

7.3. Основные источники поступления техногенных радионуклидов плутония $^{238,239,240}\text{Pu}$ в воды Черного моря и особенности их миграции в постчернобыльский период*

Н.Н. Терещенко, В.Ю. Проскурнин

Введение

Черное море является крупнейшим меромиктическим водоемом в мире, что привело к устойчивому существованию в нем огромной сероводородной (восста-новительной) зоны, которая занимает глубинную толщу вод [Скопинцев, 1975]. На долю сероводородной зоны приходится около 87% объема водных масс моря

*Работа выполнена по теме государственного задания ФГБУН ИМБИ «Молекулярно-логические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем», № АААА-А18-118020890090-2.

[Иванов, Белокопытов, 2011], она практически лишена жизни, но играет очень важную роль в различных процессах, протекающих в экосистеме Черного моря, образуя восстановительную зону в толще вод [Молисмология..., 1992; Поликарпов и др., 2008a]. Наличие сероводородной зоны обуславливает специфику биогеохимических процессов в море, особенности миграции и перераспределения ядерных и неядерных загрязнений как внутри нее, так и между двумя зонами (окислительной – кислородсодержащей, и восстановительной). Верхний кислородсодержащий слой вод служит основной средой обитания черноморских оксифилов, обеспечивая жизнедеятельность планктона, нектона и бентоса в пространстве, ограниченном по глубине сероводородной восстановительной зоной. Поэтому научный и практический интерес вызывают исследования миграции и элиминации техногенных веществ из поверхностных черноморских вод, особенно из фотического слоя (как основного продуцирующего звена в экосистеме Черного моря) в глубинную толщу вод, а затем далее в донные отложения. Именно в этом компоненте экосистемы происходит их долговременное депонирование, и этот процесс служит одним из естественных путей выведения из круговорота вещества в экосистеме загрязнителей, в результате чего происходит самоочищение водной среды, восстановление её экологического качества.

В целом, данные о состоянии экосистемы Черного моря и механизмах формирования экологического качества ее водной среды необходимы для разработки биогеохимических критериев нормирования поступления ядерных и неядерных загрязнителей в акватории моря [Егоров, 2001; Поликарпов и др., 2008a; Егоров и др., 2013] с целью сохранения биологического разнообразия, осуществления рационального природопользования в рамках обеспечения устойчивого развития региона.

Поступление искусственных радиоактивных изотопов в природные экосистемы берет свое начало с середины XX века, когда антропогенные радионуклиды стали использоваться в военных и мирных целях на нашей планете. В современной радиоэкологической ситуации радионуклиды плутония входят в число основных дозообразующих альфа-излучающих техногенных радиоактивных изотопов [Пути миграции..., 1999; WOMARS, 2005]. Вследствие нормативного функционирования ядерных производств, энергетики, аварийных ситуаций и инцидентов эти радионуклиды поступают в водоемы, накапливаясь в их компонентах, включаются в биогеохимические циклы в экологических системах и могут достигать уровней, при которых оказывают негативное воздействие на живые организмы [Гудков и др., 2010; Трапезников, Трапезникова, 2006; Поликарпов и др., 2008a]. Альфа-излучающие радионуклиды плутония $^{239,240}\text{Pu}$ вызывают особый интерес по ряду причин. Эти радионуклиды обладают высокой радиотоксичностью, им свойственны длительные периоды полураспада, что превращает их в долговременный постоянно действующий хронический фактор. Количество их за счет радиоактивного распада практически не уменьшается на масштабе сотен лет и при новых ядерных инцидентах суммируется. Нароботка радионуклидов плутония в ядерном топливном

цикле постоянно продолжается, нерешенной остается проблема захоронения высокоактивных отходов, основным компонентом которых они являются. Среди альфа-излучающих радиоизотопов плутония наибольшее промышленное и радиологическое значение имеет ^{239}Pu , ему сопутствуют $^{238,240}\text{Pu}$ [Трансурановые элементы..., 1985; Плутоний, 2003; WOMARS, 2005]. Плутоний состоит только из радиоактивных изотопов, которые присутствовали в природе в земной коре на ранних стадиях развития планеты, но из-за относительно коротких периодов полураспада (по сравнению с возрастом Земли) они распались и к началу XX века в природных экосистемах отсутствовали. Только следовые количества ^{239}Pu встречались в урановых рудах, при этом отношение количества атомов плутония к урану составляет от $\sim 2,4 \cdot 10^{-12}$ до $\sim 44 \cdot 10^{-12}$. Экспериментально обнаружен ^{244}Pu в природных минералах – фторкарбонатах, но его количество еще ниже и на порядки меньше, чем ^{239}Pu . Теоретически должны встречаться в земной коре $^{238,240}\text{Pu}$, но на практике они не были обнаружены [Плутоний, 2003]. Поэтому в настоящее время радиоизотопы плутония, измеряемые в компонентах экосистем, относятся к искусственным антропогенным радионуклидам, так как они являются продуктом ядерных технологий и на текущем этапе все источники поступления плутония в природные экосистемы носят техногенный характер. Существуют два вида основных техногенных источника поступления плутония в моря и океаны. I вид – *действующие источники*: глобальные выпадения после испытания ядерного оружия в открытых средах, нормативные сбросы предприятий ядерной энергетики и радиохимических заводов, аварии на ядерных предприятиях, потеря, разрушение ядерных установок (космические аппараты, подводные лодки, атомные бомбы и другие устройства, содержащие радионуклиды плутония), мирные ядерные взрывы – из них плутоний в рассеянном или относительно концентрированном виде поступает в объекты окружающей среды. II вид – *потенциальные источники*: объекты хранения отработанного ядерного топлива, хранения ядерных боеприпасов, захоронения (дампинг) радиоактивных отходов, разного назначения приборы и установки с закрытыми источниками ионизирующей радиации, содержащие радионуклиды плутония, которые в настоящее время находятся в изолированном состоянии от окружающей среды, но при утрате целостности «упаковки» могут перейти в разряд действующих источников.

Черное море – это средиземное, или внутреннее море, в водосборном бассейне которого расположены многочисленные промышленно развитые государства, использующие ядерные технологии. На современном этапе в Российской Федерации эксплуатируется 10 атомных электростанций. На территории водосборного бассейна Черного моря находятся также 4 АЭС, функционирующие в Украине, на прилегающих территориях стран Европейского Союза функционирует 146 АЭС, 1 АЭС – в Армении. Турция планирует строительство своей первой АЭС [АЭС мира, 2018]. Кроме энергетики радионуклиды плутония находят свое применение в космических технологиях, приборостроении, медицине и других областях, а ^{239}Pu – один из основных компонентов боезарядов ядерного оружия, используется и нарабатывается

при эксплуатации АЭС. Крупные выбросы радиоактивных веществ в атмосферу сопровождаются трансграничными и трансконтинентальными переносами с последующим выпадением радионуклидов на поверхность в разных регионах. Водные экосистемы с большой площадью водного зеркала и большой площадью водосборного бассейна наиболее подвержены первичному и вторичному загрязнению. Для Черного моря величина удельного водосбора в среднем по морю равна 4,2, а для мелководной северо-западной части – 22,9, что указывает на весомую роль водосборного бассейна в формировании водного режима моря и химизм его вод [Иванов, Белокопытов, 2011]. Очевидно, что море подвержено существенному антропогенному влиянию и знание закономерностей биогеохимического поведения и радиоэкологических характеристик перераспределения плутония как техногенного радиоактивного вещества, поступившего в море, представляет значительный интерес. Наличие сероводородной зоны в глубинах моря и в результате смена с глубиной окислительных свойств воды на восстановительные обуславливает целый ряд особенностей поведения плутония в море, связанных как со спецификой свойств водной среды, так и с определенными физико-химическими свойствами самого плутония. Этот химический поливалентный элемент в водных экосистемах может существовать в 4 степенях окисления и в зависимости от его степени окисления изменяется степень его сродства к частицам, что очень важно при процессах миграции и перераспределения радионуклидов плутония, поступивших в черноморские воды [Sanchez et al., 1991; Плутоний, 2003; Tereshchenko, 2017].

Целью нашей работы был анализ источников поступления радионуклидов плутония в Черное море, изучение трендов пространственного и временного распределения концентрационной активности альфа-радионуклидов плутония в водах прибрежных и открытых районов водоема, а также выявление особенностей миграции и перераспределения этих радионуклидов из поверхностных водных масс, количественных параметров этих процессов в постчернобыльский период с опорой на собственные исследования и литературные данные.

Для определения концентрационной активности радионуклидов плутония были использованы общепринятые методы радиохимического выделения плутония с последующим измерением активности радионуклидов плутония на альфа-спектрометре с полупроводниковыми кремниевыми детекторами фирмы ORTEC и стандартной статистической обработкой, а также метод радиотрассеров. Подробно методика описана в предыдущих публикациях [Поликарпов и др., 2008а; Tereshchenko et al., 2014].

Источники поступления плутония в Черное море

Основным источником поступления техногенных радионуклидов в сероводородную (анаэробную) толщу черноморских вод служит расположенная над ними

зона кислородосодержащих (аэробных) вод. Поток этого поступления зависит, прежде всего, от интенсивности загрязнения окислительных вод. Одним из основных путей поступления радионуклидов в аэробную зону моря служил воздушный путь, посредством атмосферного переноса и атмосферных осадков, поступающих на поверхность моря [Пути миграции..., 1999; Поликарпов и др., 2008а]. При этом расстояние до источника выхода радиоактивного загрязнения может изменяться в огромных масштабах, вплоть до планетарных. Плотностным характеристикам пространственного распределения радиоактивных выпадений, как правило, свойственна пятнистость. Так в июне 1986 г. после аварии на ЧАЭС концентрационная активность плутония $^{239,240}\text{Pu}$ в поверхностной воде отличалась в 3 раза, варьируя от 7 до 22 мБк·м⁻³ [Artificial..., 1993].

Большое значение имеет и водный путь радиоактивного загрязнения, которое может поступать с разными видами вод (речные, сточные, поверхностные) включая воды других морей, поступающих через проливы. Пространственные масштабы водной миграции радионуклидов определяются, прежде всего, областью водосборного бассейна моря, а также водосборными бассейнами сопряженных морей [Терещенко, 2017б]. Потоки радиоактивного загрязнения, поступающего с водными массами, изначально приурочены к устьевым зонам рек и в местах поступления, в зависимости от длительности и интенсивности процесса поступления, могут формировать зоны с повышенными уровнями радиоактивного загрязнения в определенных временных и пространственных масштабах [Polikarpov et al., 1990; Tereshchenko et al., 2014].

Для Черного моря выделяют 2 главных антропогенных источника поступления плутония: 1) глобальные выпадения после ядерных испытаний (максимальные выпадения в 1962 г.) и 2) авария на ЧАЭС (максимальные выпадения в 1986 г.). В период испытаний ядерного оружия с 1945 по 1976 гг. в атмосферу поступило около 13 ТБк ^{239}Pu , 360 ТБк ^{240}Pu , 0,13 ТБк ^{241}Pu . На поверхность земли с глобальными выпадениями осело около 12 ПБк $^{239,240}\text{Pu}$ и 0,3 ПБк ^{238}Pu [Трансурановые элементы..., 1985]. К началу XXI века количество радионуклидов плутония, поступивших в Мировой океан от глобальных выпадений, составляло следующие величины: ^{239}Pu – 4,0 ПБк, ^{240}Pu – 2,6 ПБк, ^{241}Pu – 13,7 ПБк, а с учетом локальных источников поступления – 8,6 ПБк $^{239,240}\text{Pu}$ [WOMARS..., 2005]. При этом самая высокая плотность глобальных выпадений была характерна для 40-х–50-х широт в северном полушарии, т.е. в зоне расположения Черного моря. В дочернобыльский период суммарная плотность выпадений плутония на поверхность Черного моря была оценена в 81,4 Бк·м⁻² для $^{239,240}\text{Pu}$ и 2,96 Бк·м⁻² для ^{238}Pu по данным [Hardy et al., 1973; Трансурановые элементы..., 1985]. Общий запас радионуклидов плутония глобальных выпадений в Черном море до аварии на ЧАЭС составлял около 35 ТБк для $^{239,240}\text{Pu}$ и 1,3 ТБк для ^{238}Pu .

После аварии на ЧАЭС в 1986 г. Черное море подверглось новой волне загрязнения радиоактивными нуклидами чернобыльского происхождения, в числе которых

и радиоизотопы плутония. Активность радионуклидов плутония в аварийном выбросе составляла 30,6 ТБк ^{238}Pu , 25,9 ТБк ^{239}Pu , 37,0 ТБк ^{240}Pu [Summary Report..., 1986; Чернобыль..., 1990]. Плутоний чернобыльского происхождения поступал в Черное море традиционно двумя миграционными путями. В ранний период после аварии – за счет воздушного переноса и выпадения на поверхность водоема летучих продуктов и аэрозолей. Пятнистость чернобыльских выпадений определялась историей самого выброса и гидрометеорологическими условиями. Уже в первую декаду после аварии радиоактивные выпадения достигли акватории Черного моря, которая попала в зону усиленных радиоактивных выпадений, так называемую зону «южного следа» [Artificial..., 1993; Пути миграции..., 1999]. Зоны выпадений с плотностью до 100 Бк·м⁻² достигли части Крымского п-ова: юго-восточного побережья и части юго-западного и других участков прибрежных районов в северо-западном и северо-восточном регионе побережья Черного моря. Это указывает на верхнюю границу величин поступления изотопов плутония с атмосферными радиоактивными выпадениями на акваторию моря в ранние сроки после аварии на ЧАЭС [Artificial..., 1993]. К 1988 г. запас $^{239,240}\text{Pu}$ в столбе воды в глубоководной зоне Черного моря был оценен в 9,0 Бк·м⁻² [Sanchez et al., 1991], что составило 10% от величины глобальных выпадений.

В более поздние сроки после аварии на ЧАЭС воздушный перенос утратил ведущее значение, так как были приняты различные меры по восстановлению контроля над радиационным объектом, где произошла авария. В дальнейшем основным путем поступления плутония был водный путь миграции как первичного радиоактивного загрязнения, так и вторичного, поступавшего в водные экосистемы с эрозией, осадками, ливневыми и паводковыми водами с загрязненных территорий водосборного бассейна Черного моря. Главными водными путями поступления $^{239,240}\text{Pu}$ в море были стоки больших рек (Дунай, Днепр, Буг, Днестр и техногенный водоток – Северо-Крымский канал – СКК, годовой расход воды в котором составлял около 9,5 км³) [Поликарпов и др., 2008а]. Интенсивность и временные масштабы переноса радионуклидов плутония в море во многом определялись тем, что плутоний в пресных водах на 96–99% связан со взвесью и вместе с взвешенным веществом быстро осел в донные осадки [Чернобыльская катастрофа, 1995; Тишков и др., 2009], что способствовало в последующие периоды после аварии резкому сокращению поступления радиоизотопов плутония с речными водами, особенно вниз по Днепровскому каскаду водохранилищ в Черное море. Эти процессы привели к депонированию плутония в донные отложения водоемов каскада и снизили аварийное поступление радионуклида в черноморские экосистемы. Об этом свидетельствуют данные по изменению во времени и с расстоянием от ЧАЭС концентрационной активности плутония в поверхностной воде различных водных экосистем, представленные на рис. 7.3.1 [Polikarpov et al., 1990; Поликарпов и др., 2008а; Тишков и др., 2009; Техногенные радионуклиды..., 2010; Tereshchenko et al., 2014].

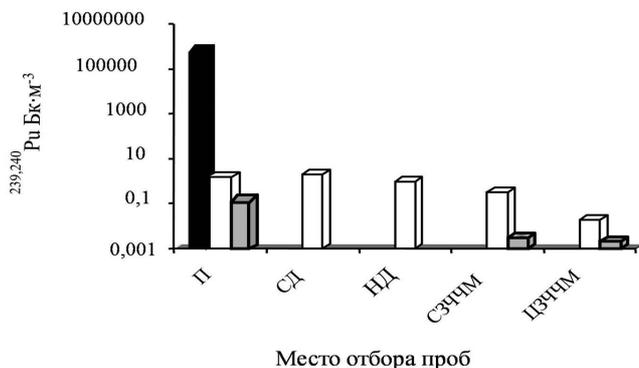


Рис. 7.3.1. Изменение концентрационной активности $^{239,240}\text{Pu}$ в поверхностной воде в зависимости от расстояния от ЧАЭС в мае 1986 г. (столбцы черного цвета) в 1989–1991 гг. (столбцы белого цвета) и в 1998–2000 гг. (столбцы серого цвета), где П – река Припять, СД – среднее течение Днепра, НД – нижнее течение Днепра, СЗЧЧМ – северо-западная часть Черного моря, ЦЗЧЧМ – центр западной части Черного моря.

Если в первые недели после аварии в устье Припяти в поверхностных водах концентрации плутония в мае 1986 г. составляли $3,7 \text{ МБк}\cdot\text{м}^{-3}$ [Техногенные радионуклиды..., 2010], то в более поздние сроки – $5,1$ и $1,4 \text{ Бк}\cdot\text{м}^{-3}$, соответственно (см. рис. 7.3.1), а в днепровских водах на уровне Киева – $0,2 \text{ Бк}\cdot\text{м}^{-3}$ [Тишков и др., 2009].

Такое резкое снижение уровня плутония нельзя было объяснить только эффектом разбавления, как уже отмечалось выше, ведущую роль здесь играли процессы, связанные с высокой сорбционной активностью плутония в отношении взвешенного вещества, что обеспечивало его быстрое депонирование в донные отложения. В последующие периоды продолжалось поступление плутония с водными массами в Черное море, но концентрационные активности $^{239,240}\text{Pu}$ снизились на несколько порядков. Так, в нижнем Днепре (у Херсона) в 1990 г. концентрация плутония в воде равнялась $0,2\text{--}0,9 \text{ Бк}\cdot\text{м}^{-3}$ [Polikarpov et al., 1990] и годовой вынос плутония в Черное море с днепровскими водами в этот год можно оценить в $7,4 \text{ ГБк}$. В целом же за период наиболее интенсивного поступления плутония с водами Днепра с мая 1986 по 1988 гг. включительно, учитывая изменение концентрационной активности $^{239,240}\text{Pu}$ в днепровской воде и годового стока реки Днепр [Поликарпов и др., 2008а], поступление $^{239,240}\text{Pu}$ в Черное море можно оценить в 350 ГБк . Это составляет $0,9\%$ от оценки запасов $^{239,240}\text{Pu}$ в постчернобыльский период в Черном море. В 1990 г. поступление $^{239,240}\text{Pu}$ составляло 5% от их потока в 1986 г. Снижение концентрации плутония в водах реки Припять происходило и в дальнейшем. С 1995 по 2000 гг. наблюдались низкие концентрации плутония, составлявшие $0,1\text{--}1 \text{ Бк}\cdot\text{м}^{-3}$ $^{238,239,240}\text{Pu}$ [Техногенные радионуклиды..., 2010]. Сле-

довательно, концентрационная активность плутония в воде реки уменьшилась на пять-шесть порядков по сравнению с маем 1986 г., что резко ограничило поступление радионуклидов плутония с речными водами в Черное море.

Уровни $^{239,240}\text{Pu}$ в поверхностной воде Черного моря в период после аварии на ЧАЭС

Результаты определения уровней $^{239,240}\text{Pu}$ в поверхностной воде Черного моря в разные периоды после аварии на ЧАЭС представлены на рис. 7.3.2 [Поликарпов и др., 2008а, Polikarpov et al., 1990; Buessler, Livingston, 1996; Marine..., 2004; WOMARS, 2005; Терещенко и др., 2011; Tereshchenko et al., 2014, 2017; Tereshchenko, 2017].

В ранний период после аварии на ЧАЭС в мае–июне 1986 г. на этапе воздушного поступления радиоактивных нуклидов плутония плотность их выпадений

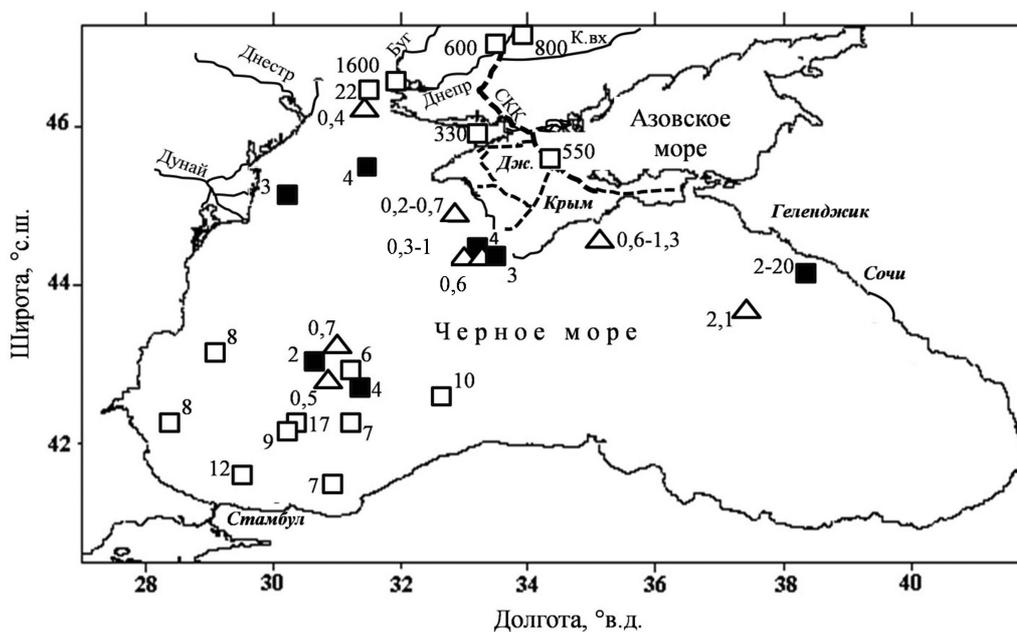


Рис. 7.3.2. Концентрационная активность $^{239+240}\text{Pu}$ ($\text{мБк}\cdot\text{м}^{-3}$) в поверхностной воде Черного моря и Каховского водохранилища (К.вх.), нижнего течения р. Днепр, Днепро-Бугского лимана и в Северо-Крымском канале (СКК) у Джанкоя (Дж.) в разные периоды после аварии на ЧАЭС, где белыми квадратами обозначены данные 1986–1990 гг., черными квадратами – 1997–2000 гг. и белыми треугольниками – 2010–2014 гг., пунктирными линиями – схема основных веток СКК, в который в 1986–2014 гг. поступала вода из Каховского водохранилища.

варьировала, изменяясь в несколько раз. В западной части Черного моря величины $^{239,240}\text{Pu}$ варьировали от 7 до 22 мБк·м⁻³, измеренные в 90-е годы уровни концентраций радионуклидов плутония в восточной части моря не превышали этих значений (см. рис. 7.3.2). Поступление $^{239,240}\text{Pu}$ происходило за счет переноса с водными массами, в основном с речным стоком, поэтому в устьевых зонах Днепра и Буга, а также Дуная и в районе сброса вод из оросительной системы СКК наблюдали поля повышенных концентраций плутония, приуроченных к районам поступления загрязненных вод. В первые годы после аварии в мелководной северо-западной части Черного моря в Каркинитском заливе, в акваторию которого поступали сбросные воды СКК, концентрационные активности $^{239,240}\text{Pu}$ составляли в среднем около 300 мБк·м⁻³, а в Днепровско-Бугском лимане – до 1600 мБк·м⁻³ [Polikarpov et al., 1990]. Натурные измерения радионуклидов плутония в устьевой зоне Дуная в 1986 г. не проводили, поэтому уровень концентрационной активности $^{239,240}\text{Pu}$ можно оценить только по уровню их концентрационных активностей в донных отложениях в этот период.

Согласно результатам исследования вертикального распределения $^{239,240}\text{Pu}$ в черноморских донных осадках у устья Дуная, их концентрационная активность не превышала 0,6 Бк·л⁻¹ [Gulin et al., 2002]. Так как для относительно крупнозернистых осадков на взморье Дуная коэффициенты накопления $^{239,240}\text{Pu}$ донными отложениями составили $6 \cdot 10^4$ [Tereshchenko et al., 2018], то в начальный период после аварии на ЧАЭС концентрационная активность $^{239,240}\text{Pu}$ в воде была представлена величинами порядка $n \cdot 10^4$ мБк·м⁻³. С использованием изменений концентрационной активности в датированном вертикальном профиле уровней $^{239,240}\text{Pu}$ в донных отложениях и реконструкций среднегодовых уровней радионуклидов плутония в воде в соответствующие годы, и стока Дуная в эти периоды была получена расчетная величина поступления радионуклидов плутония в Черное море с водами Дуная в 1986–1988 гг., она равна порядка 10 ГБк. Для оценки поступления $^{239,240}\text{Pu}$ в последующие годы использовали измеренные концентрационные активности $^{239,240}\text{Pu}$ в морской воде на взморье Дуная, в целом за период 1986–2013 гг. поступление с водами Дуная не превысило 37 ГБк $^{239,240}\text{Pu}$ что составляло менее 0,1% от запасов плутония в толще морских вод в постчернобыльский период. Следовательно, в целом в постчернобыльский период с водами Дуная и Днепра в море поступило не больше 1% техногенного плутония, а основной вклад был связан с атмосферным путем переноса радиоактивных чернобыльских выпадений в мае–июне 1986 г.

К моменту аварии на ЧАЭС в Черном море присутствовали радионуклиды плутония глобальных выпадений. Определение происхождения техногенных радионуклидов производят по индивидуальным изотопным соотношениям, которые характерны для каждого источника радиоактивного загрязнения [Трансурановые элементы..., 1985; Aarkrog, 1988; Поликарпов и др., 2008а]. В отличие от отношения активностей $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$, равного 0,036 в глобальных выпадениях, в чернобыльских выпадениях оно составляло величину 0,4–0,5. Это отношение активностей изотопов и служило маркером поступления и миграции аварийных

чернобыльских радионуклидов, а также позволяло оценивать их долю в общем загрязнении моря плутонием. Из данных, приведенных в табл. 7.3.1, по отношению $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ можно судить о доле чернобыльских радионуклидов в общем их содержании в морской поверхностной воде и об уменьшении во времени вклада чернобыльских радионуклидов в их суммарное содержание.

В 1986–1987 гг. чернобыльский плутоний составлял основную массу в общем содержании плутония в поверхностных водах в Днепровско-Бугском лимане, Каркинитском заливе и прилегающей части северо-западного района Черного моря. В центральной и южной части моря его доля была ниже и не превышала половины от общего количества плутония в поверхностных водах. В результате поступления радиоактивного загрязнения после аварии на ЧАЭС в воде центральной части моря в 1986 г. были сформированы уровни концентрационной активности $^{239,240}\text{Pu}$ чернобыльского происхождения, которые в среднем составляли $13 \text{ МБк}\cdot\text{м}^{-3}$, при этом концентрация ^{238}Pu была равна 25–45% от концентрации $^{239,240}\text{Pu}$.

После 2000 г. концентрационная активность ^{238}Pu в поверхностных черноморских водах была ниже предела детектирования, что указывает на отсутствие значимого поступления плутония чернобыльского происхождения в Черное море в настоящий период. Очевидно, что низкие уровни $^{239,240}\text{Pu}$ поддерживаются в воде за счет незначительного поступления рассеянного плутония, оставшегося в объектах водосборного бассейна после глобальных выпадений, и плутония чернобыльского происхождения.

Как было отмечено ранее, расчет запаса альфа-радионуклидов плутония после поступления основного количества плутония чернобыльского происхождения в

Таблица 7.3.1

Концентрационная активность альфа-радионуклидов плутония и их отношение в поверхностной воде Черного моря после аварии на Чернобыльской АЭС [Polikarpov et al; 1990; Buessler, Livingston, 1996; Marine..., 2004; WOMARS, 2005; Терещенко и др., 2011; Поликарпов, 2008а; Tereshchenko et al., 2018]

Район отбора проб в Черном море	Периоды отбора проб, год	Средняя концентрационная активность радионуклидов плутония, $\text{МБк}\cdot\text{м}^{-3}\pm\sigma$		$\frac{^{238}\text{Pu}}{^{239, 240}\text{Pu}}$
		^{238}Pu	$^{239,240}\text{Pu}$	
Днепровско-Бугский лиман	1986-1987	720 ± 80	1600 ± 108	$0,45\pm 0,05$
Каркинитский залив	1986-1987	122 ± 10	300 ± 70	$0,4\pm 0,09$
Центральная и южная часть	1986-988	$3,3\pm 0,60$	$13\pm 2,00$	$0,25\pm 0,05$
Центр западной части	1998	$0,6\pm 0,20$	$4,0\pm 0,30$	$0,15\pm 0,05$
Центр западной части	2002	н.п.д.*	$1,7\pm 0,30$	–
У побережья Крыма	2012	н.п.д.	$0,29\pm 0,08$	–
Днепровско-Бугский лиман	2013	н.п.д.	$0,41\pm 0,18$	–
Центр западной части	2013	н.п.д.	$0,48\pm 0,14$	–

* н.п.д. – ниже предела детектирования.

столбе воды Черного моря над глубинами порядка 1900 м показал, что в 1988 г. он был равен $9 \text{ Бк}\cdot\text{м}^{-2}$ [Sanchez et al., 1991]. Вертикальная миграция плутония из поверхностных вод в морских экосистемах не превышает нескольких сотен метров в год, а с учетом особенностей миграции плутония в Черном море запас радионуклидов в столбе воды 1900 м отжал поступление чернобыльского плутония в море после аварии на ЧАЭС. Общее содержание в море составило порядка $3,8 \text{ ТБк } ^{239,240}\text{Pu}$, и эта величина соответствует десятой доле от активности радионуклидов плутония глобальных выпадений в этих широтах ($40\text{--}50^\circ \text{ с.ш.}$). В целом, с учетом оценки запасов плутония в столбе воды в глубоководной части моря после глобальных и чернобыльских выпадений и его поступления с речным стоком, а также отношения чернобыльского и глобального плутония в черноморских водах, величина общего запаса плутония в Черном море (глобального и чернобыльского происхождения) составляла около 38 ТБк для $^{239,240}\text{Pu}$ и $1,35 \text{ ТБк}$ для ^{238}Pu . К 2013 г. по натурным данным была проведена оценка перераспределения $^{239,240}\text{Pu}$ между компонентами экосистемы Черного моря (рис. 7.3.3). Основным депо плутония в экосистеме служат донные осадки.

Такое распределение радионуклидов между основными компонентами водной экосистемы, когда доля радионуклида в донных отложениях $\gg 50\%$ от их запасов в водоеме, позволяет охарактеризовать биогеохимический тип поведения плутония в Черном море как педотропный.

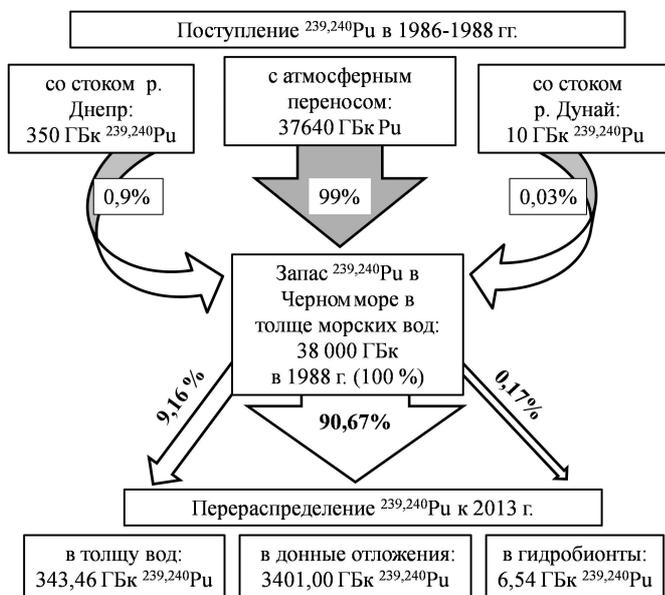


Рис. 7.3.3. Перераспределение $^{239,240}\text{Pu}$ после аварии на ЧАЭС в основных компонентах экосистемы Черного моря к 2013 г. и роль основных путей поступления $^{239,240}\text{Pu}$ в формировании его запасов в Черном море.

Тренды уменьшения уровней $^{239,240}\text{Pu}$ в поверхностных водах в постчернобыльский период

Рассмотрение тренда изменения концентрационной активности $^{239,240}\text{Pu}$ в поверхностных черноморских водах в глубоководной зоне в период с 1986 по 2014 г. показало, что с величиной достоверности аппроксимации $R^2 = 0,97$ он характеризуется экспоненциальной зависимостью и полученная аппроксимационная кривая (рис. 7.3.4) описывается уравнением вида:

$$A_k(^{239+240}\text{Pu}) = 10,87e^{-0,11\Delta T},$$

где $A_k(^{239+240}\text{Pu})$ – концентрационная активность $^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностной воде Черного моря, $\text{мБк}\cdot\text{м}^{-3}$; ΔT – период времени, прошедший с момента аварии в 1986 г. на ЧАЭС, год.

Анализ уравнения, описывающего уменьшение концентрационной активности $^{239+240}\text{Pu}$ во времени в поверхностной воде, позволил оценить скорость элиминации $^{239+240}\text{Pu}$ из поверхностных черноморских вод. Получено, что время уменьшения концентрационной активности $^{239+240}\text{Pu}$ в два раза в поверхностных водах глубоководного бассейна Черного моря (так называемый эффективный период полууменьшения $T_{1/2\text{эф}}(\text{Pu})$) составило $6,3\pm 2$ г. Следовательно, для радионуклидов плутония $^{239+240}\text{Pu}$ $T_{1/2\text{эф}}(\text{Pu})$ в Черном море меньше в 2 раза, чем в Средиземном, где $T_{1/2\text{эф}}(\text{Pu}) = 13\pm 2$ г. [WOMARS, 2005]. Это различие в $T_{1/2\text{эф}}(\text{Pu})$ может быть объяснено нали-

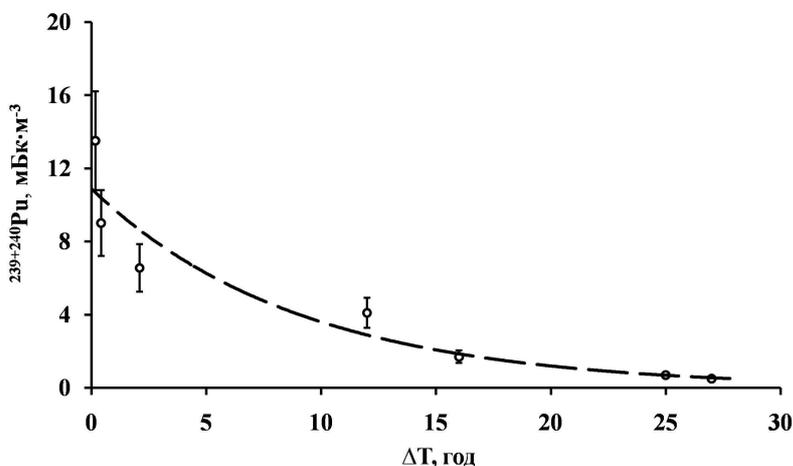


Рис. 7.3.4. Многолетний тренд изменения уровней $^{239+240}\text{Pu}$, $\text{мБк}\cdot\text{м}^{-3}$ в поверхностных черноморских водах в глубоководной зоне в открытой части Черного моря, где пунктирная линия – аппроксимационная кривая, а точки – результаты натурных наблюдений, ΔT , год – время после аварии на ЧАЭС (1986 г.) до даты отбора проб.

чием разных свойств и условий вод морей. Черное море имеет преимущественно мезотрофные воды и восстановительные условия в глубинной толще вод. Средиземное море в целом – олиготрофный водоем с кислородосодержащей окислительной глубинной толщей. В водах с более низкой продуктивностью образуется меньшее количество биогенной взвеси. Кроме того, в окислительных водах прочность связи плутония с частицами взвеси менее прочная, что в итоге приводит к уменьшению потока плутония в донные отложения в результате его ремобилизации в водные массы и меньшего количества автохтонного биогенного взвешенного вещества. Поэтому в Черном море способность поверхностных вод к самоочищению выше, чем в Средиземном море. По натурным наблюдениям с 1986 г. по 2002 г. в Черном море уровень плутония в поверхностной воде уменьшился с 7,0–17,0 до 1,7 мБк·м⁻³, тогда как в Средиземном – с 17,0–22,0 до 8,9 мБк·м⁻³.

Альфа-радионуклиды плутония ²³⁹Pu и ²⁴⁰Pu характеризуются длительными периодами полураспада: 24 110 и 6563 г., соответственно. Поэтому на уменьшение их концентрации в объектах окружающей среды на временном масштабе в десятки лет не сказывается процесс радиоактивного распада, как это происходит с техногенными радионуклидами ¹³⁷Cs или ⁹⁰Sr, периоды полураспада которых составляют около трех десятилетий. Поэтому элиминация плутония из воды может объясняться другими свойствами самого плутония или особыми условиями и биогеохимическими процессами, характерными именно для Черного моря. Так как было установлено, что основным потоком элиминации плутония из водных масс служит поток биогеохимической седиментации [Терещенко, 2017а], то ведущую роль в этом процессе играет количество взвешенного вещества в водах моря. Это, прежде всего, мезотрофный статус вод, который поддерживается обильным речным стоком, богатым биогенами, апвеллингом биогенов из глубинной толщи вод. Кроме влияния повышенной продуктивности вод количество взвешенного вещества увеличивается за счет привнесенной аллохтонной взвеси. Так, с речным стоком основных речных водотоков Дуная, Днепра и Чорох в Черное море поступает около 78 млн. т твердого стока [Gulin et al., 2003]. Более быстрая элиминация плутония из черноморских вод происходит благодаря свойствам Pu, его способности прочно связываться с частицами взвеси и отсутствием ремобилизации плутония в водную среду в сероводородной зоне (которая составляет 87% от общего объема вод [Иванов, Белокопытов, 2011]), где окислительные условия изменяются на восстановительные и прочность связывания плутония с частицами возрастает. Существенным фактором, способствующим ускорению вертикальной миграции плутония, служат также так называемые барьерные зоны в Черном море [Митропольский и др., 1982; Иванов, Белокопытов, 2011]. Это – зоны смешения речных и морских вод на шельфе и зона смены окислительных условий вод на восстановительные. Общим для этих слоев вод является то, что в результате смены условий среды, в частности – солёности и окислительно-восстановительного потенциала, происходит переход растворенного марганца и железа во взвешенную форму [Ми-

тропольский и др., 1982]. Это подтверждают данные по вертикальному распределению плутония в черноморских водах, согласно которым наблюдали максимум плутония на глубинах, где уже измерялся сероводород как показатель формирования восстановительных условий в воде [Sanchez et al., 1991]. Поскольку железо и марганец служат соосаждителями для плутония, то в барьерных зонах, вероятно, происходит соосаждение плутония с этими элементами – переход плутония из растворенной во взвешенную форму и увеличение количества плутония в этих слоях вод. Кроме того, как уже было отмечено, попадая в сероводородную толщу вод, в восстановительную среду, плутоний переходит в восстановленную форму (с Pu V, VI в Pu III, IV), которая более прочно связывается с частицами взвеси и, не высвобождаясь в водную среду, плутоний значительно быстрее седиментирует с взвесью в донные отложения, поэтому плутоний относится к элементам-«дайверам» [Bueseler, Livingston, 1996], элементам, которые относительно быстро перераспределяются в донные отложения, формируя там основные запасы элемента в экосистеме и усиливая самоочищение вод от радионуклидов плутония (рис. 7.3.5).

Интегрированно все эти процессы, наряду с мезотрофным статусом поверхностных вод, который обеспечивает образование большего количества автохтонной биогенной взвеси, выражаются в уменьшении времени пребывания плутония в поверхностных черноморских водах, количественно характеризуемого эффективным периодом полууменьшения радионуклида в поверхностном слое вод, который, как показал анализ полученных данных, примерно в 2 раза короче, чем в Средиземном море. И как результат – отличия биогеохимического поведения плутония в особых условиях Черного моря – радионуклиды плутония в нем преимущественно перераспределились в донные отложения (около 90%), а в Средиземном море до 95% плутония пребывает в толще вод [Терещенко, Поликарпов, 2007; Tereshchenko et al., 2018].

В целом уменьшение концентрационной активности радиоизотопов плутония $^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностных водах Черного моря до $0,4\text{--}1,0\text{ мБк}\cdot\text{м}^{-3}$ в 2010–2014 гг. привело к формированию низких уровней загрязнения этих вод плутонием и достижению фоновых уровней $^{239+240}\text{Pu}$ в океанических водах, так как концентрационные активности $^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностных водах в наименее загрязненных акваториях Мирового океана составляли к 2000 г. $1\text{ мБк}\cdot\text{м}^{-3}$ (Южный океан) [WOMARS, 2005].

При детальном рассмотрении тренда изменения концентрационной активности $^{239+240}\text{Pu}$ за весь постчернобыльский период становится очевидно, что в первые годы после аварии на ЧАЭС уменьшение концентрации плутония происходило значительно быстрее, чем в последующие годы (см. рис. 7.3.4). С 1986 по 1988 гг. концентрация уменьшилась более чем в 2 раза. Аналогичный анализ (как представлено на рис. 7.3.5.) временного тренда изменения $^{239+240}\text{Pu}$ показал, что $T_{1/2\text{эф}}(\text{Pu})$ составлял в эти годы $2,3\pm 0,5$ г. В последующий период (1988–2014 гг.) $T_{1/2\text{эф}}(\text{Pu})$ был равен $6,9\pm 2$ г.



Рис. 7.3.5. Схема влияния условия водной среды и физико-химических свойств Pu на скорость его седиментационного депонирования в донные отложения Черного моря и скорость самоочищения водных масс.

Таким образом, в первые годы после аварии в открытом море были условия, способствующие быстрому выходу плутония из поверхностного фотосинтетического слоя вод. Это может быть связано с заполнением пула плутония в толще вод, а также изменением соотношения форм плутония в поверхностных водах, в частности, соотношения взвешенной и растворенной формы плутония в потоке поступления и в водной среде.

Резидентное время пребывания $^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностных черноморских водах

Как было отмечено выше, в первые годы после аварии период полууменьшения радионуклидов плутония из поверхностных вод был коротким (2,3 года), после краткосрочного (залпового) поступления плутония черноморского про-

исхождения. В дальнейшем этот процесс происходил более медленно (см. рис. 7.3.4). Наряду с указанными свойствами вод и физико-химическими свойствами самого плутония на величину параметров миграции плутония оказывает значительное влияние радиоэкологическая закономерность, характерная для Кн радионуклидов при низких массовых концентрациях их в водной среде. Как известно, при концентрации элемента ниже $n \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ Кн радионуклидов остаются постоянными [Поликарпов, 1964]. Поэтому при уменьшении концентрационной активности $^{239+240}\text{Pu}$ в воде при $\text{Кн} = \text{const}$ концентрационная активность $^{239+240}\text{Pu}$ в компонентах экосистемы, которая формируется в результате накопления радионуклида из воды, также уменьшается. В связи с тем, что основным потоком элиминации плутония из воды в донные отложения служит седиментационный биогеохимический поток плутония в донные отложения, уменьшение в компонентах $^{239+240}\text{Pu}$, формирующих этот поток, приводит к уменьшению элиминации плутония из воды. При поступлении $^{239+240}\text{Pu}$ в воду вслед за увеличением концентрационной активности радионуклидов в воде происходит увеличение их во взвеси и поток выноса $^{239+240}\text{Pu}$ увеличивается при прочих равных условиях. Суммарная взвесь, а также планктон, который вносит преобладающий вклад в состав биотической части взвеси, имеют очень высокие Кн $^{239+240}\text{Pu}$ – $n \cdot 10^6$ и $n \cdot 10^3$ – $n \cdot 10^5$, соответственно. Это приводит к значимому изменению радиоэкологических параметров миграции плутония в черноморских водах при изменении его концентрационной активности в воде. Изменение интенсивности потока плутония из поверхностных вод при уменьшении $^{239+240}\text{Pu}$ в воде приводит к увеличению резидентного времени (RT) – времени его пребывания в поверхностном водном слое. Для глубоководной части Черного моря проведена оценка изменения резидентного времени для $^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностных водах в зависимости от времени, прошедшего с момента поступления плутония чернобыльского происхождения в море и параллельного изменения уровней плутония в воде. Если в период с 1986 по 1988 гг. при потоке выноса $\Pi_{\text{вынос}} = 2,700 \text{ мБк} \cdot (\text{м}^{-3} \cdot \text{год}^{-1})$ $\text{RT}^{239+240}\text{Pu} = 4,4$ года, в период с 1986 по 1998 гг. ($\Pi_{\text{вынос}} = 0,667 \text{ мБк} \cdot (\text{м}^{-3} \cdot \text{год}^{-1})$) $\text{RT}^{239+240}\text{Pu} = 18,2$ года, то для 1986–2013 гг. ($\Pi_{\text{вынос}} = 0,426 \text{ мБк} \cdot (\text{м}^{-3} \cdot \text{год}^{-1})$) $\text{RT}^{239+240}\text{Pu} = 28,2$ года. За этот период (1986–2013 гг.) средняя концентрационная активность $^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностной черноморской воде уменьшилась в среднем с 13 до 0,5 $\text{мБк} \cdot \text{м}^{-3}$.

Таким образом, при прочих равных условиях $\text{RT}^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностных черноморских водах увеличивается с увеличением времени от момента залпового поступления радионуклидов в поверхностные воды, и величина самоочищающей способности уменьшается. При увеличении уровней $^{239+240}\text{Pu}$ в воде уменьшается $\text{RT}^{239+240}\text{Pu}$ и увеличивается интенсивность самоочищения вод, но это справедливо только при условии постоянства Кн. При больших массовых концентрациях радионуклидов в воде $>n \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ Кн уменьшается, и при дальнейшем увеличении уровней плутония в воде скорость самоочищения снижается, что указывает на ограниченность способности поверхностных вод к самоочищению от радионуклидов.

Заключение

Установлено, что концентрационная активность $^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностной воде Черного моря в глубоководной акватории составляет $0,48 \text{ мБк м}^{-3}$ в современный период и снизилась почти на 2 порядка по сравнению с 1986 г., когда она в среднем равнялась 13 мБк м^{-3} . В прибрежных районах в западной части моря уровень $^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностной воде снизился до $0,29\text{--}1,02 \text{ мБк м}^{-3}$. В настоящий период уровни $^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностных водах моря соответствует фоновым значениям в Мировом океане.

В морской поверхностной воде доля чернобыльского плутония была значимой только в первые годы после аварии – в конце 80-х годов XX века. В последующие годы она резко уменьшилась и в настоящее время остаточные количества рассеянного плутония, поступающие в воды Черного моря, имеют превалирующую долю плутония глобального происхождения, так как в пробах поверхностной воды наблюдали отношение активностей $^{238}\text{Pu} / ^{239+240}\text{Pu}$, характерное для глобальных выпадений.

Поступившие радионуклиды $^{239+240}\text{Pu}$ после аварии на ЧАЭС в Черное море составляли не более 10% от уровней этих радионуклидов, поступивших в море с глобальными выпадениями. Радионуклиды плутония не достигали таких концентрационных активностей (уровень вмешательства, согласно санитарным нормам, составляет $^{239+240}\text{Pu}$ для $0,5 \text{ Бк/кг}$), которые бы представляли опасность для человека и живых организмов, но они послужили радиоактивным трассером в исследовании процессов миграции и перераспределения этих техногенных радионуклидов в Черном море, в результате установлены особенности миграции плутония в черноморских водах и получены ее количественные характеристики.

Основным путем поступления в Черное море $^{239+240}\text{Pu}$ чернобыльского происхождения был атмосферный перенос после аварии. Атмосферное поступление составило $37\,640 \text{ ГБк } ^{239,240}\text{Pu}$, на долю которого пришлось 99% $^{239+240}\text{Pu}$, поступившего в 1986–1988 гг.

Самоочищающая способность поверхностных вод Черного моря как водоема с восстановительной глубинной толщей и преимущественным мезотрофным статусом вод, выше по сравнению с таковой в Средиземном море – водоеме преимущественно с олиготрофным статусом вод и с кислородсодержащими водами. Посредством анализа многолетнего тренда уменьшения $^{239+240}\text{Pu}$ в глубоководной части моря определено среднее значение периода эффективного полууменьшения $^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностной воде: 6,3 года, что практически в 2 раза меньше, чем в Средиземном море (13 лет). При этом было выявлено наличие 2 фаз этого процесса. В 1986–1988 гг. скорость процесса уменьшения $^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностной воде была выше, и период эффективного полууменьшения составлял 2,3 года, а в медленную фазу (1988–2014 гг.) $T_{\frac{1}{2}\text{эф}}$ (Pu) = 6,9 лет. Также резидентное время (RT) пребывания $^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностных водах Черного моря составило за период

1986–2013 гг. 28,2 года, а в начальный период после аварии с 1986 по 1988 гг. – 4,4 года. Это связано со свойствами водной среды Черного моря, физико-химическими особенностями плутония и постоянством коэффициентов накопления радионуклидов при их низких массовых концентрациях ($<10^{-8}$ г·л⁻¹). Количественные параметры (K_n , $T_{1/2ф}$, RT) характеризуют усиленную способность поверхностных вод Черного моря к самоочищению и изменение ее интенсивности с изменением концентрационной активности в воде в указанном диапазоне массовых концентраций радионуклидов, а также указывают на ограниченность способности морских вод к самоочищению, т.е. за счет естественных процессов, протекающих в экосистеме при нормальном ее функционировании.

В экосистеме Черного моря плутоний проявляет педотропный тип биогеохимического поведения и между основными компонентами экосистемы моря перераспределился в постчернобыльский период, соответственно: донные отложения – 90,67%, вода – 9,16%, биота – 0,17%, в отличие от Средиземного моря, где около 95% плутония находится в водной толще моря.