антитела мыши против CD34 человека (клон 581), меченные аллофикоцианином (Stem Cell Technologies).

В качестве изотипического контроля использовали мышинные антитела (IgG1, каппа изотипический контроль, клон MOPC-21) и крысиные антитела (Ig2b, каппа изотипический контроль, клон RTK4530) с соответствующими флуорохромами (Stem Cell Technologies). Для предотвращения неспецифического, ложноположительного окрашивания клеток использовали блокаторы Fc-рецепторов Human BD Fc-Block и Mouse BD Fc-Block (BD Biosciences). Для определения жизнеспособности клеток использовали 7-AAD (Stem Cell Technologies).

Оценка интенсивности флуоресценции фокусов γ -H2AX в клетках человека после ксенотрансплантации и облучения. У животных с трансплантированными CD34⁺ клетками пуповинной крови, облучённых спустя 70 сут после трансплантации, определяли также интенсивность флуоресценции фокусов γ -H2AX (количество фосфорилированного γ -H2AX повышается в зоне двунитевых разрывов ДНК, что позволяет использовать этот белок как маркер повреждения ДНК [26], кроме того,

этот белок может помогать рекрутировать или сохранять белки, требующиеся для репарации в сайте разрыва [27], а также стабилизировать хромосому, окружая разорванные концы, путём рекрутирования когезина, белкового комплекса, ответственного за удерживание вместе сестринских хроматид [28]) в CD45⁺ и CD34⁺ клетках костного мозга. Для этого человеческие клетки были предварительно отделены от мышиных методом иммуномагнитной сепарации с помощью магнита EasySep (Stem Cells Technologies) и набора Human/mouse Chimera Isolation Kit по принципу негативной селекции в соответствии с инструкцией производителя.

После сепарации человеческих клеток из костного мозга животных использовали набор BD Cytofix/Cytoperm Fixation/Permeabilization Kit (BD Biosciences) для подготовки клеток к окрашиванию антителами anti-H2AX.

В фиксированных клетках окрашивали фосфорилированные гистоны H2AX с помощью антител AlexaFluor 488 Mouse anti-H2AX (pS139) (BD Biosciences). После этого проводили окрашивание поверхностных антигенов CD45 клеток человека и мыши, как описано

выше. Мерой количества фокусов γ -H2AX служило медианное значение флюоресценции антител AlexaFluor 488 Mouse anti-H2AX.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Влияние внешнего γ -облучения на выживаемость человеческих CD45⁺CD34⁺ клеток через 70 сут после введения

Проводили внешнее γ -облучение животных с прижившимися CD34⁺ клетками пуповинной крови через 70 сут после трансплантации. Абсолютное и относительное количество человеческих CD45⁺CD34⁺ и CD45⁺CD34⁻ клеток в костном мозге, периферической крови и селезёнке необлучённых животных и облучённых мышей спустя 3 сут после облучения приведены в табл. 1.

Без облучения у химерных животных на 70 сут после ксенотрансплантации в среднем 4,2±0,4 % CD45⁺ клеток периферической крови экспрессировали маркеры CD45⁺ человека, что составляло 12±0,9 тыс. клеток/мл.

В костном мозге уровень химеризма (от-

Таблица 1
Содержание человеческих (human, h) hCD45⁺CD34⁻ и hCD45⁺CD34⁺ клеток в органах и тканях мышей через 70 сут после трансплантации

Количество введенных hCD34 ⁺ клеток, ×10 ³ клеток на животное	Доза, Гр	hCD45 ⁺ CD34 ⁻ клетки в периферической крови, клеток/мл (% от всех CD45 ⁺ клеток)	hCD45 ⁺ CD34 ⁻ клетки в костном мозге, клеток/бедро (% от всех CD45 ⁺ клеток)	hCD45 ⁺ CD34 ⁺ клетки в костном мозге, клеток/бедро (% от всех hCD45 ⁺ клеток)	hCD45 ⁺ CD34 ⁻ клетки в селезёнке, клеток/орган (% от всех CD45 ⁺ клеток)
125	0	(1,2±0,9)·10 ⁴ (4,2±0,4 %)	(0,82±0,23)·10 ⁶ (13,9±2,3 %)	(1,6±0,6)·10 ⁵ (15,2±1,5 %)	(1,1±0,5)·10 ⁵ (12±9 %)
	1	(0,44±0,16)·10 ⁴ (3,5±0,4 %)	(0,08±0,03)·10 ⁶ (5,5±0,6 %)	(0,19±0,08)·10 ⁵ (19,1±2,0 %)	(0,30±0,12)·10 ⁵ (1,30±0,10 %)
500	0	(3,1±1,9)·10 ⁴ (7,3±0,4 %)	(3,5±2,3)·10 ⁶ (39±29 %)	(6,3±4,5)·10 ⁵ (14,7±0,9 %)	(2,6±1,7)·10 ⁵ (3,3±2,5 %)
	1	(0,07±0,04)·10 ⁴ (0,30±0,13 %)	(0,16±0,10)·10 ⁶ (6±3 %)	(0,18±0,12)·10 ⁵ (10±4 %)	(0,36±0,25)·10 ⁵ (2,6±1,3 %)
1000	0	(2,5±1,8)·10 ⁴ (4,9±2,5 %)	(6±4)·10 ⁶ (55±25 %)	(10±6)·10 ⁵ (13±5 %)	(13±8)·10 ⁵ (20±4 %)
	1	(0,5±0,3)·10 ⁴ (7±4 %)	(5±3)·10 ⁶ (86±19 %)	(3,6±2,5)·10 ⁵ (7±3 %)	(7±4)·10 ⁵ (44±24 %)

Примечание: здесь и далее в таблицах представлены средние значения анализируемых показателей±стандартная ошибка.

носительное количество человеческих $CD45^+$ клеток от общего количества $CD45^+$ был выше, чем в периферической крови, и при введении животным 1 млн $CD34^+$ клеток достигал 55 %, что составляло в среднем 6 млн клеток/бедро. Из всех человеческих $CD45^+$ клеток в костном мозге животных в среднем 13 ± 5 % клеток экспрессировали также маркер $CD34^+$, то есть являлись стволовыми.

Количество человеческих $CD45^+$ клеток в селезёнке химер достигало 1,3 млн клеток на орган через 70 сут после введения 1 млн человеческих ГСК (20 % от всех $CD45^+$ клеток селезёнки). Человеческие $CD45^+CD34^+$ клетки в селезёнке также обнаруживались, в среднем их доля от всех $CD45^+$ клеток в селезёнке составляла $0,3 \pm 0,1$ %.

В целом, чем больше $CD34^+$ клеток человека было введено животным, тем больший уровень химеризма был получен. При этом повышалось и абсолютное, и относительное содержание клеток человека в крови, костном мозге и селезёнке животных. Интересно отметить, что при этом доля $hCD45^+CD34^+$ клеток человека, сохраняющих стволовые свойства, не зависела от общего количества человеческих клеток в костном мозге у мышей, поддерживаясь на уровне 13–15 % от всех человеческих клеток.

При облучении химер в дозе 1 Гр на третьи сутки после облучения регистрировалось снижение количества и мышинных, и человеческих клеток.

Радиационно-индуцированное снижение количества клеток в крови и костном мозге животных через 70 сут после ксенотрансплантации, через 3 сут после облучения в дозе 1 Гр оценивали методом многофакторного дисперсионного анализа с применением обобщённой линейной модели. В качестве действующих факторов анализировали количество введённых $CD34^+$ клеток пуповинной крови (от 125 тыс. до 1 млн) и облучение (1 или 0 Гр).

Было выявлено, что облучение в дозе 1 Гр не оказывало влияния на количество мышинных $CD45^+$ клеток в периферической крови ($F=2,69$; $p=0,14$), при этом статистически значимо снижалось количество мышинных $CD45^+$ клеток в костном мозге на $1,8 \pm 0,75$ млн клеток/бедро ($F=5,78$; $p=0,047$) и на $1,6 \pm 0,55$ млн клеток/селезёнку ($F=9,22$; $p=0,016$) (табл. 2). Облучение химер в дозе 1 Гр приводило к статистически значимому снижению человеческих $CD45^+CD34^+$ клеток в костном мозге на $1,25 \pm 0,5$ млн клеток/бедро ($F=6,10$; $p=0,043$), $CD45^+CD34^+$ клеток в костном мозге на $0,25 \pm 0,09$ млн клеток/бедро ($F=7,28$; $p=0,031$). Количество человеческих $CD45^+CD34^+$ клеток в селезёнке было статистически значимо меньше на $2,7 \pm 0,7$ тыс. клеток/селезёнку ($F=15,05$; $p=0,006$) у облучённых животных, хотя количество человеческих $CD45^+CD34^+$ клеток в селезёнке ($F=1,44$; $p=0,27$) и периферической крови ($F=5,07$; $p=0,059$) не имело значимых отличий от необлучённых химер.

Таблица 2

Влияние γ -облучения в дозе 1 Гр на человеческие клетки в организме мышей через 70 сут после ксенотрансплантации $CD34^+$ клеток человека

Показатели	Результаты многофакторного анализа		
	B	F	p
Количество $mCD45^+$ клеток в костном мозге, млн клеток/бедро	$-(1,8 \pm 0,75)$	5,78	0,047
Количество $mCD45^+$ клеток в селезёнке, млн клеток/селезёнку	$-(1,6 \pm 0,55)$	9,22	0,016
Количество $hCD45^+CD34^+$ клеток в костном мозге, млн клеток/бедро	$-(1,25 \pm 0,5)$	6,10	0,043
Количество $hCD45^+CD34^+$ клеток в костном мозге, млн клеток/бедро	$-(0,25 \pm 0,09)$	7,28	0,031
Количество $hCD45^+CD34^+$ клеток в селезёнке, тыс. клеток/селезёнку	$-(2,7 \pm 0,7)$	15,05	0,006

Примечание: Приведены результаты оценки влияния фактора "облучение" при проведении многофакторного дисперсионного анализа признаков сопряжённости с использованием обобщённой линейной модели (факторы: "облучение"; "количество трансплантированных $CD34^+$ клеток"); B – коэффициент в линейной модели для фактора "облучение"; F – критерий Фишера; p – уровень значимости; m – мышинные клетки; h – человеческие клетки.

Таким образом, радиационное воздействие на гуманизированных животных через 70 дней после трансплантации CD34⁺ клеток пуповинной крови привело к закономерному снижению количества ГСК в костном мозге и селезёнке, а также к снижению человеческих CD45⁺ клеток в костном мозге. Такая модель может быть использована для изучения влияния ионизирующего излучения и других факторов на ГСК человека *in vivo*.

*Оценка индукции двунитевых разрывов ДНК в клетках человека, облучённых *in vivo* после ксенотрансплантации*

Через 70 сут после трансплантации человеческих ГСК оценивали интенсивность флуоресценции окрашенных специфическими антителами фокусов γ -H2AX (маркер двунитевых разрывов ДНК) в человеческих CD45⁺CD34⁺ и CD45⁺CD34⁻ клетках, выделенных из костного мозга облучённых и необлучённых животных. Результаты представлены в табл. 3.

Средние значения интенсивности флуоресценции фокусов γ -H2AX в клетках

костного мозга животных через 3 сут после облучения в дозе 1 Гр были выше, чем у необлучённых мышей. Однако статистически значимым это повышение было только для человеческих CD45⁺CD34⁺ клеток ($t=4,60$; $p=0,01$). Повышенный уровень γ -H2AX в человеческих CD45⁺CD34⁻ клетках не имел значимых отличий от необлучённого контроля ($t=1,32$; $p=0,26$), а для мышинных клеток этот показатель при облучении и без облучения оставался на том же уровне ($t=0,56$; $p=0,61$).

Влияние внешнего γ -облучения на выживаемость человеческих CD34⁺ клеток через 10 сут после введения

Абсолютное и относительное количество человеческих CD45⁺CD34⁺ и CD45⁺CD34⁻ клеток в костном мозге животных через 10 сут после ксенотрансплантации ГСК человека приведены в табл. 4.

После пересадки ГСК человека как из пуповинной, так и из периферической крови количество человеческих CD45⁺CD34⁻ клеток (созревающие и зрелые лейкоциты) через 10 сут

Таблица 3

Интенсивность флуоресценции фокусов γ -H2AX в клетках костного мозга химер, выделенных от необлучённых химер и от облучённых химер через 3 суток после облучения в дозе 1 Гр

Тип клеток	Без облучения	Облучение, 1 Гр
Человеческие CD45 ⁺ CD34 ⁻	930±50	1500±400
Человеческие CD45 ⁺ CD34 ⁺	922±21	1650±160*
Мышиные CD45 ⁺	1490±100	1560±90

Примечание: * статистически значимые отличия показателя от его значения в группе необлучённых химер.

Таблица 4

Количество человеческих клеток в костном мозге мыши на 10-е сут после трансплантации человеческих CD34⁺ клеток, выделенных из пуповинной и периферической крови

Показатель	Периферическая кровь	Пуповинная кровь
Количество человеческих CD45 ⁺ CD34 ⁻ клеток в костном мозге химер, тыс. клеток/бедро (% от всех CD45 ⁺ клеток)	4,1±1,0 (1,22±0,19)	9±4 (0,98±0,24)
Количество человеческих CD45 ⁺ CD34 ⁺ клеток в костном мозге химер, тыс. клеток/бедро	1,70±1,0	1,6±0,6
Доля человеческих CD45 ⁺ CD34 ⁺ клеток от всех человеческих CD45 ⁺ клеток, %	26±19	15±9

после ксенотрансплантации 200 тыс. CD34⁺ клеток периферической крови человека составляло в костном мозге животных $4,1 \pm 1,0$ тыс. клеток/бедро, или $1,22 \pm 0,19$ % от всех CD45⁺ клеток лейкоцитарного ряда костного мозга мыши, при введении такого же количества CD34⁺ клеток пуповинной крови человека в костном мозге животных регистрировалось в среднем 9 ± 4 тыс. человеческих CD45⁺CD34⁺ клеток/бедро, что составляло $0,98 \pm 0,24$ % от всех CD45⁺ клеток. При этом при введении ГСК периферической крови среди CD45⁺ клеток человека 26 ± 19 % клеток экспрессировали CD34⁺, при введении ГСК пуповинной крови 15 ± 9 % прижившихся человеческих клеток оставались стволовыми.

При проведении однофакторного дисперсионного анализа было выявлено, что регистрируемые количества человеческих клеток CD45⁺CD34⁺ и CD45⁺CD34⁺ в костном мозге животных через 10 сут после введения клеток не зависели от источника CD34⁺ клеток (пуповинная или периферическая кровь), статистически значимых отличий между группами не обнаружено.

Результаты определения количества человеческих и мышинных CD45⁺ клеток, человеческих CD45⁺CD34⁺ клеток в костном мозге жи-

вотных после облучения *in vivo* в течение часа после трансплантации приведены в табл. 5. Абсолютное и относительное количество человеческих клеток в костном мозге мыши было ниже в группе, где ГСК человека подвергали облучению *in vivo* в дозе 0,5 Гр, однако статистически значимыми такие изменения были только при анализе количества CD34⁺ клеток человека в костном мозге химер ($F=7,15$; $p=0,037$). Выживаемость ГСК клеток человека при облучении *in vivo* в дозе 0,5 Гр составила 30 % в наших экспериментах.

При проведении многофакторного дисперсионного анализа не было выявлено статистически значимых отличий абсолютного и относительного количества человеческих клеток в костном мозге мыши в зависимости от источника CD34⁺ клеток ($F=0,003$; $p=0,96$).

ОБСУЖДЕНИЕ

Современные фундаментальные и прикладные проблемы радиобиологии (оценка риска малых доз острого и хронического ионизирующего излучения; роль немишенных эффектов в реализации ранних и отдалённых эффектов ионизирующего излучения; персонализация радиационного риска, разработка

Таблица 5

CD45⁺ клетки человека и мыши в костном мозге животных через 10 сут после трансплантации CD34⁺ клеток человека NOD SCID мышам и облучении *in vivo* в дозе 0,5 Гр

Исследуемые показатели	Необлучённые CD34 ⁺ клетки	Облучённые после пересадки CD34 ⁺ клетки
Количество мышинных mCD45 ⁺ клеток в костном мозге мышей, млн клеток/бедро	$1,31 \pm 0,3$	$0,87 \pm 0,07$
Количество человеческих CD45 ⁺ CD34 ⁺ клеток в костном мозге мышей, тыс. клеток/бедро	11 ± 5	$4,2 \pm 1,8$
Количество человеческих CD45 ⁺ CD34 ⁺ клеток в костном мозге мышей, тыс. клеток/бедро	$2,5 \pm 0,6$	$0,74 \pm 0,12^*$
Доля человеческих CD45 ⁺ клеток от всех (человеческих и мышинных) CD45 ⁺ клеток в костном мозге мышей, %	$0,52 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,12$
Доля человеческих CD45 ⁺ CD34 ⁺ клеток от всех человеческих CD45 ⁺ клеток, %	18 ± 9	15 ± 6

Примечание. * статистически значимые отличия от значения показателя в группе необлучённых CD34⁺ клеток ($F=7,15$; $p=0,037$).

и регистрация новых лекарственных средств для профилактики и лечения радиационных поражений и др.) требуют разработки новых подходов для решения этих задач. Одним из перспективных подходов в этом направлении является разработка экспериментальных моделей ксенотрансплантации гемопоэтических клеток человека иммунодефицитным мышам, открывающих возможности для изучения реакции клеток и органов и систем человека на радиационное воздействие *in vivo*.

Полученные результаты показывают, что ксенотрансплантация CD34⁺ клеток пуповинной крови человека мышам линии NOD SCID позволяет получить химерные организмы, в костном мозге, периферической крови и лимфоидных органах которых регистрируются человеческие клетки, причём в периферической крови присутствуют зрелые лейкоцитарные клетки (маркер CD45⁺), а в костном мозге и селезёнке присутствуют и клетки, экспрессирующие маркеры стволовых гемопоэтических клеток (CD45⁺CD34⁺). Причём пул стволовых CD45⁺CD34⁺ клеток человека, составляющий 13–15 % от всех человеческих клеток костного мозга химеры, регистрируется как минимум в течение 70 сут после трансплантации. Максимальный уровень химеризма (доли человеческих клеток) регистрировался в нашей работе при наибольшем количестве введённых CD34⁺ клеток (1 млн ГСК на животное).

При введении 200 тыс. CD34⁺ клеток периферической крови человека на одно животное присутствие человеческих CD45⁺CD34⁺ и CD45⁺CD34⁺ клеток в костном мозге животных регистрировалось как минимум в течение 10 сут после ксенотрансплантации, при этом уровень химеризма, полученный при введении клеток периферической крови, не отличался от такового, полученного при введении того же количества клеток пуповинной крови. Через 10 сут после трансплантации 18–26 % из всех регистрируемых человеческих клеток являлись стволовыми (CD45⁺CD34⁺).

Для оценки возможности использования ксенотрансплантации ГСК человека в целях изучения влияния радиационного воздействия на состояние гемопоэтических клеток через 70 сут после трансплантации CD34⁺ клеток пуповинной крови животных подвергали внеш-

нему γ -облучению в дозе 1 Гр. Через 3 сут после облучения обнаружено закономерное снижение количества человеческих CD45⁺CD34⁺ клеток в костном мозге и селезёнке, а также снижение человеческих CD45⁺CD34⁺ клеток в костном мозге, мышинных CD45⁺ клеток в костном мозге и селезёнке. Не было выявлено статистически значимого изменения количества человеческих CD45⁺ клеток в селезёнке и периферической крови по сравнению со значением показателей у необлучённых химер. Эксперимент показал, что предложенная модель ксенотрансплантации может применяться для изучения влияния ионизирующего излучения изолированно или в сочетании с другими воздействиями на клетки человека с учётом процессов, происходящих в целом организме.

Такая модель может быть эффективно использована также для изучения молекулярных маркеров радиационного воздействия в человеческих ГСК и зрелых CD45⁺ клетках. Так, оценивали интенсивность флуоресценции фокусов γ -H2AX (маркер двунитевых разрывов ДНК) в человеческих CD45⁺CD34⁺ и CD45⁺CD34⁺ клетках, выделенных из костного мозга облучённых и необлучённых животных. Обнаружено, что через 3 сут после облучения в человеческих CD45⁺CD34⁺ клетках сохраняется повышенный уровень фокусов γ -H2AX. Повышенный в результате облучения уровень γ -H2AX через 3 сут после воздействия может служить индикатором высокой радиочувствительности CD34⁺ клеток [29] или указывать на процесс их радиационно-индуцированного старения [30].

В целом проведённая оценка уровня фокусов γ -H2AX свидетельствует о технической возможности использования предложенного метода ксенотрансплантации ГСК человека для изучения влияния исследуемых факторов не только на выживаемость, относительное и абсолютное количество человеческих клеток в организме химер, но и на их субклеточные и молекулярные показатели.

Облучение ГСК *in vivo* в дозе 0,5 Гр сразу после введения животным привело к снижению количества CD45⁺CD34⁺ клеток человека в костном мозге химер через 10 сут после облучения. Выживаемость ГСК человека при облучении *in vivo* в дозе 0,5 Гр составила 30 % в нашем эксперименте. Не зарегистрировано

существенных отличий реакции на радиационное воздействие ГСК, выделенных из периферической крови по сравнению с ГСК, выделенных из пуповинной крови. Таким образом, результаты наших исследований позволяют полагать, что анализ человеческих клеток через 10 сут после ксенотрансплантации позволяет оценивать радиационно-индуцированную выживаемость ГСК человека и другие молекулярные и субклеточные показатели при облучении *in vivo* одинаково как при использовании CD34⁺ клеток, выделенных из периферической крови взрослых людей, так и CD34⁺ клеток, выделенных из пуповинной крови. Этот факт можно использовать для разработки методов персонифицированной оценки радиочувствительности ГСК человека, выделенных из периферической крови взрослых людей.

Для моделирования гемопоэза человека *in vivo* в течение длительного времени (70 сут и больше) с развитием пула ГСК клеток, клеток-предшественников и зрелых лимфоидных клеток необходимо использовать CD34⁺ клетки пуповинной крови.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования по изучению молекулярно-генетических, иммунологических, гематологических и других маркеров – персонализированных предикторов тканевых реакций, а также отдалённых последствий как острого, так и хронического радиационного воздействия. Обсуждаются вопросы старения иммунных и стволовых клеток, накопления в них повреждений, связанных с облучением. Вероятно, в модели гуманизированных животных при трансплантации ГСК и дальнейшем облучении *in vivo* можно проследить и оценить связь молекулярно-генетических маркеров с выживаемостью гемопоэтических стволовых клеток, кинетикой клеточных популяций и собственно вероятностью гибели организма.

Одно из перспективных направлений использования гуманизированных мышей в области радиобиологии – оценка персонифицированных реакций на облучение, аналогично подходам для персонификации лечения рака (выбора индивидуальных терапевтических схем), основанном на парадигме одна мышь – один пациент [31]. Поскольку полученные от конкретного пациента клетки сохраняют специ-

фические для этого человека генетические особенности, с помощью животных с ксенотрансплантатом от известного донора можно оценить его индивидуальную радиочувствительность.

Другим возможным прикладным использованием гуманизированных мышей в радиобиологии является их применение для проведения доклинических исследований средств профилактики и лечения радиационных поражений. Всё более широкое распространение получает подход использования иммунодефицитных животных с трансплантированными клетками или тканями человека для доклинической оценки эффективности и безопасности лекарственных средств, таким способом исследуется влияние тестируемого вещества непосредственно на клетки человека в модели *in vivo* [1, 2, 32].

Использование разработанной лабораторной модели гемопоэза человека позволит получить более эффективный инструмент для разработки новых медико-биологических технологий и лекарственных средств защиты человека от ионизирующих излучений. Модель химеры позволяет оценить влияние ионизирующего излучения изолированно или в сочетании с другими воздействиями на клетки человека с учётом процессов, происходящих в целом организме.

Таким образом, разработка технологий создания химеры человек-мышь для целей радиобиологических исследований гемопоэза человека *in vivo* имеет ясные перспективы использования для решения фундаментальных и прикладных проблем современной радиобиологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная модель ксенотрансплантации ГСК человека иммунодефицитным мышам может быть использована для радиобиологических исследований, в том числе для разработки подходов к оценке персонифицированной реакции гемопоэтических стволовых клеток человека на облучение. В данной модели ксенотрансплантации ГСК человека в химерных организмах можно определять абсолютное и относительное количество человеческих CD34⁺

клеток в костном мозге мыши, человеческих CD45⁺ клеток в костном мозге и селезёнке, периферической крови и селезёнке животного. Модель может быть использована для изучения молекулярных и генетических особенностей человеческих CD34⁺ и CD45⁺ клеток после облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fujiwara S. Humanized Mice: a Brief Overview on their Diverse Applications in Biomedical Research // *J. Cell Physiol.* – 2018. – V. 233. – P. 2889–2901.
2. Walsh N., Kenney L., Jangalwe S. et al. Humanized Mouse Models of Clinical Disease // *Annu. Rev. Pathol.* – 2017. – V. 12. – P. 187–215. – doi:10.1146/annurev-pathol-052016-100332
3. Ito R., Takeshi T., Ikumi K., Mamoru I. Current Advances in Humanized Mouse Models // *Cellular & Molecular Immunology.* – 2012. – V. 9. – P. 208–214. – doi:10.1038/cmi.2012.2
4. Tanner A., Taylor S.E., Decottignies W., Berges B.K. Humanized Mice as a Model to Study Human Hematopoietic Stem Cell Transplantation // *Stem Cells Dev.* – 2014. – V. 23. – Issue 1. – P. 76–82.
5. Manz M.G., Di Santo J.P. Renaissance for Mouse Models of Human Hematopoiesis and Immunobiology // *Nature Immunology.* – 2009. – V. 10. – P. 1039–1042. – doi: 10.1038/ni1009-1039
6. Gonzalez L., Strbo N., Podack E.R. Humanized Mice: Novel Model for Studying Mechanisms of Human Immune-Based Therapies // *Immunol. Res.* – 2013. – V. 57. – P. 326–334. – doi: 10.1007/s12026-013-8471-2
7. Dick J.E., Bhatia M., Gan O. et al. Assay of Human Stem Cells by Repopulation of NOD/SCID Mice // *Stem Cells.* – 1997. – V. 15. – Issue 1. – P. 199–203.
8. Chen D., Lewis R.L., Kaufman D.S. Mouse and Human Embryonic Stem Cell Models of Hematopoiesis: Past, Present, and Future // *BioTechniques.* – 2003. – V. 5. – P. 1253–1261.
9. Goyama S., Wunderlich M., Mulloy J.C. Xenograft Models for Normal and Malignant Stem Cells // *Blood.* – 2015. – V. 125. – Issue 17. – P.2630–2640. –doi:10.1182/blood-2014-11-570218
10. Muench M.O., Beyer A.I., Fomin M.E. et al. The Adult Livers of Immunodeficient Mice Support Human Hematopoiesis: Evidence for a Hepatic Mast Cell Population that Develops Early in Human Ontogeny // *PLoS ONE.* – 2014. – V. 9. – Issue 5. – P. e97312. – doi:10.1371/journal.pone.0097312
11. Устюгов А.Ю., Румянцев С.А. Модели для изучения биологических свойств гемопоэтических стволовых клеток человека // *Гены & клетки.* – 2014. – Т. 9. – № 1. – С. 15–22.
12. Fliedner T.M., Tibken B., Hofer E.P., Paul W. Stem Cell Responses after Radiation Exposure: a Key to the Evaluation and Prediction of Its Effects // *Health Physics.* – 1996. – V. 70. – No. 6. – P. 787–798.
13. Fliedner T.M., Graessle D., Meineke V., Dörr H. Pathophysiological Principles Underlying the Blood Cell Concentration Responses Used to Assess the Severity of Effect After Accidental Whole-Body Radiation Exposure: An Essential Basis for an Evidence-Based Clinical Triage // *Experimental Hematology.* – 2007. – V. 35. – No. 4. – P. 8–16. – doi:10.1016/j.exphem.2007.01.006
14. Хаитов Р.М., Аклеев А.В., Кофиади И.А. Индивидуальная радиочувствительность и иммунитет: национальное руководство. – Челябинск: Книга, 2018. – 216 с.
15. Хронический лучевой синдром у жителей прибрежных сел реки Теча / А.В. Аклеев. – Челябинск: Книга, 2012. – 464 с.
16. Wang C., Nakamura Sh., Oshima M. et al. Compromised Hematopoiesis and Increased DNA Damage Following Non-Lethal Ionizing Radiation of a Human Hematopoietic System Reconstituted in Immunodeficient Mice // *International J. of Radiation Biology.* – 2013. – V. 89. – No. 2. – P. 132–137. – doi:10.3109/09553002.2013.734947
17. Wang C., Oshima M., Sashida G. et al. Non-Lethal Ionizing Radiation Promotes Aging-Like Phenotypic Changes of Human Hematopoietic Stem and Progenitor Cells in Humanized Mice // *PLoS ONE.* – 2015. – V. 10. – No. 7. – P. e0132041. – doi: org/10.1371/journal.pone.0132041
18. Kyoizumi S., Baum C.M., Kaneshima H. et al. Implantation and Maintenance of Functional Humane Bone Marrow in SCID-hu Mice // *Blood.* – 1992. – V. 79. – P. 1704–1711.
19. Kyoizumi S., Akiyama M., McCune J.M., Namikawa R. The SCID-hu Mouse and Its Application to Human Radiation Biology // *Radiation, Thermal, and Other Environmental Pollutant Effects on Living Organisms and*

- Biological Materials / Sato K., Ogiu T. (eds.) / NIRS Symposium; 3-4 Dec 1992, Chiba (Japan). – Chiba (Japan): National Inst. of Radiological Sciences, 1993. – 206 p.
20. Greiner D.L., Hesselton R.A., Shultz L.D. SCID Mouse Models of Human Stem Cell Engraftment // Stem Cells. – 1998. – V. 16. – P. 166–177.
21. Bernard D., Peakman M., Hayday A.C. Establishing Humanized Mice Using Stem Cells: Maximizing the Potential // Clinical and Experimental Immunology. – 2008. – V. 152. – P. 406–414.
22. Shultz L.D., Schweitzer P.A., Christianson S.W. et al. Multiple Defects in Innate and Adaptive Immunologic Function in NOD/LtSz-scid Mice // J. Immunol. – 1995. – V. 154. – P. 180–191.
23. Shultz L.D., Lyons B.L., Burzenski L.M. et al. Human Lymphoid and Myeloid Cell Development in NOD/LtSz-scid IL2R γ null Mice Engrafted with Mobilized Human Hemopoietic Stem Cells // J. Immunol. – 2005. – V. 174. – Issue 10. – P. 6477–6489.
24. Perez L.E., Rinder H.M., Wang Ch. et al. Xenotransplantation of Immunodeficient Mice with Mobilized Human Blood CD34⁺ Cells Provides an in-vivo Model for Human Megakaryocytopoiesis and Platelet Production // Blood. – 2001. – V. 97. – P. 1635–1643.
25. Bernard D., Peakman M., Hayday A.C. Establishing Humanized Mice Using Stem Cells: Maximizing the Potential // Clinical and Experimental Immunology. – 2008. – V. 152. – P. 406–414.
26. Kuo L.J., Yang L.X. Gamma-H2AX – a Novel Biomarker for DNA Double-Strand Breaks // In Vivo. – 2008. – V. 22. – No. 3. – P. 305–309.
27. Morrison A.J., Shen X. DNA Repair in the Context of Chromatin // Cell Cycle. – 2005. – V. 4. – P. 568–571.
28. Lowndes N.R., Toh G.W. DNA Repair: the Importance of Phosphorylating Histone H2AX // Curr. Biol. – 2005. – V. 15. – P. R99–R102.
29. Klovov D., MacPhail S., Banáth J. et al. Phosphorylated Histone H2AX in Relation to Cell Survival in Tumor Cells and Xenografts Exposed to Single and Fractionated Doses of X-Rays // Radiotherapy and Oncology. – 2006. – V. 80. – P. 223–229.
30. Rube C.E., Fricke A., Widmann T.A. et al. Accumulation of DNA Damage in Hematopoietic Stem and Progenitor Cells during Human Aging // PLoS ONE. – 2011. – V. 6. – No. 3. – P. e17487. – doi:10.1371/journal.pone.0017487
31. Malaney P., Nicosia S.V., Davé V. One Mouse, One Patient Paradigm: New Avatars of Personalized Cancer Therapy // Cancer Letters. – 2014. – V. 344. – No. 1. – P. 1–12.
32. Ito R., Takahashi T., Ito M. Humanized Mouse Models: Application to Human Diseases // J. Cell Physiol. – 2018. – V. 233. – No. 5. – P. 3723–3728.

РЕГИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ОБЛУЧАТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Облучательные технологии хорошо известны во всём мире и находят широкое применение во многих отраслях экономики, производства и услуг.

Крупные компании требуют у своих поставщиков продукцию гарантированного качества, что, в свою очередь, вызывает у производителей и экспортёров потребность в развитии новых производственных и торговых цепочек, встраивания в них современных процессов обработки сырья и конечного продукта, в том числе и облучательных технологий.

На сегодня в мире насчитывается более 500 установок по обработке продуктов и материалов, лидерами являются Китай (более 170 установок) и США (около 70 установок). В нашей стране это направление работ пока не получило широкого распространения.

Облучение материалов в подразделениях ФГУП "ПО "Маяк" проводилось не одно десятилетие как в лабораторных, так и в промышленных масштабах, поэтому идея создания крупного облучательного производства на площадке ФГУП "ПО "Маяк" была встречена с пониманием и одобрением.

Всё это привело к тому, что на ФГУП "ПО "Маяк" в 2018 году стартовали работы по созданию Регионального центра облучательных технологий (РЦОТ). Строительно-монтажные работы на РЦОТ завершены в мае 2020 года, а в июле 2020 года были завершены работы по монтажу радиационно-технологической установки РТУ-3000. В декабре 2020 года успешно проведены работы по загрузке установки источниками и проведены необходимые "холостые" испытания. На сегодняшний день установка полностью готова к штатной эксплуатации в промышленных масштабах.



Панорама РЦОТ

В рамках Федеральной программы "Территория опережающего социально-экономического развития" (ТОСЭР) в 2020 году на базе ФГУП "ПО "Маяк" было создано дочернее общество – ООО "РЦОТ "Эра" для развития и эксплуатации облучательных технологий.

В данное время (весна 2021 года) ООО "РЦОТ "Эра" занимается оформлением разрешительной документации и получением лицензии на право эксплуатации радиационного источника. Получение лицензии планируется осенью 2021 года, после чего Центр сможет полноценно вести производственную деятельность по оказанию услуг заказчикам.

Но уже сегодня живой интерес у потенциальных заказчиков вызывают работы по следующим направлениям:

- стерилизация различных медицинских изделий (что особенно актуально в условиях карантинной ситуации 2020–2021 гг.);
- обработка (стерилизация) специй, кондитерских изделий и продуктов питания;
- модификация полимерной продукции и изделий (например, производство термоусадочной трубки);
- стерилизация косметических изделий и многое другое.

Открылись интересные перспективы по исследованиям применения "холодной стерилизации" в случаях, когда иные способы обеззараживания (химический или термический) по различным причинам неприменимы. Ключевым преимуществом данного способа обработки является возможность его применения на окончательно упакованном продукте.

На текущий момент в ООО "РЦОТ "Эра" есть понимание и перспективы первого производственного этапа работы. Центр готов к продолжению исследований и экспериментов с новыми продуктами.

Если вас заинтересовала наша информация, мы готовы ответить на любые вопросы и рассмотреть перспективы сотрудничества.

Ермолаев Родион Иванович
Генеральный директор ООО "РЦОТ "Эра"
р.т. (35130) 3 32 42
сот.т. +7 922 716 39 71
e-mail: era@po-mayak.ru

**XI****Российская научная конференция****Радиационная защита и радиационная безопасность
в ядерных технологиях**

26–29 октября 2021 года в Москве, в Президентском зале Президиума РАН, пройдёт XI Российская научная конференция "Радиационная защита и радиационная безопасность в ядерных технологиях", приуроченная к 75-летию атомной отрасли России.

Форум, цель которого состоит в оценке прогресса в области обеспечения ядерной и радиационной безопасности, проводится при поддержке Госкорпорации "Росатом", Минобрнауки РФ, Российской академии наук и ИБРАЭ РАН. Председателем организационного комитета конференции является директор по государственной политике в области РАО, ОЯТ и ВЭ ЯРОО Госкорпорации "Росатом" О.В. Крюков, председателем президиума программного комитета — научный руководитель ИБРАЭ РАН академик Л.А. Большов.

В ходе работы секций и пленарного заседания конференции планируется обсудить текущие результаты и достижения по четырём тематикам: "Радиационная безопасность", "Расчётные коды для обоснования радиационной защиты и радиационной безопасности", "Безопасность на завершающих стадиях жизненного цикла объектов использования атомной энергии (ОИАЭ)" и "Радиационная безопасность в ядерной медицине".

Все актуальные материалы и новости размещаются на официальной странице конференции, по ссылке: <http://ФЦП-ЯРБ2030.РФ/conf2020/>.

Будем рады видеть вас на конференции!

С уважением,
Организационный комитет конференции
Контакты рабочей группы Организационного комитета:
Мамчиц Егор Геннадьевич
т. 8 (495) 955 23 42
e-mail: conf2020@ibrae.ac.ru

RADIATION SAFETY PROBLEMS

Scientific Journal

FEDERAL STATE UNITARY ENTERPRISE "MAYAK" Production Association
State Atomic Energy Corporation Rosatom

№ 1 (101) 2021

CHIEF EDITOR Yu.G. MOKROV
DEPUTY CHIEF EDITOR I.G. TANANAEV

EDITORIAL ADVISORY COMMITTEE

A.V. Akleyev, V.N. Bolshakov, L.A. Bolshov, V.I. Velichkin,
E.A. Demchenko (publ. manager), M.V. Zhukovsky, I.A. Ivanov, L.A. Ilyin,
S.N. Kalmykov, D.N. Kolupaev, N.A. Koshurnikova, A.I. Kryshev, A.A. Kuvaev,
I.I. Linge, M.V. Logunov, B.F. Myasoedov, M.G. Nagornaya, M.I. Pokhlebaev,
E.A. Pryakhin, S.A. Romanov, M.E. Sokolnikov, A.V. Trapeznikov,
S.S. Utkin, A.P. Khomyakov, V.F. Khokhryakov, S.V. Yudintsev

CONTENTS

Congratulations	3
1. GENERAL ISSUES OF RADIATION SAFETY	
N.V. Sotnik, S.Yu. Shaburov, N.A. Grin', Ye.A. Demchenko, M.A. Semyonov, L.P. Volkova. Experience of Using Atomic Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma at the Mayak PA	7
2. RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT	
A.M. Fedoseyev, B.F. Myasoedov, V.P. Shilov. Dependence of Kinetics of Actinide and Lanthanide Reactions on Their Oxidation Potentials	12
3. RADIOACTIVE WASTE & ENVIRONMENT	
O.V. Nipruk, N.G. Chernorukov, K.A. Klin'shova, D.V. Sokolov, M.D. Nazmutdinov. Uranophosphates and Uranoarsenates of Monovalent Elements as a Form of Uranium Binding in Natural Environment and Different Technological Processes	21
K.Yu. Mokrov, Yu.G. Mokrov. Analysis of Results of Monitoring of Atmospheric Contamination with ^{90}Sr and ^{137}Cs in the Vicinity of the Mayak PA over the Period 2000–2019	37
I.V. Kosykh, A.I. Kryshev, I.I. Kryshev. Evaluation of Parameters of Technogenic Background Radiation Based on Long-Term Monitoring of Surface Water in the Vicinity of the Beloyarsk NPP	51

CONTENTS

4. RADIATION EXPOSURE & HUMAN HEALTH

N.V. Sotnik, V.L. Rybkina, S.V. Osovets, T.V. Azizova. Biological Markers of Occupational Ionizing Radiation Exposure in Mayak PA Workers 59

N.I. Atamanyuk, E.A. Pryakhin, S.S. Andreyev, A.E. Aldibekova, G.A. Tryapitsyna, I.A. Shaposhnikova, E.V. Styazhkina, N.A. Obvintseva, E.L. Zavjalov, V.F. Dolgushina, I.I. Dolgushin, A.V. Sherstobitov, A.V. Akleyev. Use of Xenotransplantation of Human Hematopoietic Cells Isolated from Human Peripheral Blood and Umbilical Cord Blood to Immunodeficient Mice for Studying the Effect of Ionizing Radiation 72

5. ADVERTICEMENT

Regional Center for Irradiation Technologies 84

6. INFORMATION & PERSONALIA

Announcement of the 11th Russian Scientific Conference on Radiation Protection and Radiation Safety in Nuclear Technologies 86

CONTENTS 87

ABSTRACTS 89

Information about Authors 92

The journal is included in the list of peer-reviewed scientific journals and publications recommended for publication of principal scientific results of Doctoral and Candidate's dissertations.

ABSTRACTS

EXPERIENCE OF USING ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA AT THE MAYAK PA

N.V. Sotnik, S.Yu. Shaburov, N.A. Grin', Ye.A. Demchenko, M.A. Semyonov, L.P. Volkova
FSUE Mayak PA, Ozyorsk, Russia

The paper assessed feasibility of using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma for measurements of mass fraction of impurities in plutonium and its compounds. The implemented technical solution made it possible to conduct a study that developed a procedure for measurement of mass fraction of 24 impurities in plutonium dioxide. The main parameters for measurements with the use of Optima 8300 spectrometer were selected; metrological characteristics of the measurement procedure were assessed. It has been demonstrated that introduction of the method of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma for measurements of mass fraction of impurities in plutonium and its compounds under industrial conditions allows minimizing efforts, reducing the time of analysis and increasing accuracy of the obtained results while meeting the requirements of the radiation safety standards.

KEY WORDS: SPECTRAL ANALYSIS, ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY, INDUCTIVELY COUPLED PLASMA, PLUTONIUM, MASS FRACTION OF IMPURITIES

DEPENDENCE OF KINETICS OF ACTINIDE AND LANTHANIDE REACTIONS ON THEIR OXIDATION POTENTIALS

A.M. Fedoseyev, B.F. Myasoyedov, V.P. Shilov
FSBIS A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow, Russia

The published data on kinetics of reactions of lanthanide and actinide ions with e_{aq}^- , OH-radicals, H-atom, with each other and d-element ions have been analyzed. Reactions of e_{aq}^- proceed at a diffusion-controlled rate with those f-ions whose potential is not more negative than -2.0 V. Reactions with OH-radicals are kinetics-controlled, the rate constants do not depend on the ion potential, since the OH-radical abstracts the H atom from H_2O in the hydration shell of the ion. Then the charge transfer occurs. Oxidation of An^{4+} ions proceeds through the formation of the An^{5+} ion, followed by hydrolysis. The interaction of ions with each other is kinetics-controlled; the rate constants depend on the reaction ΔE and the ion charges. The dependence is disturbed in the case of formation of cation-cation complexes of An (V) with An(VI) or other ions or reactions with structural rearrangements.

KEY WORDS: LANTHANIDES, ACTINIDES, OXIDATIVE POTENTIALS, KINETICS, CATION-CATION COMPLEXES, STRUCTURE REARRANGEMENT, SEPTIVALENT IONS, STABILITY

URANOPHOSPHATES AND URANOARSENATES OF MONOVALENT ELEMENTS AS A FORM OF URANIUM BINDING IN NATURAL ENVIRONMENT AND DIFFERENT TECHNOLOGICAL PROCESSES

O.V. Nipruk, N.G. Chernorukov, K.A. Klin'shova, D.V. Sokolov, M.D. Nazmutdinov
National Research Nizhny Novgorod State University Named After N.I. Lobachevsky, Nizhny Novgorod, Russia

Based on the data of X-ray diffraction, IR spectroscopy, X-ray fluorescence and chemical analysis, the regularities of changes in the composition, structure and properties in the range of $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ (A^I – H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , B^V – P, As) compounds have been established. The chemical stability of uranophosphates and uranoarsenates of monovalent elements in aqueous solutions has been investigated, the acid-base intervals of the existence of compounds have been determined, the hydrolysis products have been identified, the solubility has been determined and the solubility products have been calculated.

KEY WORDS: URANOPHOSPHATES, URANOARSENATES, MONOVALENT ELEMENTS, X-RAY DIFFRACTION, IR SPECTROSCOPY, STRUCTURE, CHEMICAL STABILITY, SOLUBILITY

ANALYSIS OF RESULTS OF MONITORING OF ATMOSPHERIC CONTAMINATION WITH ^{90}Sr AND ^{137}Cs IN THE VICINITY OF THE MAYAK PA OVER THE PERIOD 2000-2019

K.Yu. Mokrov, Yu.G. Mokrov
FSUE Mayak PA, Ozyorsk, Russia

Results of monitoring of atmospheric contamination with ^{137}Cs and ^{90}Sr in the vicinity of the Mayak PA were analyzed over the period 1999–2019. It was found that according to the Roshydromet data, content of the mentioned radionuclides in the atmosphere was by six-seven orders of magnitude lower than the specified sanitary standards. It was demonstrated that peculiarities of the enterprise location should be taken into account for interpreting the monitoring results in a proper way. These peculiarities included relatively high and extremely non-uniform distribution of radioactive contamination in the area as well as a great number of fugitive natural and man-made release sources. Main contamination of the atmosphere was due to transfer of water aerosol from the water area of the LRW storage reservoirs, deflation and wind carry-over of radioactive dust that accompanied construction, agricultural and/or remediation activities as well as fires and small fires taking place in the areas contaminated earlier as a result of the 1957 and 1967 Accidents. Releases of ^{90}Sr and ^{137}Cs from the Mayak PA stacks were negligible and, therefore, their contribution to the total atmospheric contamination due to all sources could not be determined using instrumentation control tools.

KEYWORDS: SORPTION, MONITORING, ATMOSPHERE, AEROSOL, ^{90}Sr , ^{137}Cs , FALLOUT, DEFLATION, ACTIVITY CONCENTRATION, FIRE

EVALUATION OF PARAMETERS OF TECHNOGENIC BACKGROUND RADIATION BASED ON LONG-TERM MONITORING OF SURFACE WATER IN THE VICINITY OF THE BELOYARSK NPP

I.V. Kosykh, A.I. Kryshev, I.I. Kryshev
Research and Production Association Typhoon (Typhoon RPA) of Roshydromet, Obninsk, Russia

Background activity concentrations of ^{137}Cs , ^{90}Sr and tritium-3 in the surface water in the area surrounding the Beloyarsk NPP were evaluated using long-term monitoring data (2000–2019). Activity concentrations of these radionuclides measured in the Beloyarsk NPP's cooling pond, the Olkhovka and the Pyshma Rivers were compared to their background concentrations. Dynamics of the integral indicator characterizing contamination of the Olkhovka River surface water with technogenic radionuclides was analyzed using the environmental criteria. Radiation-hygienic and environmental criteria were shown not to be exceeded in the surface water in the vicinity of the Beloyarsk NPP.

KEYWORDS: BELOYARSK NPP, RADIATION BACKGROUND, MONITORING, BELOYARSK COOLING POND, OLKHOVKA RIVER, PYSHMA RIVER, INTEGRAL CONTAMINATION INDICATOR, ^{90}Sr , ^{137}Cs , TRITIUM

BIOLOGICAL MARKERS OF OCCUPATIONAL IONIZING RADIATION EXPOSURE IN MAYAK PA WORKERS

N.V. Sotnik, V.L. Rybkina, S.V. Osovets, T.V. Azizova
FSUE Southern Urals Biophysics Institute, Ozyorsk, Russia

Mayak PA workers who had been regularly monitored for internal radiation exposure using physical dosimetry techniques were identified using the medical and dosimetry database 'Clinic'. The selection of the study participants out of the identified workers was performed based on the following criteria: vital status, status of residency in Ozyorsk, information on malignant diseases and data on occupational exposure.

The study demonstrated that the yield of stable chromosomal aberrations (translocations) and the relative level of T-helpers (CD4^+) are biomarkers of external gamma-ray exposure.

KEYWORDS: MARKERS OF IONIZING RADIATION EXPOSURE, CHROMOSOMAL ABERRATIONS, TRANSLOCATIONS, PROTEIN EXPRESSION, OCCUPATIONAL EXPOSURE, EXTERNAL IONIZING RADIATION EXPOSURE

USE OF XENOTRANSPLANTATION OF HUMAN HEMATOPOIETIC CELLS ISOLATED FROM HUMAN PERIPHERAL BLOOD AND UMBILICAL CORD BLOOD TO IMMUNODEFICIENT MICE FOR STUDYING THE EFFECT OF IONIZING RADIATION

N.I. Atamanyuk^{1,2}, E.A. Pryakhin¹, S.S. Andreyev¹, A.E. Aldibekova¹, G.A. Tryapitsyna^{1,2}, I.A. Shaposhnikova¹, E.V. Styazhkina^{1,2}, N.A. Obvintseva¹, E.L. Zavyalov³, V.F. Dolgushina⁴, I.I. Dolgushin⁴, A.V. Sherstobitov⁵, A.V. Akleyev^{1,2}

¹ FSBIS Urals Research Center for Radiation Medicine, Chelyabinsk, Russia

² FSBEI HE Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

³ FSBIS Institute of Cytology and Genetics, SB RAS, Novosibirsk, Russia

⁴ FSBEI HE South Ural State Medical University, Chelyabinsk, Russia

⁵ SBHI Regional Perinatal Center, Chelyabinsk, Russia

A model of xenotransplantation of human hematopoietic stem cells (HSC) to immunodeficient NOD SCID mice was developed which was adapted for radiobiological studies of human HSC *in vivo*. Possibility was shown of using this laboratory model to study the effect of radiation exposure on parameters of HSC and mature human blood cells *in vivo*.

KEYWORDS: HEMATOPOIETIC STEM CELLS, RADIATION, XENOTRANSPLANTATION, NOD SCID MICE, MODEL, *IN VIVO*

Главный редактор

Мокров Юрий Геннадьевич — доктор технических наук

Заместитель главного редактора

Тананаев Иван Гундарович — доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН

Редакционная коллегия:

Аклеев Александр Васильевич	— доктор медицинских наук, профессор
Большаков Владимир Николаевич	— доктор биологических наук, профессор, академик РАН
Большов Леонид Александрович	— доктор физико-математических наук, профессор, академик РАН
Величкин Василий Иванович	— доктор геолого-минералогических наук, профессор, член-корреспондент РАН
Демченко Елена Александровна	— кандидат химических наук
Жуковский Михаил Владимирович	— доктор технических наук, профессор
Иванов Иван Александрович	— кандидат технических наук
Ильин Леонид Андреевич	— доктор медицинских наук, профессор, академик РАН
Калмыков Степан Николаевич	— доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН
Колупаев Дмитрий Никифорович	— кандидат технических наук
Кошурникова Нина Александровна	— доктор медицинских наук, профессор
Крышев Александр Иванович	— доктор биологических наук
Куваев Андрей Алексеевич	— доктор геолого-минералогических наук, доцент
Линге Игорь Иннокентьевич	— доктор технических наук
Логунов Михаил Васильевич	— кандидат технических наук
Мясоедов Борис Федорович	— доктор химических наук, профессор, академик РАН
Нагорная Марина Григорьевна	— кандидат технических наук
Похлебаев Михаил Иванович	
Пряхин Евгений Александрович	— доктор биологических наук, профессор
Романов Сергей Анатольевич	— кандидат биологических наук
Сокольников Михаил Эдуардович	— доктор медицинских наук
Трапезников Александр Викторович	— доктор биологических наук
Уткин Сергей Сергеевич	— доктор технических наук
Хомяков Анатолий Павлович	— доктор технических наук
Хохряков Валентин Федорович	— доктор биологических наук, профессор
Юдинцев Сергей Владимирович	— доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент РАН

Сведения об авторах статей:

- | | |
|--------------------------------|--|
| Азизова Тамара Васильевна | — к.мед.н., зам. директора по науке, зав. клиническим отделом,
<i>clinic@subi.su</i> |
| Аклеев Александр Васильевич | — д.м.н., профессор, директор ФГБУН УНПЦ РМ, заведующий
кафедрой радиационной биологии ЧелГУ, т. (351) 2327914,
<i>urcrm@urcrm.ru</i> |
| Алдибекова Альбина Есжановна | — старший инженер экспериментального отдела, т. (351) 2327924,
<i>albinaes@gmail.com</i> |
| Андреев Сергей Сергеевич | — к.б.н., ведущий инженер экспериментального отдела,
т. (351) 2327924, <i>andreevsss@mail.ru</i> |
| Атаманюк Наталья Игоревна | — к.б.н., старший научный сотрудник экспериментального отдела
УНПЦ РМ, доцент кафедры радиационной биологии ЧелГУ,
т. (351) 2327924, <i>vita_pulhra@mail.ru</i> |
| Волкова Лариса Павловна | — начальник аналитической лаборатории завода 235,
т. (35130) 37130, <i>cpl@po-mayak.ru</i> |
| Гринь Надежда Александровна | — инженер радиохимик ЦЗЛ, т. (35130) 37041, <i>cpl@po-mayak.ru</i> |
| Демченко Елена Александровна | — к.х.н., начальник исследовательской лаборатории ЦЗЛ,
т. (35130) 37130, <i>cpl@po-mayak.ru</i> |
| Долгушин Илья Ильич | — д.м.н., академик РАН, профессор, заведующий кафедрой
микробиологии, вирусологии, иммунологии и клинической
лабораторной диагностики ЮУГМУ, т. (351) 2327456,
<i>kanc@chelsma.ru</i> |
| Долгушина Валентина Федоровна | — д.м.н., профессор, заведующая кафедрой акушерства и гинекологии
ЮУГМУ, т. (351) 7214632, <i>akush2@yandex.ru</i> |
| Завьялов Евгений Леонидович | — к. б. н., заведующий ЦКП "SPF-виварий", т. (383) 363-49-63*7209,
<i>zavjalov@bionet.nsc.ru</i> |
| Клиньшова Ксения Александровна | — кх.н., старший преподаватель кафедры аналитической химии |
| Косых Арина Владимировна | — научный сотрудник ИПМ ФГБУ "НПО "Тайфун",
т. (484) 3971667, <i>ivk@rpatyphoon.ru</i> |
| Крышев Александр Иванович | — д.б.н., зав. лабораторией ИПМ ФГБУ "НПО "Тайфун" |
| Крышев Иван Иванович | — д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник ИПМ ФГБУ
"НПО "Тайфун" |
-

Мокров Кирилл Юрьевич	–	начальник группы ЦЗЛ, т. (35130) 37154, <i>cpl@po-mayak.ru</i>
Мокров Юрий Геннадьевич	–	д.т.н., советник генерального директора по науке и экологии, т. (35130) 33304, <i>mokrov@po-mayak.ru</i>
Мясоедов Борис Федорович	–	д.х.н., главный научный сотрудник, академик РАН, т. (499) 1376891, <i>bfmyas@mail.ru</i>
Назмутдинов Марсель Дамирович	–	магистрант I курса химического факультета
Нипрук Оксана Валентиновна	–	д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, т. (8312) 4623231, <i>nipruk@yandex.ru</i>
Обвинцева Надежда Александровна	–	научный сотрудник экспериментального отдела, т. (351) 2327924, <i>n_obvintseva@mail.ru</i>
Осовец Сергей Васильевич	–	к.т.н., ведущий научный сотрудник, т. (35130) 29330, <i>osovets1@yandex.ru, clinic@subi.su</i>
Пряхин Евгений Александрович	–	д.б.н., профессор, зав. экспериментальным отделом, т. (351) 2327925, <i>pryakhin@urcrm.ru</i>
Рыбкина Валентина Львовна	–	д.мед.н., заведующая лабораторией, <i>clinic@subi.su</i>
Семенов Максим Александрович	–	начальник ЦЗЛ, т. (35130) 37245, <i>cpl@po-mayak.ru</i>
Соколов Дмитрий Вячеславович	–	магистрант I курса химического факультета
Сотник Наталья Валерьевна	–	научный сотрудник ЮУрИБФ, начальник группы ЦЗЛ, т. (35130) 33350, <i>cpl@po-mayak.ru</i>
Стяжкина Елена Владимировна	–	к.б.н., старший научный сотрудник экспериментального отдела УНПЦ РМ, доцент кафедры радиационной биологии ЧелГУ, т. (351) 2327924, <i>yelena-st@mail.ru</i>
Тананаев Иван Гундарович	–	д.х.н., член-корреспондент РАН, директор Школы естественных наук ДВФУ, советник ген. директора ФГУП "ПО "Маяк", т. (35130) 33100, <i>geokhi@mail.ru</i>
Тряпицына Галина Александровна	–	д.б.н., ведущий научный сотрудник экспериментального отдела УНПЦ РМ, профессор кафедры радиационной биологии ЧелГУ, т. (351) 2327925, <i>tga28@mail.ru</i>
Федосеев Александр Михайлович	–	д.х.н., главный научный сотрудник, <i>fedosseev@ipc.rssi.ru</i>
Черноруков Николай Георгиевич	–	д.х.н., профессор кафедры химии твердого тела
Шабуров Сергей Юрьевич	–	начальник группы ЦЗЛ, т. (35130) 37167, <i>cpl@po-mayak.ru</i>

- Шапошникова Ирина Александровна – к.б.н., старший научный сотрудник экспериментального отдела,
т. (351) 2327924, *shaposhnikova@lenta.ru*
- Шерстобитов Алексей Васильевич – врач высшей категории, заместитель главного врача по акушерству,
заведующий родовым отделением ГБУЗ "ОПЦ", т. (351) 2252427,
arno1980@yandex.ru
- Шилов Владимир Петрович – д.х.н., главный научный сотрудник, т. (495) 3304170,
shilov.ipce@gmail.com

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
Федерального государственного унитарного предприятия
"ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ "МАЯК"
ВОПРОСЫ РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
№ 1 (101) 2021

Технический редактор И.Н. Моисеева

Переводчики: Н.П. Подольская, О.А. Константинова, Е.В. Лупеха

Корректоры: Н.П. Подольская, О.А. Константинова, Е.В. Лупеха

ПОДПИСКА – 2021

на январь - июнь по Объединенному каталогу "Пресса России".
На почте с апреля 2021 г. проводится подписная кампания на журнал
"Вопросы радиационной безопасности"
по Объединенному каталогу Пресса России
"ПОДПИСКА-2021, второе полугодие" по индексу **41010**.

Условия оформления подписки (аннотация, индекс, стоимость)
вы найдете в I томе каталога, на страницах, указанных
в Тематическом и Алфавитном указателях каталога.

ТРЕБУЙТЕ ОБЪЕДИНЕННЫЙ КАТАЛОГ НА ПОЧТЕ!

Учредитель: Федеральное государственное унитарное предприятие "Производственное объединение "Маяк"
Свидетельство о регистрации средства массовой информации ПИ № ФС77-21316 от 22 июня 2005 г. выдано Федеральной
службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.
Адрес издателя: Россия, 456780, Челябинская обл., г. Озёрск, ул. Ленина, 31
Адрес редакции: Россия, 456780, Челябинская обл., г. Озёрск, ул. Ермолаева, 18
Тел. (35130) 33081; e-mail: vrb@cpl.po-mayak.ru
Address: 18, Ermolayev st., Ozyorsk, 456780, Russia
Tel. (35130) 33081; e-mail: vrb@cpl.po-mayak.ru

Подписано в печать 31.03.2021

Тираж 80 экз.

Выход в свет 28.05.2021

Отпечатано в полиграфическом участке ФГУП "ПО "Маяк"