

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



БЕЖИН НИКОЛАЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ, ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ТЕХНОГЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ  
В МОРСКОЙ ВОДЕ**

1.4.13 – Радиохимия

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Научный консультант:  
чл.-корр. РАН, д.х.н.  
Тананаев И.Г.

Севастополь

2024

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ	8
ВВЕДЕНИЕ	10
ГЛАВА 1. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ В АНАЛИЗЕ РАДИОНУКЛИДОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	20
1.1 Историческая справка	20
1.2 Характеристики важнейших радионуклидов и изучаемых процессов, поведение радионуклидов в морской воде	22
1.3 Особенности пробоотбора и концентрирования	27
1.4 Варианты осуществления сорбционного концентрирования	32
1.5 Сорбционное концентрирование техногенных радионуклидов	36
1.5.1 Сорбционное концентрирование $^{137}\text{Cs}$ из морской воды	36
1.5.2 Сорбционное концентрирование $^{90}\text{Sr}$ из морской воды	55
1.5.3 Сорбционные методы в анализе изотопов $^{239,240}\text{Pu}$ в морской воде	64
1.6 Сорбционное концентрирование природных радионуклидов	65
1.6.1 Сорбционные методы в анализе изотопов $^{210}\text{Pb}$ , $^{210}\text{Po}$ в морской воде	65
1.6.2 Сорбционное концентрирование изотопов радия и тория из морской воды	67
1.7 Сорбционное концентрирование космогенных радионуклидов	69
1.7.1 Сорбционное концентрирование $^7\text{Be}$ из морской воды	69
1.7.2 Сорбционное концентрирование $^{32}\text{P}$ , $^{33}\text{P}$ из морской воды	71
1.8 Выводы по главе 1	79
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	81
2.1 Материалы	81
2.2 Сорбенты	82
2.3 Методика получения ПАН- $\text{MnO}_2$	88

2.4	Методики получения ПАН-Fe(OH) <sub>3</sub>	90
2.4.1	Получение Fe-NH	91
2.4.2	Получение Fe-EGSF с использованием электрохимически генерированного Na <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	91
2.4.3	Получение Fe-SF с использованием готового Na <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	94
2.4.4	Получение Fe-H	94
2.4.5	Получение Fe-H-SF	96
2.5	Исследование сорбентов структурными и физико-химическими методами	97
2.5.1	ПАН-MnO <sub>2</sub>	97
2.5.2	ПАН-Fe(OH) <sub>3</sub>	98
2.5.3	Изучение вымывания активного компонента из сорбента	98
2.6	Исследование эффективности сорбентов в лабораторных условиях	99
2.6.1	Сорбция микроколичеств <sup>137</sup> Cs и <sup>90</sup> Sr из морской воды в статических условиях	100
2.6.2	Количественное определение <sup>137</sup> Cs и <sup>90</sup> Sr в растворе	100
2.6.3	Сорбция из морской воды в статических условиях	101
2.6.4	Сорбция из морской воды в динамических условиях	102
2.6.5	Кинетика сорбции из морской воды	102
2.6.6	Изотерма сорбции из морской воды	103
2.6.7	Количественное определение исследуемых элементов в растворах	103
2.7	Исследования распределения космогенных, природных и техногенных радионуклидов	106
2.7.1	Методика фильтрования и отбора проб	106
2.7.2	Гидрологическая съемка	107
2.7.3	Сорбционное концентрирование <sup>137</sup> Cs	107
2.7.4	Определение удельной активности <sup>137</sup> Cs в образцах сорбентов гамма-спектрометрическим методом	108

2.7.5 Сорбционное концентрирование $^7\text{Be}$ , $^{210}\text{Pb}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ и $^{234}\text{Th}$	109
2.7.6 Определение удельной активности $^7\text{Be}$ , $^{210}\text{Pb}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ и $^{234}\text{Th}$ в образцах сорбентов и на взвеси гамма-спектрометрическим методом	110
2.7.7 Определение удельной активности $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ в образцах сорбента ПАН- $\text{MnO}_2$ альфа-бета-радиометрическим методом с радиохимической подготовкой	110
2.7.8 Определение удельной активности $^{210}\text{Po}$ и $^{210}\text{Pb}$ в образцах сорбентов ПАН- $\text{MnO}_2$ и ПАН- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и на взвеси альфа-спектрометрическим и бета-радиометрическим методом с радиохимической подготовкой	112
2.7.9 Определение концентрации биогенных элементов при изучении распределения $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$	114
2.7.10 Расчет количественных характеристик субмаринной разгрузки подземных вод	115
2.7.11 Расчет количественных характеристик седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя с использованием $^{210}\text{Po}$ и $^{234}\text{Th}$	115
2.7.12 Сорбционное концентрирование $^{32}\text{P}$ и $^{33}\text{P}$	117
2.7.13 Определение удельной активности $^{32}\text{P}$ и $^{33}\text{P}$ методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии с радиохимической подготовкой	118
2.7.14 Определение концентрации различных форм фосфора	123
2.7.15 Расчет количественных характеристик биодинамики фосфора	124
2.8 Выводы по главе 2	125
ГЛАВА 3. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И СТРУКТУРА СОРБЕНТОВ	127
3.1 Сорбент ПАН- $\text{MnO}_2$	127

3.1.1	Оптимизация условий получения	127
3.1.2	Структура сорбента ПАН-MnO <sub>2</sub>	128
3.1.3	Вымывание MnO <sub>2</sub> из сорбента ПАН-MnO <sub>2</sub>	134
3.2	Сорбенты ПАН-Fe(OH) <sub>3</sub>	135
3.2.1	Оптимизация условий получения	135
3.2.1.1	Влияние концентрации хлорида железа	135
3.2.1.2	Влияние концентрации феррата натрия	137
3.2.1.3	Влияние концентрации гидроксида натрия	139
3.2.2	Структура сорбентов ПАН-Fe(OH) <sub>3</sub>	141
3.2.3	Вымывание Fe(OH) <sub>3</sub> из сорбентов ПАН-Fe(OH) <sub>3</sub>	148
3.3	Выводы по главе 3	148
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЕНТОВ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ		150
4.1	Сорбция цезия из морской воды	150
4.1.1	Сорбция микроколичеств <sup>137</sup> Cs в статических условиях	150
4.1.2	Сорбция цезия в динамических условиях	152
4.2	Сорбция стронция из морской воды	155
4.2.1	Сорбция микроколичеств <sup>90</sup> Sr в статических условиях	156
4.2.2	Сорбция стронция в динамических условиях	157
4.3	Сорбция фосфора из морской воды	161
4.3.1	Сорбция фосфора в статических условиях	161
4.3.2	Сорбция фосфора в динамических условиях	162
4.4	Сорбция бериллия из морской воды	163
4.4.1	Сорбция бериллия в статических условиях	163
4.4.2	Сорбция бериллия в динамических условиях	165
4.5	Выводы по главе 4	169

ГЛАВА 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ, СТРОНЦИЯ, ФОСФОРА И БЕРИЛЛИЯ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ	171
5.1 Физико-химические закономерности сорбции цезия из морской воды	171
5.1.1 Кинетика сорбции цезия	171
5.1.2 Изотерма сорбции цезия	178
5.2 Физико-химические закономерности сорбции стронция из морской воды	184
5.2.1 Кинетика сорбции стронция	184
5.2.2 Изотерма сорбции стронция	188
5.3 Физико-химические закономерности сорбции фосфора из морской воды	192
5.3.1 Кинетика сорбции фосфора	192
5.3.2 Изотерма сорбции фосфора	195
5.4 Физико-химические закономерности сорбции бериллия из морской воды	198
5.4.1 Кинетика сорбции бериллия	198
5.4.2 Изотерма сорбции бериллия	204
5.5 Выводы по главе 5	207
ГЛАВА 6. МАСШТАБИРОВАНИЕ, ОПТИМИЗАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ	209
6.1 Масштабирование и оптимизация систем сорбционного концентрирования радионуклидов из морской воды	209
6.1.1 Масштабирование и оптимизация извлечения $^{137}\text{Cs}$ из морской воды различными сорбентами	209
6.1.2 Масштабирование и оптимизация извлечения природных и космогенных радионуклидов из морской воды различными сорбентами	212

6.1.3 Извлечение $^{90}\text{Sr}$ из морской воды различными сорбентами	225
6.2 Распределение $^{137}\text{Cs}$ в поверхностном слое Черного моря	227
6.3 Распределение $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ и $^{234}\text{Th}$ и в акватории Гераклейского полуострова	232
6.4 Изучение субмаринной разгрузки подземных вод с помощью изотопов $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$	235
6.5 Распределение $^{210}\text{Pb}$ и $^{210}\text{Po}$ в поверхностном слое Черного моря	245
6.6 Вертикальное распределение природных радионуклидов в Черном море	249
6.7 Оценка количественных характеристик седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя с использованием $^{210}\text{Po}$ и $^{234}\text{Th}$	252
6.8 Изучение биодинамики фосфора с использованием $^{32}\text{P}$ и $^{33}\text{P}$	255
6.9 Выводы по главе 6	269
<b>ВЫВОДЫ</b>	272
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b>	274

## ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АЭС	– атомная электростанция;
ГЦФ	– гексацианоферрат;
ГЦФ-ПМ	– гексацианоферраты переходных металлов;
ДММ	– древесина, модифицированная марганцем;
ДОО	– динамическая обменная емкость;
ЖРО	– жидкие радиоактивные отходы;
ЖС	– жидкостно-сцинтилляционная;
ИК	– инфракрасный;
МАГАТЭ	– Международное агентство по атомной энергии;
МДМ	– модифицированный диоксид марганца;
МСО	– межгосударственный стандартный образец;
НИС	– научно-исследовательское судно;
НКФ-Ц	– ферроцианид никеля-калия на целлюлозном носителе;
ООН	– Организация Объединенных Наций;
ПАН	– полиакрилонитрил;
ПДОО	– полная динамическая обменная емкость;
РАО	– радиоактивные отходы;
СРМ	– сорбционно-реагентный материал;
СРПВ	– субмаринная разгрузка подземных вод;
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия;
ФД	– фосфорилированная древесина;
ФД-М	– фосфорилированная древесина, модифицированная ферроцианидом меди-калия;
ФЖУ	– ферроцианид железа на активированном угле;
ФСС	– ферроцианид-силикатный сорбент;
ЧАЭС	– Чернобыльская атомная электростанция;
ЭДС	– энергодисперсионная спектроскопия;

DIP	– (dissolved inorganic phosphate) растворенный неорганический фосфор;
DOP	– (dissolved organic phosphorus) растворенный органический фосфор;
dpm	– (decay per minut) распадов в минуту;
POC	– (particulate organic carbon) взвешенное органическое вещество;
RaDeCC	– (Radium Delayed Coincidence Counter) радиевый счетчик задержанных совпадений;
SCOR	– (Scientific Committee on Ocean Research) Международный комитет исследования океанов;
STS	– (sodium titanosilicate) титаносиликат натрия;
TDP	– (total dissolved phosphorus) общий растворенный фосфор;
TSP	– (total suspended phosphorus) общий взвешенный фосфор;
WOMARS	– (Worldwide Marine Radioactivity Studies) мировые исследования морской радиоактивности.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Концентрирование, выделение и определение техногенных и природных радионуклидов в морской воде необходимо для решения задач радиоэкологии, экологии, океанологии и радиохимии.

Одной из важных задач, которая может быть решена с использованием указанных выше методов, является радиоэкологический мониторинг. Радиоэкологическое состояние окружающей среды определяет содержание  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . Постоянный контроль их поступления в моря и океаны, в особенности в прибрежную зону, актуален для нашей страны, омываемой двенадцатью морями. Несмотря на то, что в настоящее время активность данных радионуклидов в Мировом океане невелика, постоянный радиоэкологический мониторинг необходим, вследствие возможности возникновения аварийных ситуаций, связанных с работой предприятий ядерно-топливного цикла, а также враждебной террористической деятельностью со стороны не дружественных государств.

Важным инструментом для оценки экологического состояния планеты является ее тепловой баланс, который тесно связан с удалением избыточного количества углекислого газа из атмосферы. Основным его механизмом является оседание биогенной взвеси из поверхностного слоя гидросферы совместно с процессами фотосинтеза фитопланктона. Решить данную задачу возможно благодаря определению количественных показателей процессов седиментации взвешенного вещества и потоков взвешенного органического углерода (РОС). Это позволяют сделать природные радионуклиды  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$  и  $^{234}\text{Th}$ . Однако в России данные исследования с использованием радиотраассерных методов ранее не проводились. В отечественной науке для изучения параметров седиментации применяются седиментационные ловушки, ограничением которых является небольшое количество специальных станций, сложность в эксплуатации, длительность эксперимента, ограничение минимальной

глубиной залегания в 150 метров из-за морского судоходства. Это не дает возможности получить подробное распределение и делает такие исследования недостаточно достоверными.

Важнейшим условием для выживания и развития экономики региона или страны является наличие достаточного количества такого жизненно важного ресурса как пресная вода. Особенно эта проблема остро стоит для вододефицитных регионов, таких как Республика Крым и город Севастополь. Для поиска пресных подземных вод в приморских регионах, а также изучения процессов массопереноса в океане и на границе раздела с сушей используются изотопы радия  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$ . Эти изотопы рекомендованы МАГАТЭ как трассеры для изучения субмаринной разгрузки подземных вод в прибрежных районах как источника технической и питьевой воды, что делает эту работу экономически обоснованной. Многочисленные субмаринные источники известны в Средиземноморском регионе, в Черном море и Восточно-Арктических морях России. Однако, в РФ они слабо изучены. В частности, в Черном море подобные исследования с использованием радиотрассерных методов ранее не проводились.

Значимым с точки зрения фундаментальной науки является понимание процессов, происходящих в поверхностном слое Мирового океана. Так малый период полураспада космогенного изотопа  $^7\text{Be}$  (53,3 сут), его адсорбция на взвешенном веществе и отсутствие источников радионуклида в морской среде делают этот радионуклид полезным трассером для изучения процессов вертикального переноса. Распределение радионуклида  $^7\text{Be}$  в Черном море было хорошо изучено. Полученные данные позволили построить математическую модель распределения  $^7\text{Be}$  в поверхностном слое Черного моря. Однако авторы для определения активности  $^7\text{Be}$  использовали метод Силкера, предложенный еще в 60-х годах прошлого века. Данный метод подразумевает извлечение бериллия на оксиде алюминия. Однако эффективность извлечения при его использовании составляет всего 50 – 60 %, а вследствие малой активности  $^7\text{Be}$  в

морской воде и его малого периода полураспада приходится обрабатывать большой объем воды, который достигают от 2 до 8 м<sup>3</sup>.

Важным является получение более полных и точных оценок экологического состояния прибрежных акваторий. Эту возможность дает оценка параметров биодинамики фосфора с использованием космогенных радионуклидов <sup>32</sup>P и <sup>33</sup>P. Распределение активности <sup>32</sup>P и <sup>33</sup>P в морской воде в нашей стране ранее не изучалось.

Таким образом в отечественной науке наблюдаются лишь единичные исследования концентрирования, выделения и определения техногенных и природных радионуклидов для решения вышеупомянутых задач. Поэтому разработка эффективных методов извлечения радионуклидов из морской воды является актуальной задачей.

При этом необходимо отметить, что морская вода является сложной химической системой, что обусловлено высоким солесодержанием (до 36 ‰), гетерогенностью субстанции и непостоянством характеристик, зависящих от места, времени, глубины отбора проб. Сочетание этих особенностей с низкой концентрацией большинства радионуклидов делает морскую воду одним из наиболее сложных объектов радиохимии, объемы проб для определения содержания некоторых радионуклидов достигают нескольких кубических метров.

Основным и наиболее эффективным методом концентрирования радионуклидов из морской воды является сорбция, что обусловлено возможностью проводить концентрирование из растворов большого объема, обеспечить селективное извлечение одного или нескольких радионуклидов, значительно упростить аналитическую процедуру по сравнению с процессами соосаждения. Преимуществом сорбции является ее высокая производительность, которая необходима для обработки большого количества проб и получения большого массива данных в экспедиционных исследованиях.

Однако необходимо отметить отсутствие методологии концентрирования, выделения и определения радионуклидов из морской воды с применением

сорбционных материалов, фрагментарность многих исследований, не охватывающих всю специфику изучения процесса сорбции – от разработки сорбентов, изучения их характеристик до их практического применения. Кроме того, существующие в нашей стране коммерчески доступные сорбенты разработаны прежде всего для извлечения радионуклидов из радиоактивных отходов, имеющих среднюю и высокую активность.

Поэтому в настоящей работе проводятся исследования концентрирования ряда радионуклидов различного происхождения, космогенных –  $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ , природных –  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{234}\text{Th}$ , техногенных –  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды, включая выбор наиболее эффективных сорбентов и параметров процесса извлечения, создание методологии извлечения широкого спектра радионуклидов из морской воды, и изучение их поверхностного и вертикального распределения в Черном море.

**Целью диссертационной работы** является разработка комплекса методологических решений для определения техногенных ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ), природных ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ) и космогенных ( $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ) радионуклидов в высокосолевых водных системах, включая морскую воду, для решения фундаментальных и научно-ориентированных задач в радиоэкологии, экологии, океанологии и радиохимии.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

– выбрать/синтезировать и охарактеризовать сорбенты различной природы: полимерные полиакрилонитрильные волокна с диоксидом марганца и гидроксидом железа(III), неорганические матрицы на основе диоксида марганца, гидроксида железа(III), оксида фосфора(V), неорганические матрицы с комплексообразующими лигандами (ферроцианидные сорбенты), композитные материалы на основе силиката бария, полимерные матрицы (резорцин формальдегидные смолы);

– путем моделирования изучить процессы сорбции широкого круга радионуклидов из морской воды на различных материалах, определить основные равновесные и кинетические параметры процесса сорбции, характеристики и механизмы сорбции для выбора наиболее эффективных материалов для сорбционного концентрирования в динамическом режиме;

– разработать подходы к масштабированию процесса динамического сорбционного концентрирования и количественного определения в морской воде космогенных ( $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ), природных ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ) и техногенных ( $^{137}\text{Cs}$ ) радионуклидов для решения практических задач;

– обеспечить правильность результатов анализа при исследовании больших объемов образцов (более 200 л) в условиях морских экспедиций;

– оценить особенности распределения космогенных, природных и техногенных радионуклидов в Черном море;

– исследовать субмаринную разгрузку подземных вод как потенциального источника пресной воды в акватории Балаклавского побережья с использованием радиотрассерных методов;

– оценить количественные показатели седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря с использованием пар  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  и  $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ ; сезонную изменчивость параметров биодинамики фосфора с использованием космогенных изотопов  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$ , как показателей экологического состояния, на примере акватории Гераклеийского полуострова.

#### **Научная новизна:**

– впервые проведено моделирование процессов сорбции широкого круга радионуклидов из морской воды, выявлены основные равновесные и кинетические параметры процесса сорбции, характеристики и механизмы сорбции для выбора наиболее эффективных сорбентов для сорбционного концентрирования в динамическом режиме;

– впервые для Черного моря получены вертикальные профили активности  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и пространственная изменчивость концентраций  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{228}\text{Ra}$ ;

– впервые выполнено исследование и оценка потока субмаринной разгрузки подземных вод в акватории Балаклавского побережья с использованием радиотрассерных методов;

– впервые с использованием пары  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  выполнена оценка количественных показателей седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря;

– впервые для акватории Гераклеийского полуострова Черного моря с использованием данных объемной активности  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  в растворенной и взвешенной формах определены количественные параметры биодинамики фосфора (степень, скорость и время обращения фосфора), изучена их сезонная изменчивость.

#### **Практическая значимость:**

– предложен, синтезирован и охарактеризован широкий спектр сорбентов различной природы: полимерные полиакрилонитрильные волокна с диоксидом марганца и гидроксидом железа(III), неорганические матрицы на основе диоксида марганца, гидроксида железа(III), оксид фосфора(V), неорганические матрицы с комплексообразующими лигандами (ферроцианидные сорбенты), композитные материалы на основе силиката бария, полимерные матрицы (резорцин формальдегидные смолы);

– проведено масштабирование процесса динамического сорбционного концентрирования для количественного определения в морской воде космогенных ( $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ), природных ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ) и техногенных ( $^{137}\text{Cs}$ ) радионуклидов с использованием наиболее эффективных сорбентов для решения практических задач;

– обеспечена правильность результатов анализа при исследовании больших объемов образцов (более 200 л) в условиях морских экспедиций;

– проведена оценка дебета субмаринного источника в акватории Балаклавского побережья, показаны высокие значения потока подземных вод, указывающие на возможность использования данного источника пресной воды для хозяйственных нужд;

– выполнена количественная оценка потоков и скорости седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря с использованием пар  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  и  $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ ;

– проведена комплексная экологическая оценка состояния акватории Гераклейского полуострова с использованием разработанных методик, получены показатели состояния прибрежных экосистем: значения содержания форм растворенного и взвешенного фосфора, параметры биодинамики фосфора.

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

– методы синтеза модифицированных сорбентов с диоксидом марганца и гидроксидом железа(III), основные равновесные и кинетические параметры процесса сорбции изотопов из морской воды на сорбционных материалах различной природы, характеристики сорбции, выбор наиболее эффективных для сорбционного концентрирования в динамическом режиме;

– масштабирование и оптимизация систем динамического сорбционного концентрирования и количественного определения в морской воде космогенных ( $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ), природных ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ) и техногенных ( $^{137}\text{Cs}$ ) радионуклидов для решения практических задач;

– количественные показатели субмаринной разгрузки подземных вод в акватории Балаклавского побережья как потенциального источника пресной воды с использованием природных изотопов  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$ , седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря с использованием пар  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  и  $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$  и сезонной изменчивости параметров биодинамики фосфора с использованием космогенных изотопов  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  в акватории Гераклейского полуострова как показатели экологического состояния исследуемого региона.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: V, VI Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение» (Томск, 2018, 2020); международной научно-практической

конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность» (Севастополь, 2018, 2021); Всероссийской научной конференции «Моря России» (Севастополь, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023); IV, V, VI Всероссийской научной конференции молодых ученых «Комплексные исследования Мирового океана» (Севастополь, 2019; Калининград, 2020; Москва, 2021; Санкт-Петербург, 2023); 26th International Conference on Marine Science and Technology for Sustainable Development «PACON-2019» (Владивосток, 2019); Чтениях памяти академика Г.Г. Поликарпова «Радиохемозкология: успехи и перспективы» (Севастополь, 2019); III, VI Международной (XVI, XIX Региональной) научной конференции «Техногенные системы и экологический риск» (Обнинск, 2020, 2023); International Conference «Goldschmidt-2020» (Honolulu, 2020); Всероссийской он-лайн конференции «Актуальные проблемы изучения Черноморских экосистем» (Севастополь, 2020); VI Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием» (Краснодар, 2021); Всероссийского симпозиума «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь, 2021, 2023); XXII Всероссийской научно-практической конференции «Дни науки – 2022» (Озёрск, 2022); X Российской конференции «Радиохимия» (Санкт-Петербург, 2022); X конференции молодых учёных «Океанологические исследования» (Владивосток, 2023).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 23 статьи в рецензируемых российских и международных научных изданиях и 46 тезисов докладов на конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа включает введение, шесть глав, выводы, список использованных библиографических источников (371 наименование). Общий объем работы составляет 324 страницы машинописного текста, в том числе 70 рисунков и 54 таблицы.

**Личный вклад автора** заключался в постановке цели и задач исследований, методологическом обосновании путей реализации, обобщении полученных результатов, формулировки выводов. Планирование и выполнение экспериментальных исследований, их интерпретация и написание статей выполнялись автором совместно с к.х.н., доцентом Довгим И.И., аспирантами (Фроловой М.А., Козловской О.Н., Шибецкой Ю.Г., Слизченко Е.В., Разиной В.А.) и научным консультантом (член-корреспондентом РАН, д.х.н. Тананавым И.Г.).

Исследования структуры сорбентов выполнены совместно с заведующим лабораторией сорбционных процессов, к.х.н. Егориным А.М. (ИХ ДВО РАН) и в.н.с. лаборатории фундаментальной и прикладной химии, к.х.н. Токарем Э.А. (СахГУ). Определение активности  $^{137}\text{Cs}$  на сцинтилляционном гамма-спектрометре выполнялись совместно с с.н.с. отдела биогеохимии моря, к.г.н. Кременчуцким Д.А. (МГИ РАН). Определение активности радионуклидов на полупроводниковом гамма-спектрометре выполнялось совместно с в.н.с. лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, д.х.н. Сапожниковым Ю.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова) и с.н.с. лаборатории радиохимии окружающей среды Борисовым А.П. (ГЕОХИ РАН). Автор выражает им благодарность за помощь и поддержку при проведении исследований.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства города Севастополя в рамках научных проектов № 18-43-920005 «Изучение биодинамики фосфора в акватории Гераклейского полуострова с использованием космогенных радиотрассеров  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ » и № 18-43-920004 «Разработка физико-химических основ радиоаналитического мониторинга  $^{210}\text{Pb}$  в объектах окружающей среды г. Севастополя с использованием сорбентов импрегнированного типа»; Российского фонда фундаментальных исследований № 19-33-60007 «Сорбционное концентрирование радионуклидов для решения задач океанологии и радиэкологии», № 20-13-50109 «Сорбционные методы в морской радиохимии», Севастопольского государственного университета в рамках проектов

№ 42-01-09/169/2021-7 и № 42-01-09/253/2023-2, а также частично в рамках государственного задания по теме «Фотобиофизический мониторинг окружающей среды на основе спектрально-флуоресцентных свойств структурно-организованных молекулярных (включая наночастицы) и супрамолекулярных биологически важных систем» (FEFM-2023-0005).

# ГЛАВА 1. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ В АНАЛИЗЕ РАДИОНУКЛИДОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

## 1.1 Историческая справка

Третье десятилетие XXI века объявлено ООН Десятилетием наук об океане [1]. Открытие явления радиоактивности в XIX веке и его широкое использование в XX веке как в мирных, так и в военных целях привело к загрязнению Мирового океана техногенными радионуклидами [2]. Большой вклад в загрязнение внесли глобальные выпадения радиоактивных изотопов, явившиеся следствием испытания ядерного оружия, захоронения радиоактивных отходов в морях и океанах [3]. Авария на Чернобыльской АЭС привела к значительному загрязнению Баренцева, Черного, Азовского и Средиземного морей [4], недавняя авария на АЭС «Фукусима-1» [5] внесла определенный вклад в загрязнение Тихого океана, деятельность завода по производству оружейного плутония в Селлафилде привела к загрязнению Ирландского моря, а также поступлению радионуклидов в Северный Ледовитый океан [6]. Кроме того, в Арктике существует множество локальных источников загрязнения: аварийное хранилище отработавшего ядерного топлива в Андреевской Губе [7], места подводных испытаний ядерного оружия [8], захоронения радиоактивных отходов в районе Новой Земли [9]. Таяние ледников также приводит к поступлению радиоактивных элементов в океан [10]. В результате возникла необходимость контролировать уровни загрязнения Мирового океана.

Большинство методов концентрирования радионуклидов из морской воды основаны на сорбционных процессах, они позволяют проводить селективное извлечение одного или нескольких радионуклидов, и обладают высокой производительностью, необходимой для обработки большого количества проб в экспедиционных исследованиях [11].

Первые публикации о сорбционном концентрировании радионуклидов из морской воды относятся к 60-м годам. Ряд ученых предложили  $^7\text{Be}$  в качестве трассера для изучения вертикального переноса в поверхностном слое [12]. С учетом изменчивости концентрации  $^{234}\text{Th}$  и нарушения его равновесия с  $^{238}\text{U}$  было сделано предположение об адсорбции  $^{234}\text{Th}$  на взвешенном веществе [13].

С момента открытия пространственной изменчивости концентрации радионуклидов в морской воде начались работы по изучению процессов и параметров морской среды, обуславливающих эту изменчивость. Чтобы исследовать возможность использования радионуклидов, был выполнен ряд международных проектов под эгидой МАГАТЭ, а именно: WOMARS (Worldwide Marine Radioactivity Studies) [14], проекты по использованию ядерных и изотопных методов для изучения субмаринной разгрузки в прибрежных районах [15], моделированию эволюции радиоактивного загрязнения [16]. Эти вопросы исследовали рабочие группы SCOR (Scientific Committee on Ocean Research): группа 146 «Radioactivity in the Ocean, 5 decades later (RIO5)», группа 116 «SCOR WG 116 on Sediment Trap and  $^{234}\text{Th}$  Methods for Carbon Export Flux Determination», группа 20 «Radiocarbon Estimation of Primary Production», группа 1 «Radioactivity in the Ocean» [17]. Одним из результатов работы группы «RIO5» была разработка лекций по радиоактивности в морской среде [18 – 20]. Необходимо упомянуть и о международном проекте GEOTRACES [21], в котором по результатам многочисленных экспедиций представлены данные распределения тяжелых металлов, радионуклидов в океане.

Вопросу использования радионуклидов для изучения процессов в океане посвящен ряд монографий [22 – 24], однако в них не уделено внимание методам концентрирования. Извлечение из морской среды кратко описано в учебниках по радиохимии [25, 26]. Среди отечественных учебников следует упомянуть учебное пособие [27], в котором содержатся многочисленные полезные сведения и рекомендации по измерению концентрации радионуклидов в

объектах окружающей среды, в том числе морской воде. Но поскольку это пособие было издано достаточно давно, в нем отсутствуют данные последних 15 лет в области радиоактивности морской среды.

В нашей стране исследования в области радиоактивности морской среды проводились во многих научных и учебных организациях. Их результаты приведены в ряде монографий. Результаты исследований, проведенных в Мурманском морском биологическом институте под руководством акад. Г.Г. Матишова, обобщены в работе [28], работы Института биологии южных морей по изучению влияния аварии на ЧАЭС – в ряде монографий [29 – 31], работы Морского гидрофизического института – в работе [32]. Обширные исследования проводились в Московском государственном университете [33], Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского [34, 35].

## **1.2 Характеристики важнейших радионуклидов и изучаемых процессов, поведение радионуклидов в морской воде**

Важнейшими и наиболее широко изучаемыми в морской среде техногенными радионуклидами являются изотопы  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , а также  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  и  $^3\text{H}$ . Наличие  $^{134}\text{Cs}$  в морской воде говорит о свежем источнике поступления радиоактивного загрязнения, поскольку этот радионуклид имеет малый период полураспада. Для определения коэффициентов накопления этих радионуклидов в гидробионтах необходимо иметь информацию об их содержании в морской воде.  $^{137}\text{Cs}$ , являясь близким по свойствам к калию, накапливается в мышечной ткани;  $^{90}\text{Sr}$ , близкий по свойствам к кальцию, накапливается в костной ткани, вызывая долгосрочное облучение организма. Изотопы плутония, большинство из которых –  $\alpha$ -излучающие радионуклиды, относятся к наиболее высокотоксичным радионуклидам [36]. Тритий, являющийся  $\beta$ -излучателем, также представляет опасность при попадании в живые организмы [37], решение проблемы трития было и остается в настоящее время главной

задачей обращения с ЖРО на АЭС Фукусима. Кроме исследований в радиоэкологии,  $^{137}\text{Cs}$  используется для изучения термохалинной циркуляции [38]. В отсутствие свежего источника поступления распределение  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в поверхностном слое (до 50 м), так же, как и стабильных изотопов стронция, однородное [39], поскольку данные радионуклиды практически не адсорбируются на взвешенное вещество. Основным методом анализа  $^{137}\text{Cs}$  является  $\gamma$ -спектрометрия. В области энергии пика 661,7 кэВ ( $^{137\text{m}}\text{Ba}$ ), по которому измеряется активность  $^{137}\text{Cs}$ , практически нет пиков других радионуклидов, поэтому он относительно прост в измерении. Современное оборудование позволяет определить 0,1 мБк  $^{137}\text{Cs}$  [40].  $^{90}\text{Sr}$  измеряется после концентрирования по дочернему радионуклиду  $^{90}\text{Y}$ , с использованием  $\beta$ -спектрометрии [41, 42] или жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (ЖС-спектрометрии) [42]. Основные изотопы плутония ( $^{236}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$ ) определяются с помощью  $\alpha$ -спектрометрии [42].  $^3\text{H}$  определяют с использованием методов масс-спектрометрии или жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии [37].

Природные радионуклиды  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  являются членами ряда распада  $^{238}\text{U}$ . Они используются для оценки биогеохимических процессов, параметров седиментации и потоков взвешенного вещества в океане [43]. В отличие от другой классической пары  $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ , позволяющей получить информацию о потоках взвешенного органического вещества (РОС – particulate organic carbon) во временном масштабе 2 – 3 недели, данные, получаемые при изучении концентраций  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ , дают информацию о сезонных показателях потока (временной масштаб 2 – 3 месяца) [44]. Активность  $^{210}\text{Po}$  определяют методом  $\alpha$ -спектрометрии или ЖС-спектрометрии,  $^{210}\text{Pb}$  – методом  $\beta$ -спектрометрии или ЖС-спектрометрии по дочернему  $^{210}\text{Bi}$  [43], а также  $\gamma$ -спектрометрии [45]. Для проб, полученных концентрированием из морской воды осадительными методами, наиболее часто используется  $\beta$ -спектрометрия. При прямом сорбционном концентрировании и измерении проб донных отложений для решения задач геохронологии по  $^{210}\text{Pb}$  применяют  $\gamma$ -спектрометрию по линии 46,3 кэВ. Пара  $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$  используется более широко для изучения потоков РОС.

Этому способствует ряд причин. Во-первых, более высокая концентрация этих радионуклидов в морской воде, во-вторых, в большинстве исследований концентрация  $^{238}\text{U}$  не определяется экспериментально, а рассчитывается исходя из значения солёности [46, 47]. Основным методом измерения  $^{234}\text{Th}$  –  $\beta$ -радиометрия, в этом случае  $^{234}\text{Th}$  является преобладающим короткоживущим  $\beta$ -радионуклидом; для определения остаточной активности сопутствующих долгоживущих радионуклидов проба перемеряется через шесть месяцев. Современные низкофоновые альфа-бета-радиометры типа Riso GM 25-5 или LB 770 позволяют проводить анализ 5 – 10 проб одновременно [48], возможно также использование  $\gamma$ -спектрометрии [49]. Данные о содержании  $^{234}\text{Th}$  и отношении к РОС, полученные в исследованиях в разных уголках Земного шара, собраны в базе данных [50].

Изотопы радия  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , часто называемые «радиевым квартетом», находят широкое применение при изучении взаимодействия морских и подземных вод в прибрежных районах [15]. Повышенные концентрации изотопов радия наблюдаются в местах поступления пресных вод: точках сброса бытовых вод, устьях рек, очагах субмаринной разгрузки подземных вод (рисунок 1.1) [51].

Для определения долгоживущего  $^{226}\text{Ra}$  используется  $\gamma$ -спектрометрия.  $^{226}\text{Ra}$  измеряют по накоплению дочерних изотопов  $^{214}\text{Pb}$  или  $^{214}\text{Bi}$ , в этом случае необходима герметизация счетного образца, поскольку накопление происходит через образование газообразного  $^{222}\text{Rn}$  [52]. Счетный образец (сорбент или остаток после озоления сорбента) герметизируют разными способами: заливают эпоксидной смолой или воском в чашках Петри в случае использования планарных детекторов (рисунок 1.2а), или в пробирках в случае использования колодезных детекторов (рисунок 1.2б), прессуют с сахарной пудрой [53] и т. д. Время достижения равновесия  $^{226}\text{Ra}$  с дочерними изотопами составляет около трех недель (пяти периодов полураспада  $^{222}\text{Rn}$ ).

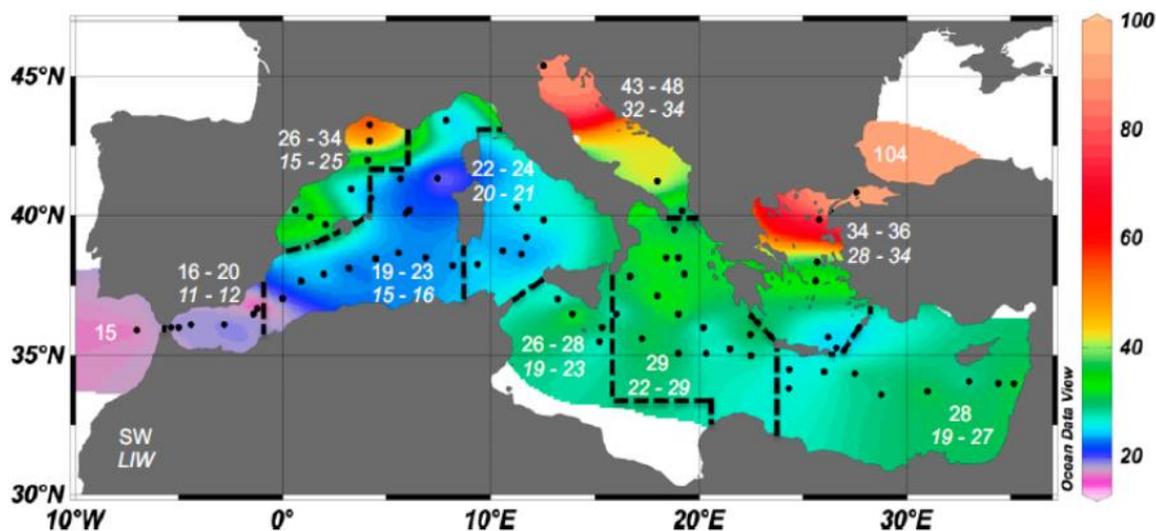


Рисунок 1.1 – Распределение  $^{228}\text{Ra}$  ( $\text{dpm}/\text{m}^3$ ) в поверхностных водах Средиземного моря (точками обозначены выбранные станции, пунктиром – подбассейновое подразделение, цифрами средневзвешенная концентрация  $^{228}\text{Ra}$  в каждом подбассейне [51])

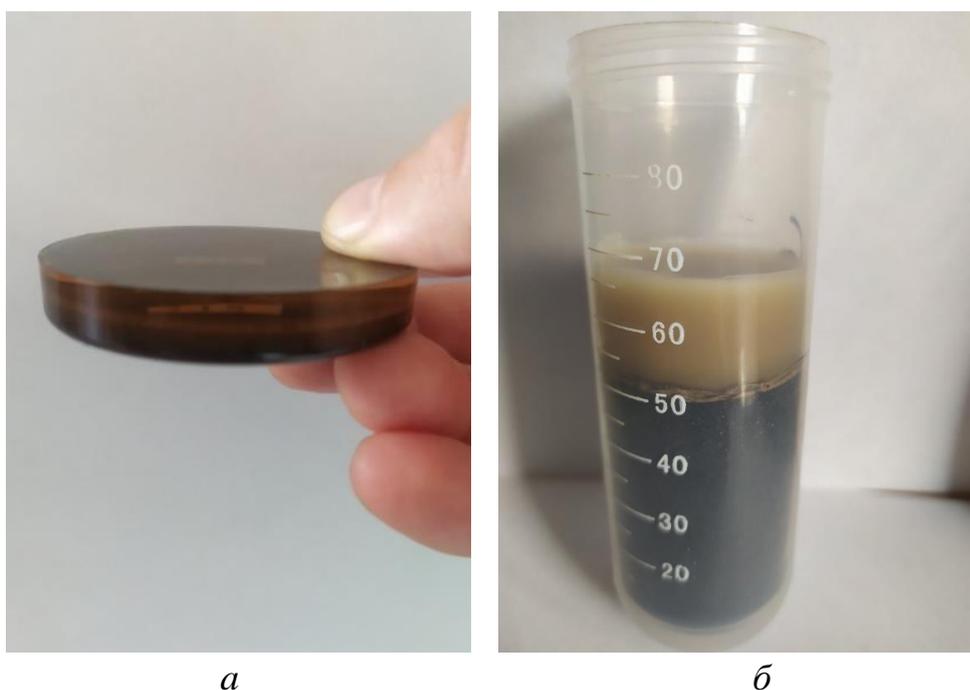


Рисунок 1.2 – Счетные образцы, залитые эпоксидной смолой (а) и воском (б) для измерения изотопов  $^{226}\text{Ra}$

$^{226}\text{Ra}$  определяется также накоплением  $^{222}\text{Rn}$  [54] и  $\alpha$ -спектрометрией [55]. Для измерения долгоживущего  $^{228}\text{Ra}$  используется  $\gamma$ -спектрометрия [52]. Короткоживущие изотопы  $^{223}\text{Ra}$  и  $^{224}\text{Ra}$  определяются с применением системы

RaDeCC (Radium Delayed Coincidence Counter – радиевый счетчик задержанных совпадений) [56]. Сведения о методах анализа изотопов радия в объектах окружающей среды обобщены в обзоре МАГАТЭ [57].

Космогенный изотоп  $^7\text{Be}$  широко используется для изучения процессов вертикального переноса в поверхностном слое океана (исследование перемешивания слоев водных масс, оценка коэффициента диффузии по вертикали, скоростей подъёма глубинных вод к поверхности, динамики переноса взвешенного вещества и др.) [58], для этих целей рассматривали также изотопы фосфора  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  [59], однако этот метод не получил широкого распространения из-за их низкой активности в морской воде и сложности анализа. Результаты многочисленных работ показали, что вертикальное распределение  $^7\text{Be}$  в целом отражает профиль температуры – концентрация  $^7\text{Be}$  в перемешанном слое постоянна и уменьшается по экспоненте в слоях ниже термоклина (рисунок 1.3 [60, 61]). Как и  $^{137}\text{Cs}$ , радионуклид  $^7\text{Be}$  достаточно просто анализируют  $\gamma$ -спектрометрически по изолированному пику при 477 кэВ [62].

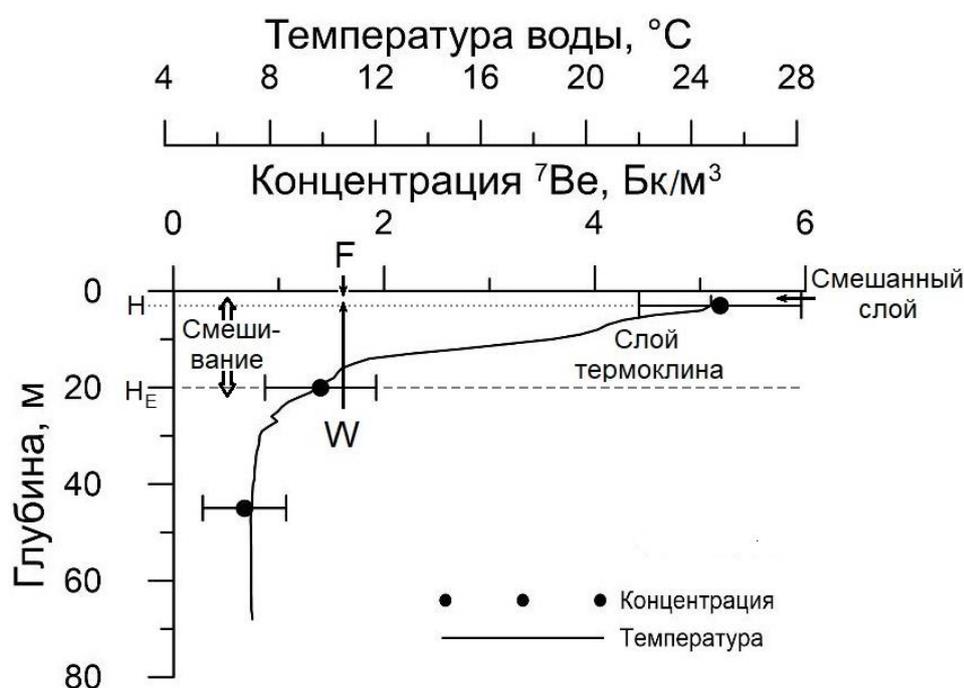


Рисунок 1.3 – Вертикальное распределение  $^7\text{Be}$  [60, 61]:

F – поток  $^7\text{Be}$  из атмосферы; H – глубина перемешанного слоя;

$H_E$  – глубина эвфонической зоны; W – скорость апвеллинга.

Основной областью использования  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  стало изучение биодинамики фосфора в океане [63]. Короткоживущие изотопы  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  отличаются периодом полураспада, период полураспада  $^{33}\text{P}$  больше, чем период полураспада  $^{32}\text{P}$ . Поэтому в цепочке влажные атмосферные выпадения – морская вода – взвешенное вещество (в том числе различные формы микроорганизмов) отношение  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$  увеличивается. Модель, предложенная Д. Лалом [64], позволяет использовать отношение  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$  в источнике поступления и объекте для оценки времени обращения различных форм стабильного фосфора:

$$t = \frac{\ln \frac{R_p}{R_s}}{\lambda_{32} - \lambda_{33}}. \quad (1.1)$$

где  $t$  – время обращения (возраст фосфора);

$R_p$  и  $R_s$  – отношение активностей  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$  в объекте и источнике поступления;

$\lambda_{32}$  и  $\lambda_{33}$  – константа радиоактивного распада изотопов  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$ .

Активность счетных образцов, содержащих  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ , измеряют с помощью ЖС-спектрометрии [65].

Основные характеристики рассматриваемых радионуклидов представлены в таблице 1.1.

### 1.3 Особенности пробоотбора и концентрирования

В Российской Федерации существует руководящий документ [66], регламентирующий отбор проб, но он является неудачным, и причина этого – даже не то, что в нем ограничено количество радионуклидов, для которых приведены методы пробоотбора, а то, что ограничены предлагаемые для использования материалы и оборудование для концентрирования радионуклидов.

Таблица 1.1 – Характеристики важнейших радионуклидов

Радио- нуклид	Период полураспада [67]	Основная форма нахождения в морской среде	Основной метод измерения	Задачи
1	2	3	4	5
$^{135}\text{Cs}$ $^{134}\text{Cs}$ $^{137}\text{Cs}$	$2,3 \cdot 10^6$ лет 2,07 года 30,2 лет	Преимущественно растворенная ( $\text{Cs}^+$ ) [68]	масс-спектрометрия [69] $\gamma$ -спектрометрия [40] $\gamma$ -спектрометрия [40]	Радиоэкологический мониторинг, термоха- линная циркуляция*
$^{90}\text{Sr}$	29,0 лет	Преимущественно растворенная ( $\text{Sr}^{2+}$ ) [68]	$\beta$ -спектрометрия [41, 42] ЖС-спектрометрия [42]	Радиоэкологический мониторинг
$^{239}\text{Pu}$ $^{240}\text{Pu}$	$2,41 \cdot 10^4$ лет $6,56 \cdot 10^3$ лет	Преимущественно на взвеси ( $\text{PuO}_2$ ), рас- творенная ( $\text{PuO}_2^+$ ) [70]	$\alpha$ -спектрометрия [42]	Радиоэкологический мониторинг
$^3\text{H}$	12,32 года	Растворенная ( $\text{H}^+$ )	ЖС-спектрометрия [37] масс-спектрометрия [37]	Радиоэкологический мониторинг
$^{210}\text{Pb}$	22,2 года	Распределен между морской водой и взве- шенным веществом (более 90% хлорид- ные комплексы, основной 60 % $\text{PbCl}_2$ ) [71]	$\beta$ -спектрометрия [43] ЖС-спектрометрия [43]	Параметры седимен- тации и потоки РОС
$^{210}\text{Po}$	138,4 сут	Распределен между морской водой и взве- шенным веществом (гидролизированные формы $\text{Po}^{4+}$ ) [72]	$\alpha$ -спектрометрия [43] ЖС-спектрометрия [43]	

Продолжение табл. 1.1

1	2	3	4	5
<sup>223</sup> Ra <sup>224</sup> Ra	11,4 сут 3,66 сут	Преимущественно растворенная (Ra <sup>2+</sup> ) [73]	RaDeCC [56]	Потоки подземных вод в океан
<sup>226</sup> Ra <sup>228</sup> Ra	1600 лет 5,75 лет	Преимущественно растворенная (Ra <sup>2+</sup> ) [73]	γ-спектрометрия [52]	Потоки подземных вод в океан
<sup>234</sup> Th	24,1 сут	Распределен между морской водой и взвешенным веществом (гидролизированные формы Th <sup>4+</sup> ) [74]	β-радиометрия [48]	Параметры седиментации и потоки РОС
<sup>7</sup> Be	53,3 сут	Распределен между морской водой и взвешенным веществом (гидролизированные формы Be <sup>2+</sup> ) [75]	γ-спектрометрия [62]	Вертикальный перенос
<sup>32</sup> P <sup>33</sup> P	14,3 сут 25,3 сут	Распределен между морской водой и планктоном (органические и неорганические формы PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) [76]	ЖС-спектрометрия [65]	Вертикальный перенос, биодинамика фосфора

\*Термохалинная циркуляция – циркуляция, образовавшаяся вследствие перепада плотности воды, возникающего в океане из-за неоднородности распределения солености и температуры.

Пробоотбор является важной частью методики анализа радионуклида в морской воде. Распределение ряда радионуклидов между морской водой и взвешенным веществом делает необходимой стадию фильтрования. Важен ряд деталей в организации пробоотбора, позволяющий избежать ошибок. Отсутствие стадии фильтрования приводит к методическим ошибкам: определяется суммарная концентрация радионуклида в морской воде, а не его растворенная форма. Для фильтрования морской воды в гидрохимии наиболее часто используются мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм. Однако пробы большого объема морской воды практически никогда не фильтруют через мембранные фильтры, потому что из-за наличия взвешенного вещества и высокодисперсных коллоидов мембранные фильтры позволяют отфильтровать в лучшем случае до 10 л (в среднем 5 л) морской воды с очень небольшой скоростью (наиболее распространенный мембранные фильтры с диаметром 47 мм и порами 0,45 мкм позволяют проводить фильтрование со скоростью 50 мл/мин) [46]. В случае медленного фильтрования отделенное взвешенное вещество выступает адсорбентом растворенных в воде радионуклидов, искажая информацию о распределении. Однако зачастую объем проб составляет сотни литров и доходит в ряде случаев до нескольких м<sup>3</sup>. Поэтому широко используют промышленные фильтры механической очистки от взвеси, применяемые в водоподготовке. Они представляют собой полипропиленовые картриджи высотой 5 или 10 дюймов с размером пор 0,5; 1; 5; 10; 25 мкм [77]. Их использование позволяет не только отделять большую часть взвешенного вещества на фильтрах с наименьшим размером пор, но и делить взвешенное вещество на различные фракции. Полипропиленовые картриджи с высотой 10 дюймов позволяют быстро фильтровать пробы со скоростью до 20 л/мин.

Для отбора проб большого объема рекомендуется использовать скважинные насосы из нержавеющей стали (рисунок 1.4), вибрационные насосы, для прокачки проб через сорбент – перистальтические, позволяющие обрабатывать до четырех проб одновременно (рисунок 1.5), мембранные насосы [78].



*а*

*б*

Рисунок 1.4 – Отбор проб (*а*) и расположение емкостей для отбора проб (*б*)  
(125.2 рейс НИС «Профессор Водяницкий», 2 по 27 декабря 2022 г.)



Рисунок 1.5 – Параллельное пропускание четырех проб через сорбент  
перистальтическим насосом

Одной из ошибок при проведении пробоотбора является неправильный выбор скорости фильтрования и пропускания пробы через колонку. Верхний

предел скорости фильтрования определяется характеристиками полипропиленовых картриджей и составляет до 20 л/мин для картриджей высотой 10 дюймов. Фильтрование на малых скоростях с параллельным проведением процесса сорбции чревато получением искаженных данных в результате концентрирования радионуклидов из морской воды на префильтре. Высокодисперсные частицы взвеси, отделенные на префильтре, выступают как сорбент ряда радионуклидов. Специальных исследований по определению зависимости сорбции радионуклидов на взвешенном веществе, отделенном на фильтре, от скорости фильтрования не проводилось, но это следует из практического опыта автора и свойств многих радионуклидов активно адсорбироваться на взвеси (например, коэффициент распределения плутония на взвеси доходит до  $10^6$  мл/г [27]). Поэтому пробы обычно фильтруют с максимально возможной для полипропиленовых картриджей скоростью.

#### **1.4 Варианты осуществления сорбционного концентрирования**

В настоящее время наиболее широко используются два варианта концентрирования, позволяющие определить эффективность извлечения радионуклида из морской воды [78]:

- 1) с двумя адсорберами (рисунок 1.6);
- 2) с одним адсорбером и с добавлением природных или радиоактивных изотопов в качестве трассеров эффективности сорбции (рисунок 1.7).

Далее будут рассмотрены преимущества и недостатки этих вариантов.

Эффективность сорбции при использовании двух адсорберов определяется по формуле [79]:

$$E = 1 - \frac{B}{A}, \quad (1.2)$$

где  $A$  и  $B$  – активность радионуклида на сорбенте в первом и втором адсорбере.



Рисунок 1.6 – Извлечение  $^{137}\text{Cs}$  из проб морской воды сорбентом ФСС  
двухколоночным методом



Рисунок 1.7 – Извлечение  $^{32}\text{P}$ ,  $^{32}\text{P}$  из проб морской воды оксидом алюминия  
одноколоночным методом

Далее рассчитывают активность радионуклида на первом адсорбере:

$$C = \frac{A}{E}. \quad (1.3)$$

Данный метод позволяет обходиться без добавления трассеров для определения эффективности сорбции. Однако он имеет ряд недостатков. Во-первых, число операций пробоподготовки и счетных образцов для определения концентрации одного радионуклида увеличивается в два раза. Во-вторых, активность второго адсорбера чаще всего мала и поэтому определяется с большей погрешностью.

Еще одной проблемой при использовании двух адсорберов является вымывание активного компонента с сорбента. Этот процесс часто недооценивается исследователями, хотя он может существенно исказить величину эффективности сорбции.

Применение одного адсорбера для проведения концентрирования возможно в следующих случаях: когда достоверно известно, что в данных условиях радионуклид извлекается количественно, или, когда добавляется трассер (стабильный или радиоактивный) в исходную пробу. У этого варианта есть ряд преимуществ. При использовании одного адсорбера необходимо делать радиохимическую пробоподготовку и измерение только одной пробы. Эффективность сорбции более точно определяется с использованием стабильного или радиоактивного трассера, чем с использованием отношения активностей радионуклида на первом и втором адсорберах. В случае использования стабильных элементов их концентрации в исходной и конечной пробах достаточно просто и быстро определяются с помощью атомно-абсорбционной спектрофотометрии, эмиссионной фотометрии пламени, а также масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Для этого собирают пробу полностью и

определяют конечную концентрацию [80, 81], или отбирают пробы через определенные объемы пропущенного раствора, что дает возможность построить кривую элюирования [82].

Механический унос сорбента также вносит погрешность в результаты измерений, особенно при использовании высокодисперсных сорбентов. Уменьшение размера частиц сорбента приводит к увеличению эффективности сорбции, однако при этом вырастают гидродинамическое сопротивление и время прокачки пробы. Ряд сорбентов имеет большой разброс частиц по размерам согласно их техническим условиям, например, сорбент Анфеж выпускается с размером частиц 0,01 – 2,5 мм. Пропускание больших проб через сорбент занимает много времени, тогда как в экспедиционных условиях часто стоит задача отбора и обработки большого числа проб. Кроме того, из-за уплотнения сорбента скорость пропускания раствора может существенно падать. Чтобы предотвратить это, рекомендуется удалять мелкую фракцию отсевом.

Для техногенных радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  прямое извлечение из морской воды изучалось наиболее широко. Для других радионуклидов подобные исследования широко не проводились по ряду причин. Например, в ряде методик сорбционное извлечение и очистка от примесей проводятся не напрямую, а после соосаждения радионуклида на коллекторе, например, гидроксиде железа(III) или фосфате кальция. Далее осадок промывается, отделяется от раствора и растворяется в кислоте для дальнейшего селективного концентрирования радионуклида. Такая схема используется для анализа радионуклидов  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$ , в некоторых методиках анализа  $^{90}\text{Sr}$ . В случае короткоживущих радионуклидов (например,  $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ) их применение для получения количественных характеристик сорбции затруднительно, поэтому извлечение проводят с использованием стабильных изотопов, а в качестве характеристики выступает эффективность сорбции (степень извлечения радионуклида из морской воды), полученная двухколоночным методом или с добавлением стабильного изотопа.

## 1.5 Сорбционное концентрирование техногенных радионуклидов

### 1.5.1 Сорбционное концентрирование $^{137}\text{Cs}$ из морской воды

Методы сорбционного извлечения и концентрирования  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды активно применяются в последние четыре десятилетия для радиоаналитического определения  $^{137}\text{Cs}$ . С помощью селективных сорбентов можно проводить быстрое извлечение и концентрирование  $^{137}\text{Cs}$  из больших объемов природных вод, что дает возможность добиться значительного упрощения аналитической процедуры по сравнению с процессами соосаждения. Наиболее распространенными являются сорбенты на основе фосформолибдата аммония [83] и гексацианоферратов переходных металлов (ГЦФ-ПМ) [83, 84].

Порошки ГЦФ-ПМ могут быть использованы в чистом виде для извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды. Так, например, Roger и др. [85] предложили использовать для этих целей колонки небольшого размера. Однако широкое распространение получили именно композитные сорбенты представляющие ГЦФ-ПМ, иммобилизованную на различных инертных носителях. Нанесение ГЦФ-ПМ на инертный носитель позволяет предотвратить его вымывание и получить материалы с высокой механической и гидромеханической прочностью [86].

Особенность фиксации ГЦФ-ПМ определяется целым рядом физико-химических характеристик, одной из которых является наличие функциональных обменных групп. Закрепление сорбционно-активной фазы на носителях, не обладающих ионообменными свойствами, происходит вследствие адгезии или механической фиксации кристаллов ГЦФ-ПМ. В случае, если носитель содержит привитые функциональные группы, имеет место дополнительное электростатическое взаимодействие частиц ГЦФ-ПМ с ними [87].

Модифицирование ионообменных смол стало один из первых способов синтеза композитных сорбентов. Получаемые таким образом наполненные ионообменные смолы широко используются для анализа концентрации  $^{137}\text{Cs}$  в

морской воде [78, 88, 89]. Особенностью синтеза таких материалов является необходимость последовательной обработки ионообменной смолы растворами солей переходного металла и ГЦФ-калия.

К следующей условной группе можно отнести материалы, полученные путем иммобилизации ГЦФ-ПМ на носителях, не содержащих функциональные обменные группы. Такие сорбенты могут быть синтезированы, как последовательной обработкой носителей растворами солей переходного металла и ГЦФ- $K^+$  [90 – 92], так и непосредственно модифицированием суспензией ГЦФ-ПМ [93 – 96], что упрощает процесс. Использование природного сырья, в том числе возобновляемого, в качестве носителя позволяет снизить стоимость сорбентов при промышленном производстве. Чаще всего применяют целлюлозное сырье, а также алюмосиликаты. К таким материалам, например, относятся сорбенты Никет [97, 98] и Анфеж [99 – 108]. Кроме того, имеется большое число работ, посвященных реальному применению ГЦФ-сорбентов на целлюлозном носителе [100 – 105, 109 – 111].

В качестве новых перспективных носителей следует упомянуть цеолит-имидазольные каркасы [112], мезопористые силикагели [113], аэрогели [114], гидрогели [115], которые показали высокие сорбционные характеристики при извлечении цезия из морской воды. Однако их широкому применению препятствует коммерческая недоступность. В динамических условиях нано-сорбенты обладают высоким гидродинамическим сопротивлением и не позволяют достичь высоких скоростей пропускания раствора.

Анализ работ, посвященных исследованию ГЦФ-сорбентов, показывает, что сорбционные характеристики в значительной степени зависят от типа переходного металла в составе неорганической фазы. В работе [116] Pekárek и др. авторы отмечают, что сорбционная емкость ГЦФ различного состава по отношению к цезию снижается следующим образом: ГЦФ- $Co^{2+}$  > ГЦФ- $Ni^{2+}$  > ГЦФ- $Zn^{2+}$  > ГЦФ- $Cu^{2+}$  > ГЦФ- $Fe^{3+}$ . Позднее, Vincent и др. [117] и Nilchi и др. [118] получили отличающиеся ряды снижения емкости ГЦФ-сорбентов по отношению к цезию. Подобные расхождения авторы связывают с особенностями

формирования сорбционно-активной фазы, свойства которой зависят от способа получения композитного сорбента [86, 117]. Было также отмечено несоответствие величины обменной емкости значению коэффициента распределения [117]. Так, несмотря на низкие показатели обменной емкости, значения коэффициентов распределения  $^{137}\text{Cs}$ , полученные при использовании сорбентов ГЦФ- $\text{Fe}^{3+}$ , уступают лишь сорбентам на основе ГЦФ- $\text{Co}^{2+}$ . Указанные факты в значительной степени усложняют прогнозирование сорбционных характеристик ГЦФ-сорбентов, поэтому для реальной оценки эффективности подобных материалов требуется проведение серии сравнительных экспериментов.

Следующим этапом развития ГЦФ-сорбентов является получение волокнистых материалов. Волокнистые композитные сорбенты, модифицированные ГЦФ или другим активным компонентом, благодаря развитой удельной поверхности могут обеспечивать высокую скорость ионообменного процесса, что приводит к более полному извлечению радионуклидов при повышенных скоростях пропускания морской воды, и поэтому данный тип материалов может считаться наиболее перспективным. Волокнистые сорбенты могут быть получены предварительной прививкой функциональных групп на поверхность волокна, что обеспечивает фиксацию ГЦФ-ПМ в процессе модифицирования [87, 119 – 122]. Несмотря на явные достоинства такого метода, прививка функциональных групп на волокно усложняет синтез, поэтому был разработан оригинальный способ получения волокнистых сорбентов [123, 124]. Суть метода заключается в обработке полиэфирного волокна раствором хитозана, содержащего суспензию ГЦФ- $\text{Zn}^{2+}$ , с последующей обработкой разбавленным раствором  $\text{NaOH}$ . Данные материалы были успешно апробированы в экспедиционных условиях. К сожалению, волокнистые сорбенты на текущий момент недоступны для использования ввиду отсутствия их налаженного промышленного выпуска.

В работе [125] предлагается получение композитного материала путем модифицирования ферроцианидом калия и меди свежесформованных хитозановых гранул. Данный материал прошел успешные испытания в экспедиционных условиях при радиоэкологическом мониторинге Карского и Баренцева морей.

В научной литературе приводится информация, что для извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды может быть использована селективная резорцинформальдегидная смола [126 – 128]. Достоинством такого ионита является возможность многократного его использования после элюирования и регенерации.

Создан композитный материал на резорцинформальдегидной смоле с различным содержанием силиката бария, испытания которого показали, что увеличение концентрации силиката бария приводит к уменьшению коэффициентов распределения цезия [129].

Высокие коэффициенты распределения цезия также были получены на силикотитанате  $\text{STS Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [130]. Сорбенты, представленные в работах [131 – 133], показали низкие параметры извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды.

По изученным литературным данным составлены таблица 1.2, в которой представлены результаты сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды в статических условиях, и таблица 1.3, в которой приведены радиохимические выходы при сорбции  $^{137}\text{Cs}$  в динамических условиях.

Исходя из рассмотренных данных, наиболее эффективным методом извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды является одноколоночный метод с добавлением стабильного цезия в качестве трассера.

$^{135}\text{Cs}$  концентрируется с другими изотопами цезия рассматриваемыми выше методами. Он распадается с максимальной энергией бета-частиц 269 кэВ, однако, его радиометрическому измерению с помощью бета-счета препятствует  $^{137}\text{Cs}$ , также присутствующий в образце, с активностью, которая обычно составляет на пять порядков больше. Поэтому  $^{135}\text{Cs}$  измеряют методами масс-спектрометрии [68].

Таблица 1.2 – Параметры сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды и искусственной морской воды в статических условиях

Сорбент (производитель)	Раствор	$V/m$ , мл/г	$K_p$ , мл/г	Ссылка
1	2	3	4	5
Amberlite IRA-904 – ферроцианид меди (Национальный институт радиологических наук, Япония)	Морская вода	100	$9,99 \cdot 10^4$	[88]
		200	$9,98 \cdot 10^4$	
		1000	$1,10 \cdot 10^5$	
		2000	$1,16 \cdot 10^5$	
НКФ-ГТД – ферроцианид никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана (УрФУ, РФ)	Искусственная морская вода	2500	$4,1 \cdot 10^4$	[91, 92]
НКФ-ГЛ – ферроцианид никеля-калия на основе природного клиноптилолита Шивыртуйского месторождения Забайкальского края России (УрФУ, РФ)			$3,0 \cdot 10^4$	
НКФ-КЛ – ферроцианид никеля-калия на основе кварцглауконитового концентрата Каринского месторождения Челябинской области России (УрФУ, РФ)			$5,0 \cdot 10^4$	
Термоксид-35 – ферроцианид никеля-калия на основе гидратированного диоксида циркония (АО ПНФ «Термоксид», РФ)	Искусственная морская вода	2500	$6,1 \cdot 10^4$	[91]
Термоксид-3А – фосфат циркония (АО ПНФ «Термоксид», РФ)			750	

Продолжение табл. 1.2

1	2	3	4	5
Микотон-Cs – ферроцианид калия-меди на основе хитинсодержащего волокнистого материала Микотон (НИЦ «Курчатовский институт», РФ)	Морская вода	100	$(1,8 \pm 0,8) \cdot 10^4$	[94]
		500	$(3,1 \pm 1,4) \cdot 10^4$	
		1000	$(3,4 \pm 1,5) \cdot 10^4$	
		10000	$(4,8 \pm 2,2) \cdot 10^4$	
Анфеж – ферроцианид железа-калия на основе целлюлозного носителя (ООО «Эксорб», РФ)	Морская вода	-	$(9,4 \pm 0,7) \cdot 10^5$	[103]
	Искусственная морская вода	-	$(1,1 \pm 0,8) \cdot 10^6$	[111]
		1000	$8,1 \cdot 10^3$	
Анионообменная смола Biograd AG 1-X4 Cl, пропитанная MnO <sub>2</sub> (Техасский университет А&М, США)	Искусственная морская вода	1000	7,59	[111]
Наноструктурированный мезопористый MnO <sub>2</sub> (Техасский университет А&М, США)			51,3	
Биогенный MnO <sub>2</sub> (Техасский университет А&М, США)			9,77	
Самособранные монослои с Mn <sup>3+</sup> на мезопористом носителе (Техасский университет А&М, США)			6,46	
Влажный MnO <sub>2</sub> (Техасский университет А&М, США)			339	

Продолжение табл. 1.2

1	2	3	4	5
Самособранные монослои с $Mn^{4+}$ на мезопористом носителе (Техасский университет A&M, США)	Искусственная морская вода	1000	12,3	[111]
ZIF-8-FC – ферроцианид калия на основе цеолит-имидазольного каркаса (Пусанский национальный университет, Республика Корея)	Искусственная морская вода	1000	$4,3 \cdot 10^4$	[112]
CoFC – кристаллический ферроцианид кобальта (Институт разделительной химии Маркуля, Франция)	Морская вода	2000	$6 \cdot 10^5$	[113]
CoFC@Silica-Py – ферроцианид кобальта, нанесенный на пористый нанокompозит на основе диоксида кремния (Институт разделительной химии Маркуля, Франция)			$8 \cdot 10^5$	
CoFC@Glass-Py – ферроцианид кобальта, нанесенный на пористый нанокompозит на основе стекла (Институт разделительной химии Маркуля, Франция)			$3 \cdot 10^5$	
VBAC-Co-FC – ферроцианид кобальта на основе нейлоновых волокон, привитых винилбензилтриметиламмоний хлоридом $CH_2=CHC_6H_4CH_2N(CH_3)_3Cl$ (Университет Чиба, Япония)	Морская вода	100	$4,9 \cdot 10^3$	[120]

Продолжение табл. 1.2

1	2	3	4	5
SSS-Co-FC – ферроцианид кобальта на основе нейлоновых волокон, привитых сульфонат стиролом натрия $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ (Университет Чиба, Япония)	Морская вода	100	$4,9 \cdot 10^3$	[120]
Композитные аэрогели на основе карбида титана инкапсулированные в альгинат натрия (Национальный университет Кёнпук, Республика Корея): – PBMX-I <sub>sphere</sub> – PBMX-II <sub>sphere</sub> – PBMX-III <sub>sphere</sub>	Искусственная морская вода	1000	$1,06 \cdot 10^4$ $7,70 \cdot 10^4$ $1,03 \cdot 10^5$	[114]
Композитные гидрогели, содержание ГЦФ (Университет Лидса, Великобритания): – DG(Cu) – DHG(Cu) – DHG(Fe) – DHG(step-Fe) – DHG(step-Cu)	Морская вода	1000	$7,75 \cdot 10^2$ $9,78 \cdot 10^4$ $2,26 \cdot 10^4$ $3,19 \cdot 10^4$ $2,38 \cdot 10^4$	[115]

Продолжение табл. 1.2

1	2	3	4	5
СФХГ-SO <sub>4</sub> -ФЦ – свежесформованные хитозановые гранулы, модифицированные ферроцианидом калия и меди (НИЦ «Курчатовский институт», РФ)	Морская вода	1000	2,3·10 <sup>3</sup>	[125]
Резорциноформальдегидные смолы (Институт химии ДВО РАН, РФ): – RF130(K) – RF160(K) – RF190(K) – RF210(K) – RF130(Na) – RF160(Na) – RF190(Na) – RF210(Na)	Морская вода	1000	1,6·10 <sup>3</sup>	[126]
			2,3·10 <sup>3</sup>	
	3,4·10 <sup>3</sup>	[126, 127]		
4,1·10 <sup>3</sup>	[127]			
1,5·10 <sup>3</sup>		[127]		
2,4·10 <sup>3</sup>	[127]			
3,4·10 <sup>3</sup>		[127]		
4,5·10 <sup>3</sup>	[127]			
		100	1,0·10 <sup>4</sup>	[127]

Продолжение табл. 1.2

1	2	3	4	5
<p>Хитозан-ферроцианидные сорбенты (ХФЦ) (Институт химии ДВО РАН, РФ):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– ХФЦ Zn-K</li> <li>– ХФЦ Cu-K</li> <li>– ХФЦ Ni-K</li> </ul>	Морская вода	1000	$8,0 \cdot 10^3$ $1,55 \cdot 10^5$ $5,01 \cdot 10^5$	[124]
<p>Композитный материал на резорцинформальдегидной смоле с различным содержанием силиката бария, масс. % (Институт химии ДВО РАН, РФ):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– 0</li> <li>– 4,5</li> <li>– 10,9</li> <li>– 15,4</li> <li>– 28,2</li> <li>– 100</li> </ul>	Морская вода	1000	$2,81 \cdot 10^3$ $2,75 \cdot 10^3$ $2,94 \cdot 10^3$ $1,48 \cdot 10^3$ 910 0	[129]

Продолжение табл. 1.2

1	2	3	4	5
Силикотитанат STS $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Техасский университет А&М, США)	Искусственная морская вода	500	$2,85 \cdot 10^4$	[130]
		1000	$2,82 \cdot 10^4$	
		2500	$1,90 \cdot 10^4$	
		5000	$1,85 \cdot 10^4$	
		7500	$9,8 \cdot 10^3$	
		10000	$9,0 \cdot 10^3$	
Монтмориллонит Черкасского месторождения (Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Украина)	Морская вода	500	30	[131]
Монтмориллонит Черкасского месторождения с осажденным на его поверхности $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с массовой долей 5 % (Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Украина)			45	

Таблица 1.3 – Параметры сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды в динамических условиях

Сорбент (производитель)	Раствор	Пропущенный объем, л	Скорость пропускания, к.о./мин	Добавка цезия	Радиохимический выход, %	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7
AMP-PAN – аммоний молибдофосфат на ПАН (Triskem Int., Франция)	Подкисленная морская вода	106	11,2	25 мг/л	88,7 ± 0,3	[83]
		93	11,4		88,8 ± 0,4	
		101	12,8		84,9 ± 0,5	
		95	9,7	4 мг/л	94,1 ± 0,3	
		98	13,0		86,3 ± 0,5	
		96	11,9		85,7 ± 0,6	
KNiFC-PAN – ферроцианид никеля-калия на ПАН (Triskem Int., Франция)		97	11,5		92,4 ± 0,4	
		98	11,5		94,4 ± 0,3	
		101	11,7	4 мг/л	93,0 ± 0,4	
		102	10,4		91,5 ± 0,5	
		100	11,7		93,2 ± 0,5	

Продолжение табл. 1.3

1	2	3	4	5	6	7
Amberlite IRA-904 – ферроцианид меди (Национальный институт радиологических наук, Япония)	Морская вода	102	11,2	4 мг/л	91,9 ± 0,5	[83]
		100	10,0		92,7 ± 0,5	
		98	11,0		88,3 ± 0,5	
		101	11,6		91,6 ± 0,5	
		100	12,6		90,9 ± 0,5	
		102	18,8		85,6 ± 0,6	
		40	10	0,1 мг/л	95,0	[84]
			20		82,0	
			40		68,0	
			10	0,4 мг/л	85,0	
			20		72,0	
			40		57,0	
			10	4 мг/л	46,0	
			20		38,0	
40	30,0					

Продолжение табл. 1.3

1	2	3	4	5	6	7
Amberlite IRA-904 – ферроцианид меди (Национальный институт радиологических наук, Япония)	Морская вода	1,5	0,1	-	99,9	[89]
		1,5	0,5		99,9	
		1,5	1,0		99,8	
		3	1,0		99,4	
		1,5	1,2		94,4	
		3	1,2		90,9	
AMP-SiO <sub>2</sub> – аммоний молибдофосфат на SiO <sub>2</sub> (Канадзавский университет, Япония)	Морская вода	40	11,0	0	99,9	[90]
		60			77,0	
		80			50,0	
KCFC-SiO <sub>2</sub> – ферроцианид калия-кобальта на SiO <sub>2</sub> (Канадзавский университет, Япония)	Морская вода	40	5,5	0	99,0	[90]
		60			97,0	
		80			90,0	
		100			77,0	
		40	99,9			
100	97,5					

Продолжение табл. 1.3

1	2	3	4	5	6	7
Анфеж – ферроцианид железа-калия на основе целлюлозного носителя (ООО «Эксорб», РФ)	Морская вода	80	20	-	86,6 ± 4,2	[101, 104]
		80	18		88,2 ± 3,5	
		80	16		94,1 ± 2,6	
		80	20		88,2 ± 3,3	
		150	20		85,8 ± 4,2	
	150	24	89,5 ± 1,1			
	Морская вода	200	4 – 8	-	95,0	[105]
Морская вода	10	8,3	-	49,1	[106]	
		10,3		97,1		
Ферроцианид калия-кобальта КСФС 1 – 3 мм (Техасский университет А&М, США)	Морская вода	10	10,7	-	89,3	[106]
4,4			99,8			
3			87,3			
Ферроцианид калия-кобальта КСФС 88 – 250 мкм (Техасский университет А&М, США)						
FeCN-SAMMS (ГЦФ на самособранных моно-слоях на мезопористых опорах) (Техасский университет А&М, США)						

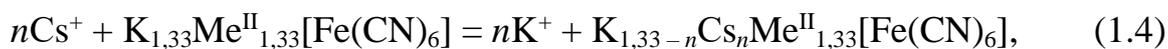
Продолжение табл. 1.3

1	2	3	4	5	6	7
Волокно на основе ферроцианида меди (Институт ядерных исследований Далата, Вьетнам)	Морская вода	4	3,0	$3 \cdot 10^{-4}$ Бк/л	100	[122]
		4,5			96,3	
		5			82,0	
		300	12,5	-	100	
CFS Zn-K – ферроцианид цинка-калия на основе гранулированного хитозана (Институт химии ДВО РАН, РФ)	Морская вода	20	7,0	30 Бк/л	99,0	[123]
		100			82,0	
Резорцинформальдегидная смола (Институт химии ДВО РАН, РФ)	Морская вода	0,7	0,125	0,3 Бк/л	95,0	[126, 127]
Ферроцианид циркония (АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»)	Морская вода	25	5,7	-	81,6	[132, 133]
		160	8,5		53,1	
		90	14,2		34,6	
		160	25,6		29,4	
		240	28,4		27,8	
		200	39,8		27,0	
		250	39,8		29,0	

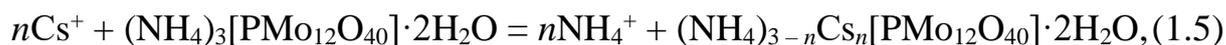
Продолжение табл. 1.3

1	2	3	4	5	6	7
Ферроцианид циркония (АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»)	Морская вода	350	42,6	-	29,5	[132, 133]
		360	56,8		22,6	
		390	59,7		19,0	
		540	85,2		16,3	
		320	85,2		20,4	
		340	324		16,2	
Ферроцианидно-органический ионит на основе АВ-18Г (АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»)	Морская вода	70	20,0	-	3,20	[132, 133]
Ферроцианидно-органический ионит на основе АВ-18Г, предварительно насыщенный стабильным $^{133}\text{Cs}$ (АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»)		60	5,7		35,5	
		60	14,2		25,7	
		90	17,0		13,2	
		40	20,0		11,0	
		40	25,6		7,90	

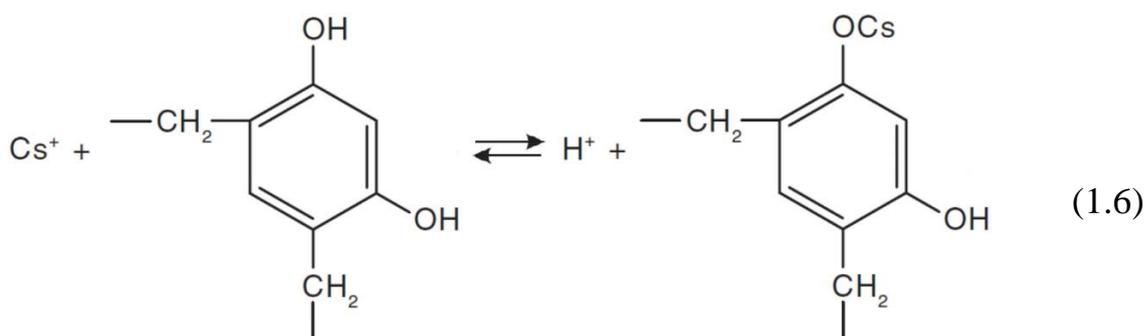
Механизм сорбции цезия сорбентами на основе ферроцианидов переходных металлов представлен формулой [134]:



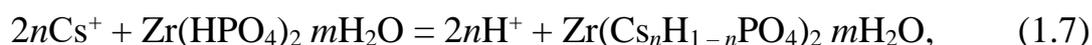
сорбентами на основе аммоний молибдофосфата [135]:



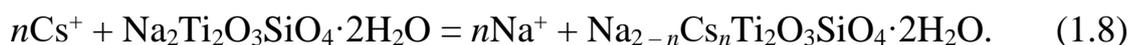
резорциноформальдегидными сорбентами [127]:



сорбентом на основе фосфата циркония (Термоксид-3А) [136]:



силикотитанатом [130]:



Изучение физико-химических закономерностей сорбции позволяет определить максимальные обменные характеристики сорбентов, а также сорбенты, обладающие наиболее высокими кинетическими характеристиками.

В ряде научных статей приведены сборные таблицы с максимальными обменными емкостями по цезию [115, 117, 137, 138] тех или иных сорбентов из различных сред. Однако данных по обменным емкостям при изучении извлечения цезия из морской воды или искусственной морской воды относительно немного, что наглядно видно из таблицы 1.4. А в статье [96], в которой рассматриваются результаты извлечения цезия из морской воды, определение максимальной емкости сорбентов проводится из однокомпонентных модельных растворов.

Таблица 1.4 – Максимальная обменная емкость сорбентов, полученная при извлечении цезия из морской воды

Сорбент (производитель)	Раствор	$V/m$ , мл/г	$q_m$ , мг/г	Ссыл- ка
1	2	3	4	5
AMP-SiO <sub>2</sub> – аммоний молибдофосфат на SiO <sub>2</sub> (Канадзавский университет, Япония): – 42 – 60 меш – 60 – 80 меш – 80 – 100 меш	Морская вода	50	9,5	[90]
			10,8	
			13,8	
КСFC-SiO <sub>2</sub> – ферроцианид калия-кобальта на SiO <sub>2</sub> (Канадзавский университет, Япония) – 42 – 60 меш – 60 – 80 меш			1,9	
			2,6	
NCFC-SiO <sub>2</sub> 60 – 80 меш – ферроцианид ка- лия-кобальта на SiO <sub>2</sub> (Канадзавский универ- ситет, Япония)			2,5	
Ферроцианид меди (II) на мезопористом ди- оксиде кремния FC-Cu-EDA-SAMMS (Тихо- океанская северо-западная национальная ла- боратория, США)	Морская вода	10000	17,1	[139]

1	2	3	4	5
Гексацианоферрат (II) железа (III) (Тихоокеанская северо-западная национальная лаборатория, США)	Морская вода	10000	12,5	[139]

### 1.5.2 Сорбционное концентрирование $^{90}\text{Sr}$ из морской воды

В научной литературе прямому сорбционному концентрированию  $^{90}\text{Sr}$  из морской воды уделено мало внимания. В основном рассматривается извлечение из модельных растворов  $\text{NaCl}$  или  $\text{CaCl}_2$  в статических условиях. Однако полученные в присутствии ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  коэффициенты распределения  $\text{Sr}^{2+}$  могут не совпадать с коэффициентами распределения  $\text{Sr}^{2+}$  при сорбции из морской воды.

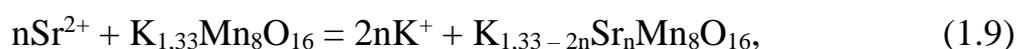
Согласно изученным литературным данным для извлечения  $^{90}\text{Sr}$  из морской воды и ЖРО, содержащих морскую воду, в настоящее время разработан ряд эффективных сорбентов: сорбционно-реагентный материал на основе силиката бария СРМ-Sr [140 – 143], композитный материал на основе резорцинформальдегидной смолы и 15,4 – 28,2 масс.% силиката бария [129, 144], силикат бария и алюмосиликат бария [145], гексафторсиликат бария [146], Микотон, модифицированный сульфатом бария [147], а также силикотитанат STS  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [130].

Широкое распространение для извлечения  $^{90}\text{Sr}$  из морской воды в статических условиях получили сорбенты, содержащие в качестве активного компонента  $\text{MnO}_2$ . Наибольший коэффициент распределения показал сорбент МДМ [142, 143], который представляет собой высокодисперсный диоксид марганца. Однако в динамических условиях на нем тяжело реализовать высокие скорости пропускания морской воды поскольку он обладает высоким гидродинамическим сопротивлением.

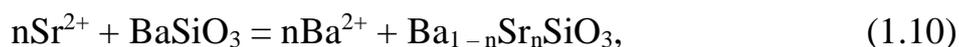
Также было показано, что высокий коэффициент распределения имеют сорбенты на основе бирнессита ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) [148], предназначенные для извлечения  $^{90}\text{Sr}$  из ЖРО, содержащих морскую воду.

По изученным литературным данным составлена таблица 1.5, в которой приведены коэффициенты распределения  $\text{Sr}^{2+}$  при извлечении из морской воды или искусственной морской воды.

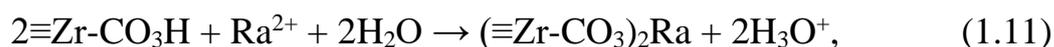
Механизм сорбции стронция сорбентами, модифицированными  $\text{MnO}_2$ , представлен формулой [149]:



сорбентами на основе солей бария [150]:



сорбентом на основе карбонат содержащего диоксида циркония (Термоксид 3К) [151]:



силикотитанатом [130]:

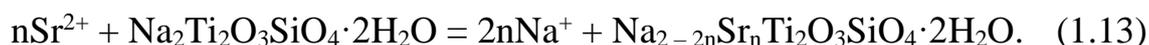


Таблица 1.5 – Параметры сорбции стронция из морской воды и искусственной морской воды в статических условиях

Сорбент (производитель)	Раствор	$V/m$ , мл/г	$K_p$ , мл/г	Ссылка
1	2	3	4	5
Термоксид-3К – модифицированный гидратированный карбонат содержащий диоксид циркония (АО ПНФ «Термоксид», РФ)	Искусственная морская вода	400	110	[91]
НКФ-ГТД – ферроцианид никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана (УрФУ, РФ)			110	
МД-ГТД – диоксид марганца на основе гидратированного диоксида титана (УрФУ, РФ)			190	
НКФ-ГЛ – ферроцианид никеля-калия на основе природного клиноптилолита Шивыртуйского месторождения Забайкальского края России (УрФУ, РФ)		64		
НКФ-КЛ – ферроцианид никеля-калия на основе кварцглауконитового концентрата Каринского месторождения Челябинской области России (УрФУ, РФ)		87		
Монтмориллонит Черкасского месторождения (Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, Украина)	Морская вода	500	10	[131]

Продолжение табл. 1.5

1	2	3	4	5
Композитный материал на резорцинформальдегидной смоле с различным содержанием силиката бария, масс. % (Институт химии ДВО РАН, РФ): – 0 – 4,5 – 10,9 – 15,4 – 28,2 – 100	Морская вода		0	[129]
		100	$4,0 \cdot 10^3$	
			$2,3 \cdot 10^4$	
			$6,0 \cdot 10^4$	
			$6,0 \cdot 10^4$	
			$1,8 \cdot 10^4$	
Силикотитанат STS $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Техасский университет А&М, США)	Искусственная морская вода	50	$2,26 \cdot 10^4$	[130]
		100	$1,23 \cdot 10^4$	
		140	$8,2 \cdot 10^3$	
		180	$4,3 \cdot 10^3$	
		250	$1,64 \cdot 10^3$	
		400	580	
		1000	210	

Продолжение табл. 1.5

1	2	3	4	5
Монтмориллонит Черкасского месторождений с осажденным на его поверхности $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с массовой долей 5 % (Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, Украина)	Морская вода	500	15	[131]
Са–Mg фосфат на основе доломита (Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси): – PD-1 ( $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_3 \cdot 8,7\text{H}_2\text{O}$ ) – PD-2 ( $\text{CaMg}_{1,5}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)_2 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ ) – PD-3 ( $\text{Ca}_{0,6}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_y(\text{HPO}_4)_{1,6-y}(\text{CaCO}_3)_{4,7}(\text{MgO})_{5,1-x} \cdot 7,8\text{H}_2\text{O}$ )	Искусственная морская вода	500	13 179 40	[138]
ФММ – гидратированный магниевый манганит на волокнистой основе (Институт химии ДВО РАН, РФ)	Морская вода	1000	315	[140]
ДМТ – гранулированный термически обработанный диоксид марганца (Институт физической химии и электрохимии РАН, РФ)			125	
Силикотитанат IE-911 (UOP LLC, США)			70	
TiIE-96 (UOP LLC, США)			11	
Титанат натрия (TiNa) (пилотный образец; Allied Signal, США)			70	
Стирол-дивинилбензольная смола Duolite C-467 (Rohm&Haas, США)			7	

Продолжение табл. 1.5

1	2	3	4	5
СРМ-Sr – сорбционно-реагентный материал на основе силиката бария (Институт химии ДВО РАН, РФ)	Морская вода	1000	$1,26 \cdot 10^4$	[140]
		100	$6,0 \cdot 10^4$	[141]
		500	$6,0 \cdot 10^3$	
		1000	$3,0 \cdot 10^3$	
	Искусственная морская вода	200	$(6,4 \pm 0,3) \cdot 10^3$	[142, 143]
Синтетический иванюкит $\text{Na}_{0,98} - 1,51\text{K}_{0,92} - 1,02\text{Ca}_{0,00} - 0,04[(\text{Ti}_{4,09} - 4,58\text{Fe}_{0,00} - 0,02\text{Si}_{2,92} - 2,95\text{Al}_{0,05} - 0,08\text{O}_{15,36} - 16,18)] \cdot (6 - 8)\text{H}_2\text{O}$ (Кольский научный центр РАН, РФ)	Искусственная морская вода	200	$61 \pm 3$	[142]
$29 \pm 2$				
SL-3 титаносиликат (Кольский научный центр РАН, РФ)				
МДМ – модифицированный диоксид марганца (Институт физической химии и электрохимии РАН, РФ)	Искусственная морская вода	200	$590 \pm 30$	[142, 143]
Синтетический шабазит IE-95 (UOP LLC, США)	Искусственная морская вода	200	$70 \pm 5$	[143]
Титаносиликат натрия TiSi-Na (Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАНУ, Украина)			$520 \pm 20$	

Продолжение табл. 1.5

1	2	3	4	5
Силикат бария $BaSiO_3 \cdot 2,3H_2O$ (Институт химии ДВО РАН, РФ)	Морская вода	1000	$8,0 \cdot 10^4$	[145]
Алюмосиликат бария $BaAl_2Si_2O_8 \cdot 2,6H_2O$ (Институт химии ДВО РАН, РФ)		40	$1,29 \cdot 10^3$	
		400	$1,95 \cdot 10^3$	
		1000	$1,33 \cdot 10^3$	
Гексафторсиликат бария $BaSiF_6$ (АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»)	Морская вода	1000	$9,0 \cdot 10^3$	[146]
Биополимер Микотон (ООО «Микотон-Агликон», Украина)	Морская вода	1000	330	[147]
MSB15 – Микотон, модифицированный 15 масс. % $BaSO_4$ (НИЦ «Курчатовский институт», Россия)			$1,15 \cdot 10^3$	
MDM15 – Микотон, модифицированный 15 масс. % $MnO_2$ (НИЦ «Курчатовский институт», Россия)			580	
Сорбенты типа бирнессита (Институт химии ДВО РАН, РФ): – $MnO_2(105)$ – $MnO_2(500)$ – $MnO_2(500)HNa$	Морская вода	1000	520 890 $1,24 \cdot 10^3$	[148]

Продолжение табл. 1.5

1	2	3	4	5
Сорбенты типа бирнессита (Институт химии ДВО РАН, РФ): – MnO <sub>2</sub> (105) – MnO <sub>2</sub> (500) – MnO <sub>2</sub> (500)HNa	Искусственная морская вода	1000	950 1,69·10 <sup>3</sup> 1,83·10 <sup>3</sup>	[152]
Чистая альгинатная пена (Корейский институт геонаук и минеральных ресурсов (KIGAM), Южная Корея)	Морская вода	1000	397	
Альгинатная пена иммобилизованная 10% цеолита (Корейский институт геонаук и минеральных ресурсов (KIGAM), Южная Корея)			692	
SZ-6 – анионное слоистое соединение (NC <sub>4</sub> H <sub>12</sub> )(NC <sub>2</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> [In <sub>3</sub> (pydc) <sub>6</sub> ]·13,1H <sub>2</sub> O, где pydc = 2,5-пиридиндикарбоновая кислота (Сианьский научно-исследовательский институт высоких технологий, Китай)	Морская вода	10	8,9	[153]
		20	3,5	

Необходимо также отметить сорбционные материалы на основе краун-эфиров [154, 155], позволяющие извлекать радионуклиды из сложных многокомпонентных сред. Однако прямое извлечение радионуклидов из морской воды с использованием этих материалов невозможно из-за низких коэффициентов распределения [156]. Предварительно проводят концентрирование радионуклидов соосаждением с последующим экстракционно-хроматографическим отделением от сопутствующих примесей [42]. В настоящее время для селективного сорбционного концентрирования стронция получен ряд сорбентов на основе дициклогексил-18-краун-6 и его производных [157 – 162]. Наиболее известны из них Sr Resin [157, 159] и ТК100 [162], они коммерчески доступны.

Для сорбционного концентрирования и очистки  $^{90}\text{Sr}$  разработан ряд методик с использованием экстракционно-хроматографических смол на основе краун-эфиров [163, 164]. Однако данные методы плохо адаптированы к определению  $^{90}\text{Sr}$  в морской воде: методика [164] более подходит для анализа пресных вод, а методика, приведенная в статье [163], нуждается в доработке для анализа  $^{90}\text{Sr}$ , поскольку реальная концентрация  $^{90}\text{Sr}$  в большинстве морей на порядок ниже, а увеличение объема пробы связано с повышением количества стабильного стронция в пробе и необходимостью увеличения количества сорбента.

В ряде научных статей приведены сборные таблицы с максимальными обменными емкостями по стронцию [165, 166] тех или иных сорбентов из различных сред. Однако данных по обменным емкостям при изучении извлечения стронция из морской воды или искусственной морской воды относительно немного, что наглядно видно из таблицы 1.6.

Кроме того, в ряде публикаций [152, 166], в которых рассматриваются результаты извлечения стронция из морской воды, определение максимальной емкости сорбентов проводится из однокомпонентных модельных растворов.

Таблица 1.6 – Максимальная обменная емкость сорбентов, полученная при извлечении стронция из морской воды

Сорбент (производитель)	Раствор	$V/m$ , мл/г	$q_m$ , мг/г	Ссылка
Сорбент типа бирнессита $MnO_2(500)HNa$ (Институт химии ДВО РАН, РФ)	Искусствен- ная морская вода	1000	8,8	[148]
Гидроксиапатит (Sigma-Aldrich, США): – биогенный, аморфный – наноструктурированный, кристалличе- ский	Морская вода (90 %)	150	2,3 0,21	[167]

### 1.5.3 Сорбционные методы в анализе изотопов $^{239,240}Pu$ в морской воде

Прямое сорбционное концентрирование  $^{239,240}Pu$  из морской воды не получило широкого распространения. Для концентрирования плутония и ряда других изотопов используется соосаждение с  $MnO_2$  [168] или с  $Fe(OH)_3$  [169]. Отделение плутония от сопутствующих элементов основано на восстановлении до  $Pu^{4+}$  нитритом натрия с последующим выделением нитратных комплексов  $Pu^{4+}$  на высокоосновных анионообменных смолах. В качестве трассеров выхода используются изотопы  $^{236}Pu$  и  $^{242}Pu$ .

Коллектор  $MnO_2$  образуется при сопропорционировании  $MnCl_2$  и  $KMnO_4$ , которые вносят в морскую воду, корректируя pH до слабощелочной среды [168]. Основными недостатками осадительных методов являются трудоемкость, необходимость декантации/сифонирования больших объемов морской воды, при которых происходят некоторые потери радионуклида.

Так, в одном из первых методов [169] концентрирования изотопов плутония с рядом других радионуклидов из морской воды было соосаждение с

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ , который является универсальным коллектором. Далее, после растворения осадка в концентрированной  $\text{HNO}_3$ , изотопы плутония отделяются от примесей на высокоосновной анионообменной смоле Bio-Rad AG21-K с последующей десорбцией смесью концентрированной  $\text{HCl}$  и 1 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$ . В настоящее время эти методики усовершенствованы – на смену химическим методам очистки сопутствующих радионуклидов от примесей пришли селективные экстракционно-хроматографические сорбенты [42].

Предложены методики быстрого определения актинидов в морской воде с использованием экстракционно-хроматографических сорбентов TEVA Resin, UTEVA Resin, TRU Resin, DGA Resin [170, 171].

Так, при использовании методики TEVA + TRU Resin [170] средний химический выход, оцененный по  $^{236}\text{Pu}$ , при пропускании от 2 до 8 л морской воды составил 89,3 %, методики TEVA + DGA Resin [170] – средний химический выход, оцененный по  $^{242}\text{Pu}$ , при пропускании от 16 до 80 л морской воды составил 86,4 %, методики TEVA Resin [170] – средний химический выход, оцененный по  $^{236}\text{Pu}$ , при пропускании от 10 до 20 л морской воды составил 91,1 %, методики TEVA + UTEVA Resin [171] – средний химический выход, оцененный по  $^{242}\text{Pu}$ , при пропускании 10 л морской воды составил 72,3 %.

Однако недостатком данных методик является высокая стоимость сорбционных материалов, которая, с учетом необходимости массового пробоотбора в морских экспедициях, не позволяет ожидать ее широкого внедрения.

## **1.6 Сорбционное концентрирование природных радионуклидов**

### **1.6.1 Сорбционные методы в анализе изотопов $^{210}\text{Pb}$ , $^{210}\text{Po}$ в морской воде**

Как и в случае концентрирования плутония, сорбционные методы не получили широкого распространения для прямого концентрирования  $^{210}\text{Pb}$  и

$^{210}\text{Po}$  из морской воды. Для их концентрирования используются методы соосаждения с  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [172 – 174] и с  $\text{MnO}_2$  [173, 175], метод Co-APDC – соосаждение свинца с использованием дитиокарбамата пирролидина кобальт-аммония [173, 174].

Для отделения  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  от сопутствующих радионуклидов предложены экстракционно-хроматографические сорбенты на основе краун-эфиров Sr Resin и Pb Resin [43, 176 – 178]. В сорбентах используется один и тот же краун-эфир – ди-трет-бутилдициклогексил-18-краун-6, но различные разбавители краун-эфира: в Sr Resin – октанол-1, в Pb Resin – изодеканол. Кроме того, различается концентрация краун-эфира в разбавителе: в Sr Resin это 1 моль/л раствор, в Pb Resin – 0,75 моль/л.

Сорбент Sr Resin и его аналоги позволяют проводить определение  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$ . Их разделение осуществляется за счет использования различных условий десорбции. При анализе  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  с использованием Sr Resin их отделение от примесей, достигается путем пропускания 8 моль/л азотнокислого раствора через сорбент. Десорбцию  $^{90}\text{Sr}$  проводят 0,05 моль/л  $\text{HNO}_3$ , десорбцию  $^{210}\text{Pb}$  – 6 моль/л  $\text{HCl}$  или 0,05 моль/л цитратом аммония.

При анализе  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  для сорбции используют 2 моль/л солянокислые растворы. В этих условиях  $^{90}\text{Sr}$  не извлекается.  $^{210}\text{Po}$  десорбируется 0,1 – 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ ,  $^{210}\text{Pb}$  – 0,05 моль/л цитратом аммония. Сорбент Pb Resin из-за более низкой концентрации краун-эфира используется только для  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$ , при этом выход  $^{210}\text{Po}$  может быть ниже на 15 – 25 %, чем при использовании Sr Resin [177].

Для извлечения  $^{210}\text{Pb}$  из морской воды в ряде работ [111, 179, 180] предлагается использовать сорбенты на основе соединений марганца. Так, в работе [111] извлечение проводят хемосорбентами на основе  $\text{MnO}_2$ , в работе [179] используют магнетит, модифицированный 14%-ным  $\text{MnO}_2$ , а в работе [180] используют картриджи, модифицированные оксигидроксидом марганца.

В работе [172] было предложено извлечение  $^{210}\text{Pb}$  волокном, пропитанным  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  однако для достижения высокой эффективности извлечения авторами предлагается пропускание морской воды через сорбент со скоростью всего 50 – 60 мл/мин, что неприемлемо в экспедиционных условиях ввиду высокой продолжительности обработки единичной пробы и, соответственно, необходимости иметь большое количество емкостей для получения данных о вертикальном распределении концентрации  $^{210}\text{Pb}$  с высоким пространственным разрешением.

### 1.6.2 Сорбционное концентрирование изотопов радия и тория из морской воды

Для извлечения изотопов радия и тория из морской воды наиболее часто используются сорбенты на основе смешанных оксидов марганца. Обычно химический состав данных сорбентов описывают упрощенной формулой  $\text{MnO}_2$ , однако было показано [78, 162], что в их состав входят соединения  $\text{K}_{1,33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  и  $\text{K}_{1,39}\text{Mn}_3\text{O}_6$ . Именно они отвечают за хемосорбцию ряда радионуклидов, находящихся в воде в ионной форме, например, изотопов радия. В качестве механизма сорбции радия нами был предложен ионный обмен, представленный формулой [78]:



Сорбенты на основе  $\text{MnO}_2$  извлекают изотопы тория и  $^7\text{Be}$ , растворенная форма этих радионуклидов концентрируется по механизму физической адсорбции для нейтральных гидролизованных форм или ионного обмена для положительно-заряженных форм.

В качестве носителя  $\text{MnO}_2$  используются мембранные фильтры [181], полипропиленовые картриджи [180, 182], акрилатное волокно [183, 184], целлюлозное волокно [184], а также гранулированный  $\text{MnO}_2$  без носителя [185].

Использование Nuclear filters (мембранных фильтров, модифицированных  $\text{MnO}_2$ ) для морской воды проблематично, так как концентрация изотопов радия в морской воде на порядок ниже [186], чем в пресной.

Наиболее широкое применение для концентрирования изотопов радия получил сорбент на основе акрилового волокна и  $\text{MnO}_2$ . Разработанный У. Муром в 70-х годах, он прочно вошел в мировую практику и в настоящее время производится и поставляется совместно с установками RaDeCC для измерения короткоживущих изотопов  $^{223}\text{Ra}$  и  $^{224}\text{Ra}$  [187]. Для измерения  $^{223}\text{Ra}$  и  $^{224}\text{Ra}$  волокно с остаточной влажностью около 10% помещают в систему, через которую циркулирует гелий. Распад дочерних изотопов радона  $^{219}\text{Rn}$  и  $^{220}\text{Rn}$  регистрируется в детекторе. Долгоживущие изотопы  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$  можно измерить после радиохимической подготовки [188]. Результат работы [52] говорит о том, что для навески 20 – 25 г сорбента на основе акрилового волокна и  $\text{MnO}_2$  наблюдается количественное извлечение  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$  при скорости пропускания 1 – 2 л/мин из морской воды объемом 0,5 – 2 м<sup>3</sup>.

Ряд методов выделения и определения изотопов радия в природных и биологических образцах обсуждаются в работе [189]. Однако предлагаемые методы либо показывают низкую эффективность извлечения, либо имеют предел обнаружения выше концентрации изотопов радия в морской воде (0,5 – 3 Бк/м<sup>3</sup>), либо не предназначены для извлечения радия из морской воды. Так, эффективность сорбции  $^{228}\text{Ra}$  1 г коммерчески доступного сорбента Mn Resin [185] фирмы Triskem International из 1 л искусственной морской воды со скоростью пропускания 20 мл/мин составляет 91,3%. При увеличении скорости пропускания искусственной морской воды до 50 мл/мин эффективность сорбции  $^{228}\text{Ra}$  падает до 70 %, при скорости более 100 мл/мин до 45 %, более 200 мл/мин до 30 %, что существенно усложняет обработку большого объема проб.

Сорбционное концентрирование  $^{234}\text{Th}$  не получило широкого распространения из-за необходимости выполнения детального профилирования для

изучения потоков РОС и анализа концентрации короткоживущего радионуклида непосредственно в экспедиционных условиях. Основным методом для концентрирования  $^{234}\text{Th}$  является соосаждение с  $\text{MnO}_2$  [175]. Для концентрирования  $^{234}\text{Th}$  предлагалось использовать картриджи, пропитанные  $\text{MnO}_2$  [182], но достоверность определения эффективности извлечения остается под вопросом, поскольку получить идентичные по эффективности картриджи достаточно сложно. В работе [59] показана возможность извлечения  $^{234}\text{Th}$  из морской воды сорбентами на основе акрилатного волокна и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

## **1.7 Сорбционное концентрирование космогенных радионуклидов**

### **1.7.1 Сорбционное концентрирование $^7\text{Be}$ из морской воды**

Первый метод сорбционного концентрирования  $^7\text{Be}$  из морской воды с использованием гранулированного оксида алюминия предложил W.B. Silker [12]. Данный метод имеет ряд преимуществ. Оксид алюминия – дешевый и широкодоступный материал, используемый для очистки газов на промышленных предприятиях и в ряде других областей. Возможно прямое измерение адсорберов в сосудах Маринелли методом  $\gamma$ -спектрометрии. Степени извлечения  $^7\text{Be}$  при высоких скоростях фильтрования пробы (около 10 к.о./мин) невелики – менее 60%, однако это позволяет достоверно определить активность на втором адсорбере и эффективность сорбции. При использовании проб объемом 2 – 8 м<sup>3</sup> измерение активности возможно даже с использованием сцинтилляционных  $\gamma$ -спектрометров. Данный метод успешно используется и в настоящее время, полученные данные позволили построить математическую модель распределения  $^7\text{Be}$  в поверхностном слое Черного моря [190, 191].

В то же время в зарубежных исследованиях для извлечения  $^7\text{Be}$  из морской воды широко используются сорбенты на основе  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и акрилатного волокна [58] или полипропиленовых картриджей [77]. Некоторые исследова-

тели [58, 82] используют пробы морской воды объемом 400 – 700 л с добавлением стабильного изотопа в качестве трассера эффективности сорбции. Далее волокно озоляется, зола запрессовывается в определенную геометрию для измерения методом  $\gamma$ -спектрометрии. Счетные образцы с последующей радиохимической подготовкой могут использоваться для определения активности  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  [77]. Очевидно, что в настоящее время используемый в работах [58, 82] метод является наиболее эффективным для концентрирования  $^7\text{Be}$ , поскольку эффективность извлечения более точно определяется по стабильному изотопу, а также отсутствует необходимость измерения второго адсорбера, которая происходит зачастую с большей погрешностью. Значения эффективности сорбции могут быть получены при измерении проб морской воды методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Однако при использовании проб небольшого объема необходимы низкофоновые  $\gamma$ -спектрометры. В качестве недостатков этого метода следует указать большое количество используемого волокна – 200 г на одну пробу, а также возможность вымывания  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  из носителя. Присутствие в растворе после сорбции коллоидного  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  может приводить к сорбции вносимого стабильного бериллия, неравномерному распределению бериллия в аликвоте, взятой для определения эффективности извлечения, и, как следствие, к погрешностям определения эффективности извлечения.

Также необходимо отметить, что в работах [111, 192] показана возможность извлечения  $^7\text{Be}$  из искусственной морской воды сорбентами на основе диоксида марганца (анионообменной смолой Biorad AG 1-X4 Cl, пропитанной  $\text{MnO}_2$ , биогенно-произведенным  $\text{MnO}_2$  и наноструктурированным мезопористым  $\text{MnO}_2$ ). Получены высокие коэффициенты распределения  $^7\text{Be}$  ( $K_p > 10^3$  мл/г).

### 1.7.2 Сорбционное концентрирование $^{32}\text{P}$ , $^{33}\text{P}$ из морской воды

Возникновение дефицита биогенных элементов в морской воде является следствием их потребления морскими микроорганизмами. В этом случае биологическая продуктивность экосистемы определяется элементом с наибольшим дефицитом. Фосфор наиболее часто является биогенным элементом, определяющим скорость образования первичной продукции [193]. Короткоживущие космогенные изотопы фосфора позволяют получить значения параметров биодинамики фосфора в морской среде [63].

Существует два принципиальных подхода к этому вопросу. Первый основан на стандартном методе, используемом в биологии для изучения обмена веществ [194]. Проводится отбор проб морской воды, содержащей микроорганизмы, в морскую воду добавляется радиотрассер (наиболее часто  $^{32}\text{P}$ ), далее через определенное время вода фильтруется для удаления микроорганизмов, поглощающих  $^{32}\text{P}$ , и определяется остаточная активность  $^{32}\text{P}$ . Этот метод имеет существенное преимущество – возможна обработка большого числа проб, так как используемые активности легко измеряются большинством моделей  $\beta$ -радиометров. Кроме того, отсутствует трудоемкая процедура радиохимической подготовки проб. Основным недостатком является сложность организации работы (наработка, закупка, доставка) с короткоживущим изотопом (за сутки теряется 5 % активности). До недавнего времени производство  $^{32}\text{P}$  в России было прервано. Этот метод успешно развивал в СССР известный океанолог Ю.И. Сорокин [195].

Второй подход был предложен пионером в области изучения космогенных радионуклидов Д. Лалом [196, 197]. Этот метод основан на концентрировании  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  из морской воды волокном, модифицированным  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ранее  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  успешно использовался как коллектор для соосаждения радионуклидов из дождевой воды [198]. В работе [196] приведено сравнение эффективности данного волокна с сорбентами Dowex в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -форме. Для чего через сорбенты пропускали  $10 \text{ м}^3$  морской воды с различной скоростью. Показано,

что волокно на основе  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  более эффективно извлекает фосфор из морской воды [196]. Однако данный метод имеет следующие недостатки: необходимо обрабатывать пробы большого объема (до  $10 \text{ м}^3$ ), быстро проводить процедуры радиохимической пробоподготовки, использовать ультранизкофоновые приборы. В связи с этими трудностями количество работ в этой области достаточно ограничено.

Методы Д. Лала развивала в своих работах С. Benitez-Nelson [199] из Woods Hole Oceanographic Institute. С. Benitez-Nelson впервые предложила использовать полипропиленовые картриджи, пропитанные  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , для извлечения  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  из морской воды [65]. Данные картриджи, модифицированные  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , использовались также в работе [77] в большой системе фильтрации и концентрирования большого объема (LV-FiCS), через которую пропускалось несколько тонн морской воды. Однако данная система не получила большого распространения в связи с необходимостью простоя исследовательского судна на станции для отбора одной пробы от 3 до 5 ч, для построения же вертикального профиля необходимое время отбора проб увеличивалось кратно количеству точек в профиле. Модифицированные картриджи более эффективно извлекают фосфор из морской воды, чем волокно, но обладают высоким гидродинамическим сопротивлением. Использование двух адсорберов для получения данных о степени извлечения требует дорогостоящего насосного оборудования. Кроме того, эта величина будет содержать методическую погрешность, связанную с вымыванием  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с носителя. А использование одного адсорбера с добавлением природного изотопа для определения степени извлечения требует наличия на судне емкостей большого суммарного объема для построения детального профиля.

По изученным литературным данным составлены таблица 1.7, в которой представлены результаты сорбции природных и космогенных радионуклидов из морской воды в статических условиях, и таблица 1.8, в которой приведены радиохимические выходы при сорбции природных и космогенных радионуклидов в динамических условиях.

Таблица 1.7 – Параметры сорбции природных и космогенных радионуклидов из морской воды и искусственной морской воды в статических условиях

Сорбент (производитель)	Извлекаемый радионуклид	Раствор	$V/m$ , мл/г	$K_p$ , мл/г	Ссылка
Анионообменная смола Biorad AG 1-X4 Cl, пропитанная $MnO_2$ (Техасский университет A&M, США)	$^7Be$	Искусственная морская вода	1000	$3,89 \cdot 10^3$	[111, 192]
	$^{210}Pb$			$2,88 \cdot 10^4$	
	$^{234}Th$			$1,07 \cdot 10^6$	
Наноструктурированный мезопористый $MnO_2$ (Техасский университет A&M, США)	$^7Be$			$4,90 \cdot 10^5$	
	$^{210}Pb$			$9,55 \cdot 10^4$	
	$^{234}Th$			$1,23 \cdot 10^8$	
Биогенно-произведенный $MnO_2$ (Техасский университет A&M, США)	$^7Be$			$5,75 \cdot 10^3$	
	$^{210}Pb$			$2,63 \cdot 10^3$	
	$^{234}Th$			$5,50 \cdot 10^4$	
Магнитный адсорбент, полученный нанесением 14 % $MnO_2$ на магнетит (Мельбурнский университет, Австралия)	$^{210}Pb$	Морская вода	20000	$(5,7 - 13,3) \cdot 10^4$	[179]
	$^{226}Ra$			$(7,4 - 13,3) \cdot 10^3$	

Таблица 1.8 – Параметры сорбции природных и космогенных радионуклидов из морской воды и искусственной морской воды в динамических условиях

Сорбент (производитель)	Извлекаемый радионуклид	Раствор	Пропущенный объем, л	Скорость пропускания, к.о./мин	Радиохимический выход, %	Ссылка
1	2	3	5	6	7	8
Акрилатное волокно, модифицированное Fe(OH) <sub>3</sub> (Флоридский международный университет, США)	<sup>7</sup> Be	Морская вода	600	6,4	69,0 ± 3,0	[58]
			400	4	82,0	[82]
			700		76,0	
Акрилатное волокно, модифицированное Fe(OH) <sub>3</sub> (Океанографический институт Скриппса, США)	<sup>7</sup> Be	Морская вода	2000	1,4	80,0	[59]
	<sup>234</sup> Th				80,0	
Акрилатное волокно, модифицированное Fe(OH) <sub>3</sub> (Океанографический институт Вудс-Хоул, США)	<sup>32</sup> P, <sup>33</sup> P	Морская вода	250	2,8 – 4,3	97,0	[65]
			400		95,0	
			550		92,0	
			650		89,0	
			750		86,0	
			1000		81,0	
1200	77,0					

Продолжение табл. 1.8

1	2	3	5	6	7	8
Картриджи, модифицированные Fe(OH) <sub>3</sub> (Океанографический институт Вудс-Хоул, США)	<sup>32</sup> P, <sup>33</sup> P	Морская вода	1000	2,8 – 4,3	100	[65]
			1500		99,0	
			3300		90,0	
			3900		82,0	
			4000		70,0	
Картриджи, модифицированные оксигидроксидом марганца (Институт океанографических наук, Великобритания)	<sup>210</sup> Pb	Морская вода	950 – 2000	-	96,5 ± 2,5	[180]
	<sup>230</sup> Th				91,0 ± 6,0	
	<sup>226</sup> Ra				55,0 ± 24,0	
Большая система фильтрации и концентрирования большого объема (LV-FiCS) на основе картриджей, пропитанных Fe(OH) <sub>3</sub> (Национальный институт радиологических наук, Япония)	<sup>7</sup> Be	Морская вода	5100	43,5	85,0 ± 4,6	[77]
			5500	33,7	86,4 ± 3,9	
			4400	27,1	91,0 ± 3,8	
			5000	30,9	90,6 ± 3,2	
			5100	31,4	87,2 ± 5,5	
			5500	33,7	84,2 ± 3,5	
			4700	28,9	87,3 ± 3,9	

Продолжение табл. 1.8

1	2	3	5	6	7	8
Большая система фильтрации и концентрирования большого объема (LV-FiCS) на основе картриджей, пропитанных Fe(OH) <sub>3</sub> (Национальный институт радиологических наук, Япония)	<sup>32</sup> P	Морская вода	5100	43,5	65,9 ± 1,2	[77]
			5500	33,7	66,5 ± 0,5	
			4400	27,1	77,9 ± 1,0	
			5000	30,9	76,5 ± 0,8	
			5100	31,4	72,8 ± 0,9	
			5500	33,7	66,7 ± 0,6	
Картридж Nytrex II, модифицированный MnO <sub>2</sub> (Osmonics Inc., США)	<sup>234</sup> Th	Морская вода	800	36,4	86,0	[182]
				45,5	39,0	
				68,3	40,0	
Картридж Beta Pure, модифицированный MnO <sub>2</sub> (CUNO Inc., США)				36,4	70,0	
Акрилатное волокно, модифицированное MnO <sub>2</sub> (Океанографический институт Вудс-Хоул, США)	<sup>223</sup> Ra, <sup>224</sup> Ra, <sup>226</sup> Ra	Морская вода	250	2000*	91,0	[184]
				4000*	95,0	
				4500*	80,0	
				2000*	97,0	

Продолжение табл. 1.8

1	2	3	5	6	7	8
CUNO Акрилатное волокно, модифицированное MnO <sub>2</sub> (CUNO Inc., США)	<sup>223</sup> Ra, <sup>224</sup> Ra, <sup>226</sup> Ra	Морская вода	250	4000*	90,0	[184]
CUNO Целлюлозное волокно, модифицированное MnO <sub>2</sub> (CUNO Inc., США)				8000*	100	
				10000*	20,0	
				2000*	91,0	
Hytrex, модифицированный MnO <sub>2</sub> (Osmonics Inc., США)				4000*	91,0	
				8000*	100	
	2000*	75,0				
MnO <sub>2</sub> Resin* (Triskem Int., Франция)	<sup>228</sup> Ra	Искусственная морская вода	1	4000*	70,0	[185]
				7500*	45,0	
				2	91,4	
				5	70,0	
Акрилатное волокно, модифицированное MnO <sub>2</sub> (Океанографический институт Вудс-Хоул, США)	<sup>226</sup> Ra	Морская вода	-	1000*	87,0	[187]
	<sup>228</sup> Ra		-		89,0	

Продолжение табл. 1.8

1	2	3	5	6	7	8
Акрилатное волокно, модифицированное Fe(OH) <sub>3</sub> (Калифорнийский университет, США)	<sup>32</sup> P, <sup>33</sup> P	Морская вода	10000	1,6	90,0	[196]
				3,3	88,0	
				8,3	90,0	
				16,5	85,0	
Fe(OH) <sub>3</sub> -форма Dowex 20 – 50-меш (Калифорнийский университет, США)				2,5	30,0	
				4,1	28,0	
				7,5	20,0	
				14,1	3,00	
				28,3	2,00	
Fe(OH) <sub>3</sub> -форма Dowex 50 – 100-меш (Калифорнийский университет, США)				0,8	50,0	
				1,6	35,0	
				3,3	30,0	
	5,8	28,0				
				9,1	28,0	

\*Скорость пропускания через сорбент дана в мл/мин, объем сорбента не уточняется.

## 1.8 Выводы по главе 1

Наиболее широко для сорбционного концентрирования радионуклидов из морской воды используются неорганические сорбенты. Наиболее эффективными материалами для извлечения  $^{137}\text{Cs}$  являются сорбенты на основе ГЦФ-ПМ. Эти материалы используются достаточно давно для извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из радиоактивных отходов. Опыт их применения успешно перенесен на концентрирование радионуклидов из морской воды. Перспективными могут также считаться резорцинформальдегидные полимеры. Для извлечения  $^{90}\text{Sr}$  и природных радионуклидов наиболее хорошо себя зарекомендовали сорбенты на основе диоксида марганца и силиката бария. Для извлечения космогенных изотопов ( $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$ ) и ряда природных радионуклидов ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$  и  $^{234}\text{Th}$ ) эффективными являются сорбенты на основе гидроксида железа(III). Кроме того, показана эффективность сорбентов на основе диоксида марганца для извлечения  $^7\text{Be}$ .

Для концентрирования радионуклидов из морской воды большое распространение получили волокнистые сорбенты. Они позволяют извлекать из проб большого объема (до нескольких кубических метров) с высокой скоростью (до 10 колоночных объемов в минуту) целый спектр радионуклидов, кроме того, их преимуществом является возможность дальнейшего уменьшения объема проб за счет озоления.

Несомненно, в области изучения радиоактивности морской среды получены значительные успехи. В качестве примеров можно указать моделирование эволюции распределения  $^{137}\text{Cs}$  в Черном, Баренцевом морях и Тихом океане [16]; изучение вклада субмаринной разгрузки в баланс биогенных элементов в Средиземном море, проведенное на основании данных о балансе изотопа  $^{228}\text{Ra}$  [51]; изучение потоков взвешенного органического вещества с высоким разрешением с использованием  $^{234}\text{Th}$  [200] и  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  [201]; исследование скорости апвеллинга по  $^7\text{Be}$  [58], биодинамики фосфора по  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  [199] и,

наконец, недавнее практически детективное исследование, позволившее установить по ряду радионуклидов наличие неизвестного источника радиоактивного загрязнения в Баренцевом море [202].

Остается еще немало интересных методических (совершенствование материалов и методов), и практических (использование материалов и методов для изучения морской среды) задач. Так, в настоящее время все большее значение приобретают масс-спектрометрические методы исследования [134, 202, 203], развиваются автономные буйковые измерители [204] и зондирующие комплексы [205]. В силу наличия многочисленных объектов ядерного наследия актуальной задачей является мониторинг техногенных радионуклидов в морской среде в местах их затопления. Изучение фундаментальных процессов в океане с использованием радиотрассерных методов также актуально ввиду антропогенного воздействия на морскую среду и изменяющегося климата, а также наличия многих малоизученных регионов.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Материалы

Для получения сорбентов использовали полиакрилонитрильное волокно (ПАН-волокно) производства ОАО «Московская шерстопрядильная фабрика» (г. Москва, Россия), представляющее собой чистый 100% полиакрилонитрил без кислорода, как следует из приведенных ниже данных анализа, с толщиной нити 19 мкм [206].

Реагент «Фернел» производства ООО «Урал Процесс Инжиниринг Компания (УПЕК)» (г. Екатеринбург, Россия) [207], основными компонентами которого являются феррат натрия (25,2 – 40,3 масс.%) и гидроксид натрия (47,2 – 68,1 масс.%) [206].

Гидроксид натрия, хлорид железа(III), аммиак, азотная кислота, соляная кислота, серная кислота, сульфосалициловая кислота, аскорбиновая кислота, щавелевая кислота, йодид калия, цианид калия, тиосульфат натрия, хлорид магния, нитрат магния, ацетат аммония, гидрофосфат аммония, молибдат аммония, сульфат аммония, хлорид аммония, сульфат цинка, сурьмяновиннокислый калий, хлористый барий, нитрат алюминия, нитрат цезия, нитрат свинца(II), хлорид стронция, сульфат бериллия, дигидроортофосфат калия, перекись водорода, крахмал, фенолфталеин, трилон Б, винная кислота, гидроксилламин, гидроксилламин сульфат, алюминон, параформальдегид, метанол, ацетон, хлороформ, катионит КУ-2-8 и анионит АВ-17-8 (ООО «АО РеаХим», Москва, Россия), калий марганцовокислый (ООО «НеваРеактив», г. Санкт-Петербург, Россия) имели квалификацию ч.д.а. (чистый для анализа).

Для фильтрования проб морской воды использовались полипропиленовые картриджи с размер пор 0,5 мкм FCPS1M series (Aquafilter Europe Ltd., г. Лодзь, Польша) и нитроцеллюлозные мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм и диаметром 47 мм (ЗАО «Владисарт», г. Владимир, Россия) [208].

Для приготовления ряда исследуемых и градуировочных растворов использовали стандартные образцы растворов (ООО «Ормет», г. Екатеринбург, Россия): Be – МСО 0352:2002, Si – МСО 1722:2011, Mn – МСО 0300:2002, Fe (III) – МСО 0294:2002, Sr – МСО 0148:2000, Cs – МСО 0160:2004, Pb – МСО 0302:2002.

## **2.2 Сорбенты**

Характеристики коммерчески доступных сорбентов, подобранных на основании проведенного литературного обзора и использованных в работе для извлечения техногенных, природных и космогенных радионуклидов из морской воды, представлены в таблице 2.1.

Для концентрирования природных и космогенных радионуклидов сорбент ФЖУ А получали активированием сорбента ФЖУ путем перевода ферроцианида железа(III) в гидроксид железа(III). Для этого непосредственно перед использованием, прямо в колонке ФЖУ обрабатывали 0,5 моль/л NaOH путем пропускания 10 к.о. раствора со скоростью 1 к.о./ч. При этом ферроцианид железа(III) переходил в активный гидроксид железа(III) и становился хорошим коллектором для радионуклидов.

Таблица 2.1 – Характеристики коммерчески доступных используемых сорбентов

Название сорбента, ТУ	Производитель	Внешний вид	Зернение, мм	Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>	Состав сорбента		Ссылка
					Носитель	Сорбционно-активная фаза: содержание, масс. %	
1	2	3	4	5	6	7	8
Сорбенты для извлечения цезия							
Анфеж; ТУ 2165-003-26301393-99	ООО НПП «Эксорб» (г. Екатеринбург)	гранулы синего цвета неправильной формы	0,1 – 1,0	0,25 – 0,4	целлюлоза	ферроцианид железа-калия; не менее 10	[99 – 108]
Никет; ТУ 2165-008-26301393-2005		гранулы зеленого цвета неправильной формы	0,1 – 2,5	0,5 – 0,7	алюмосиликат	ферроцианид никеля-калия; не менее 10	[97, 98, 209]
Уникет; ТУ 2165-012-26301393-2010		гранулы тёмно-синего цвета неправильной формы	0,1 – 2,5	0,8 – 1,2	целлюлоза	ферроцианид железа-калия; не менее 10	[78, 209]

Продолжение табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
ФСС; ТУ2641-012- 57989206-2012	ООО НПП «ЭктосАтом» (г. Москва)	гранулы зеленого цвета неправиль- ной формы	0,2 – 3,0	0,5 – 0,6	силикагель	ферроцианид никеля-калия; 8-10	[78]
ФД-М; ТУ 2641-019- 57983206-2012		гранулы коричне- вого цвета непра- вильной формы	0,5 – 1,0	0,1 – 0,2	фосфорилиро- ванная древе- сина	ферроцианид меди-калия; 5,0-5,5	[210]
ФЖУ		гранулы темно- синего цвета не- правильной формы	0,2 – 3,0	0,5 – 0,6	активирован- ный уголь	ферроцианид железа; не менее 10	–
Axionit RCs; ТУ 222790- 001-67295660- 2013	АО «Аксион – Редкие и Драго- ценные Ме- таллы» (г. Пермь)	гранулы темно- красного цвета неправильной формы	0,3 – 2,0	0,4 – 0,6	сульфирован- ный стирол-ди- винилбензол	резорцино-фор- мальдегидный полимер	[126 – 128]

Продолжение табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
Термоксид 35; ТУ 2641-006- 12342266-2004	АО «Неорганиче- ские сорбенты» (бывший АО ПНФ «Термок- сид», г. Заречный	гранулы темно- зеленого цвета сферической формы	0,4 – 1,5	1,1 – 1,2	гидроксид цир- кония	ферроцианид никеля-калия; 30-35	[91, 211, 212]
Термоксид 3А; ТУ 2641-004- 12342266-2004	Свердловской обл.)	гранулы белого цвета сфериче- ской формы	0,4 – 1,0	1,05 – 1,10	–	фосфат цирко- ния	[91, 213]
НКФ-Ц	УрФУ (г. Екатеринбург)	гранулы светло- коричневого цвета неправиль- ной формы	0,2 – 0,6	0,25 – 0,4	целлюлоза	ферроцианид никеля-калия; не менее 10	[109, 110]
Сорбенты для извлечения стронция и природных радионуклидов							
Модикс, ТУ 2165-015- 26301393-2015	ООО НПП «Эксорб» (г. Екатеринбург)	гранулы черного цвета неправиль- ной формы	0,16 – 0,3	0,6 – 0,9	–	диоксид марганца	[209]

Продолжение табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
ФД, ТУ 2641-018-57983206-2012	ООО НПП «Эк-тосАтом» (г. Москва)	гранулы светло-коричневого цвета неправильной формы	0,1 – 5,0	0,1 – 0,4	фосфорилиро- ванная древе- сина	оксид фосфора(V); не менее 13	[210]
МДМ, ТУ 2641-023-57983206-2012		гранулы темно-коричневого цвета неправильной формы	0,1 – 3,0	0,4 – 0,6	–	оксиды мар- ганца (III, IV)	[142, 143, 214]
ДММ, ТУ 2641-022-57983206-2012		гранулы темно-коричневого цвета неправильной формы	0,1 – 5,0	0,1 – 0,4	целлюлоза	оксиды мар- ганца (III, IV); не менее 5	[78]
СРМ-Sr, ТУ 2164-012-02698192-2007	ИХ ДВО РАН (г. Владивосток)	гранулы светло-серого цвета не- правильной формы	0,25 – 3,0	0,3 – 0,6	–	сорбционно-реа- гентный мате- риал на основе силиката бария	[140 – 143]

Продолжение табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
Термоксид ЗК, ТУ 2641-014- 12342266-2004	АО «Неорганические сорбенты» (бывший АО ПНФ «Термоксид», г. Заречный Свердловской обл.)	гранулы белого цвета сферической формы	0,4 – 1,0	1,05 – 1,10	–	карбонат содержащий диоксид циркония	[138, 214]
Сорбенты для извлечения природных и космогенных радионуклидов							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; ТУ 2163-002- 98708430-2008	ООО «НПП Техпроект» (г. Екатеринбург)	гранулы светло-желтого цвета сферической формы	2,0 – 6,0	0,73 – 0,78	–	оксид алюминия	[12, 190, 191]
ФЖУ А	ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН	гранулы черного цвета неправильной формы	0,2 – 3,0	0,5 – 0,6	активированный уголь	гидроксид железа(III); не менее 10	–

### 2.3 Методика получения ПАН-MnO<sub>2</sub>

Гранулированные сорбенты подвержены увеличению гидродинамического сопротивления при увеличении скорости пропускания при прокачки больших объемов морской воды в экспедиционных условиях. Но данный недостаток практически отсутствует у волокнистых сорбентов. Поэтому нами были синтезированы волокнистые сорбенты на основе диоксида марганца и гидроксида железа(III).

Схема получения сорбента ПАН-MnO<sub>2</sub> представлена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Схема получения сорбента ПАН-MnO<sub>2</sub>

При получении модифицированного сорбента за основу была принята методика [183]. При этом нами впервые определены оптимальные рецептуры синтеза, а именно оценено влияние на сорбционные свойства температуры и продолжительности синтеза сорбента ПАН-MnO<sub>2</sub>, концентрации раствора перманганата калия, используемого при получении сорбента.

100 г распущенного ПАН-волокна переносили в 2 л 0,1 – 1 моль/л раствора KMnO<sub>4</sub>, предварительно нагретого до 65 – 70 °С (рисунок 2.2 а). Во время погружения волокна нагрев останавливали, так как смесь начинает саморазогреваться за счет экзотермической реакции модификации волокна [215]. Установлено, что повышение температуры выше 70°С приводит к резкому снижению гидромеханической прочности готового материала. Для

оценки полноты реакции модифицирования часть волокна периодически отделяли от основной массы и промывали проточной водой. Черный цвет волокна после промывки свидетельствует о полной пропитке. Красное, коричневое, темно-коричневое волокно указывает на «недоваренное» волокно. Другого химического или физического метода контроля полноты покрытия в процессе подготовки волокна не существует. Пропитанное волокно промывали дистиллированной водой до светло-коричневого цвета промывок.



Рисунок 2.2 – Сорбент ПАН- $MnO_2$ : а – получение; б – готовый продукт

Волокно отмывали дистиллированной водой до прозрачных смывов. После отмывки волокно сушили при комнатной температуре или в потоке теплого воздуха, избегая перегрева. После чего волокно распушивали, расчесывая щеткой вдоль волокон. Необходимость операции распушения в разделении слипшихся волокон и удалении мелких частиц.

Готовое волокно имеет черный цвет с бордовым оттенком при прямом ярком освещении (рисунок 2.2 б). Пригодным для использования считается волокно, содержащее  $20 \pm 2 \% MnO_2$  [216]. Содержание  $MnO_2$  определяли прокаливанием образцов волокна массой 1 г в муфельной печи СНОЛ-30/1300-

И1п (AB UMEGA-GROUP, г. Утена, Литва) до конечной температуры 800 °С до постоянной массы.

## 2.4 Методики получения ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub>

Общая схема получения различных видов сорбента на основе ПАН и Fe(OH)<sub>3</sub> представлена на рисунке 2.3.

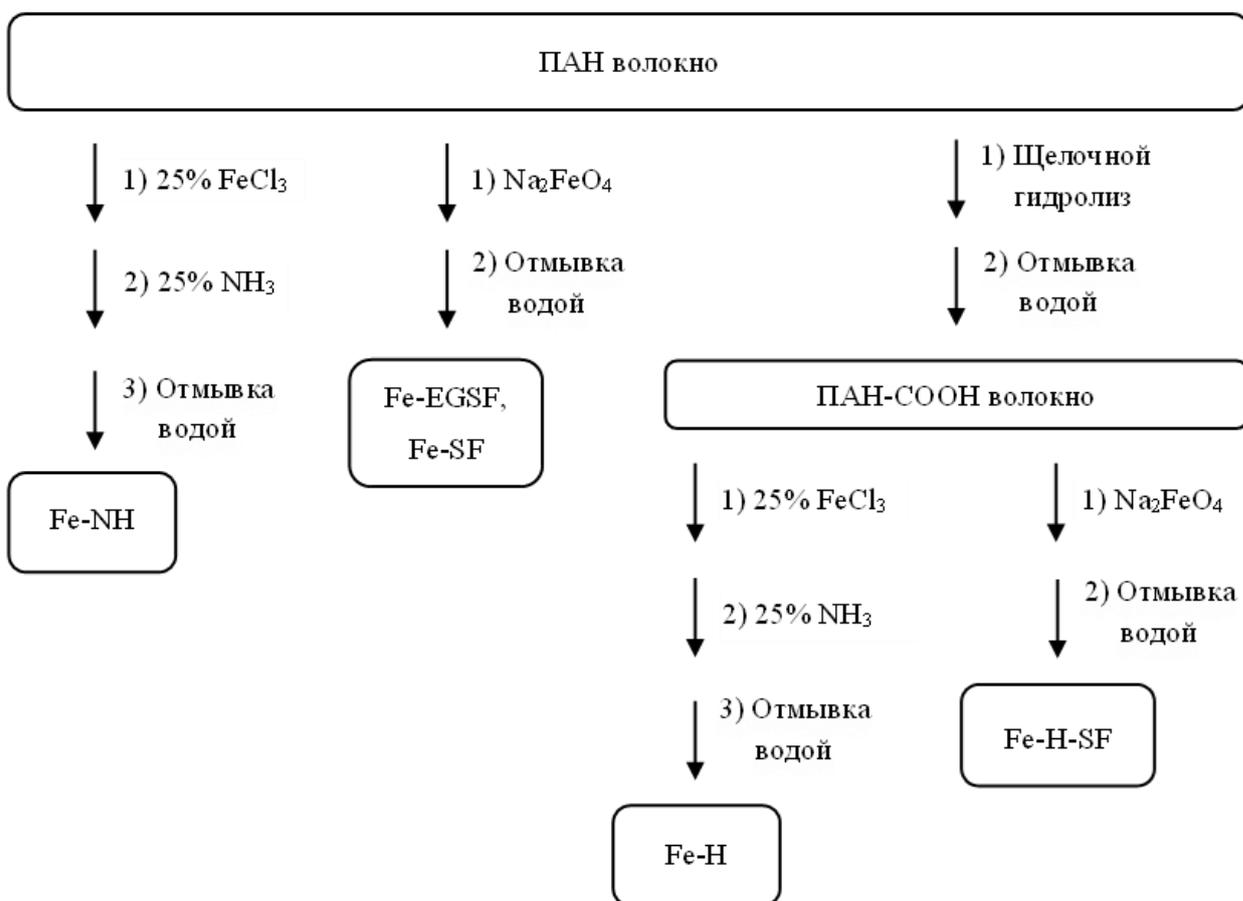


Рисунок 2.3 – Схемы получения различных видов сорбентов ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub>

Сорбенты, полученные по различным методикам, обозначили [206]: с использованием негидролизованного ПАН и осаждением Fe(OH)<sub>3</sub> аммиаком Fe-NH (Non-Hydrolyzed); полученное с использованием электрохимически генерированного Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> – Fe-EGSF (Electrochemically Generated Sodium Ferrate); готового Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> – Fe-SF (Sodium Ferrate); предварительно гидролизованный ПАН с осаждением Fe(OH)<sub>3</sub> аммиаком Fe-H (Hydrolyzed),

предварительно гидролизированный ПАН с обработкой щелочным раствором  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  – Fe-N-SF. Все образцы сорбентов обладают желтым цветом. Содержание гидроксида железа определяли прокаливанием образцов волокна массой 1 г в муфельной печи СНОЛ-30/1300-И1п (АВ UMEGA-GROUP, г. Утена, Литва) до конечной температуры 800 °С до постоянной массы. Далее содержание оксида железа переводили в гидроксид железа [217].

#### **2.4.1 Получение Fe-NH**

По методике, описанной в [218],  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  наносят непосредственно на полиакрилонитрильное волокно раствором  $\text{NH}_3$ . Данная методика была принята за основу при получении сорбента Fe-NH. При этом нами впервые определены оптимальные рецептуры синтеза, а именно оценено влияние на сорбционные свойства температуры и продолжительности синтеза сорбента Fe-NH, концентрации раствора  $\text{FeCl}_3$ , используемого при получении сорбента.

100 г полиакрилонитрильного волокна с толщиной нитей 19 мкм вымачивали при непрерывном перемешивании в 2 л 10 – 30% раствора  $\text{FeCl}_3$  при 80 – 85 °С в течении 3 – 4 мин. Горячее волокно отжимали и погружали в 1 л 25 %  $\text{NH}_3$  на 1 – 2 часа. После пропитанное аммиаком волокно вновь отжимали. Модифицированное волокно отмывали дистиллированной водой до прозрачных смывов. Сушку волокна проводили при комнатной температуре или в потоке теплого воздуха, избегая перегрева. Высушенное волокно распушали [206].

#### **2.4.2 Получение Fe-EGSF с использованием электрохимически генерированного $\text{Na}_2\text{FeO}_4$**

В ряде научных работ описывается возможность получения сорбентов, содержащих химически закрепленное  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  на носителе. Данным методом был приготовлен сорбент Анфеж – берлинская лазурь на целлюлозном

носителе [102]. На первом этапе опилки (носитель целлюлозы) мерсеризовали, т. е. обрабатывали 5% щелочью. Дальнейшую обработку проводили с 0,015 моль/л  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ , полученным электрохимически. В то же время феррат натрия легко окисляет остатки глюкозы с образованием химически закрепленного гидроксида железа(III). Полиакрилонитрильное волокно также зарекомендовало себя как хороший носитель при производстве ряда сорбентов для морской радиохимии [215, 216]. Поэтому нами были проведены эксперименты по получению сорбента на основе полиакрилонитрильного волокна и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с использованием электрохимически генерируемого  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  [206].

Электрохимическую наработку феррата натрия проводили по методике, описанной в работах [102, 219]. Этапы получения волокна Fe-EGSF показаны на рисунке 2.4.

Для проведения электролиза в цилиндрический сосуд помещали полупроницаемое катодное пространство, представляющее собой также цилиндр и занимающее 10 % от объема исходного сосуда. В качестве анода использовали полосу трансформаторного железа  $40 \times 8 \text{ см}^2$ , в качестве катода – графитовый стержень диаметром 1,5 см. Готовую установку заполняли 2 л 10 – 40 % раствора гидроксида натрия.

На 5 минут меняли анод и катод местами, устанавливали ток 1,5А, напряжение 6 – 7 В [29]. Возвращали анод и катод в нормальное положение, устанавливали ток 3 А, напряжение 4 – 6 В. Начиналось образование феррата, наблюдалось изменение окраски на пурпурно-фиолетовую. Нарработку феррата проводили в течении 2 – 2,5 часов.

Контроль количества образовавшегося феррата проводили путем йодометрического титрования [220].

100 г полиакрилонитрильного волокна с толщиной нитей 19 мкм вносили в раствор с наработанным ферратом и вымачивали при 60 – 65 °С в течение ночи до перехода фиолетовой окраски в оранжевую. Готовое волокно отжимали. После модифицированное волокно отмывали дистиллированной водой до прозрачных смывов. Сушку волокна проводили при комнатной

температуре или в потоке теплого воздуха, избегая перегрева. Высушенное волокно распушали [206].



Рисунок 2.4 – Стадии получения волокна Fe-EGSF: *а* – электрохимическая наработка  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ ; *б* – волокно в исходном растворе; *в* – волокно в процессе окисления; *г* – завершающая стадия окисления

### 2.4.3 Получение Fe-SF с использованием готового Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>

Использовался готовый Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, так как этот способ более быстрый и не требует времени на получение Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, как при электрохимическом способе. 2 л 10 – 40 % раствора гидроксида натрия нагревали до температуры 60 °С. В нагретый раствор добавляли реагент «Фернел» до концентрации по феррату натрия 0,1 – 1 моль/л и перемешивали [206, 221].

После чего в полученную смесь вносили 100 г полиакрилонитрильного волокна с толщиной нитей 19 мкм и вымачивали при 60 – 65 °С в течение ночи до перехода фиолетовой окраски в оранжевую. Готовое волокно отжимали. После модифицированное волокно отмывали дистиллированной водой до прозрачных смывов. Сушку волокна проводили при комнатной температуре или в потоке теплого воздуха, избегая перегрева. Высушенное волокно распушали [206].

### 2.4.4 Получение Fe-Н

При получении модифицированного сорбента Fe-Н за основу была принята классическая методика, предложенная в [222]. При этом нами впервые определены оптимальные рецептуры синтеза, а именно оценено влияние на сорбционные свойства температуры и продолжительности синтеза сорбента Fe-Н, гидролиза ПАН-волокна, концентраций растворов хлорида железа и гидроксида натрия, используемых при получении сорбентов.

На первом этапе переводили волокно в карбоксильную форму по реакции:



Для этого 100 г полиакрилонитрильного волокна с толщиной нитей 19 мкм нагревают в 10 – 40 % растворе гидроксида натрия до температуры 60 – 70 °С в течение 2 – 3 ч. После чего волокно промывают и отжимают.

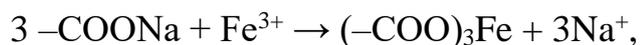
Этот этап до сих пор широко используется для преобразования нитрильного волокна в карбоксильную форму [223, 224]. Выделение аммиака обнаруживают по характерному запаху. При этом волокно становится оранжево-красным (рисунке 2.5). Ранее об этом упоминалось в [225]. Нитрильные группы не переходят в карбоксильные в полной мере, поэтому по данным элементного анализа в [223] содержание азота при переходе из нитрильной формы в карбоксильную изменяется от 41,89 до 39,33 масс.%. Для определения количества карбоксильных групп гидролизованное волокно переводили в кислую форму 0,1 моль/л соляной кислоты и промывали водой. Далее волокно титровали 0,01 моль/л щелочью в присутствии фенолфталеина. Результаты расчетов показывают, что содержание карбоксильных групп составляет 0,0768 ммоль/г или 0,4% от максимальной степени превращения в пересчете на чистый ПАН [206].



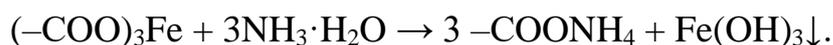
Рисунок 2.5 – ПАН-волокно: *а* – исходное до обработки NaOH; *б* – после обработки NaOH (красное волокно); *в* – готовый продукт.

Далее модификацию проводили аналогично методу, приведенному выше для Fe-NH.

Волокно переходит при избытке железа в форму [206]:



и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  осаждали 25%-ным раствором аммиака:



#### 2.4.5 Получение Fe-H-SF

Исследовалась возможность пропитки полиакрилонитрильного волокна, гидролизованного NaOH, готовым раствором  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ .

100 г полиакрилонитрильного волокна с толщиной нитей 19 мкм нагревали в 2 л 10 – 40 % раствора гидроксида натрия до температуры 60 – 70 °С в течение 2 – 3 ч. После чего волокно промывали и отжимали.

Далее 2 л 10 – 40 % раствора гидроксида натрия нагревали до температуры 60 °С. В нагретый раствор добавляли реагент «Фернел» до концентрации по феррату натрия 0,1 – 1 моль/л и перемешивали [206].

После чего в полученную смесь вносили полиакрилонитрильное волокно и вымачивали при 60 – 65 °С в течение ночи до перехода фиолетовой окраски в оранжевую.

Эксперименты показали, что  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при данном способе получения не закрепляется на гидролизованном полиакрилонитрильном волокне и практически полностью смывается при промывании изделия водой. В результате получается слизистое на ощупь волокно. Дальнейшие исследования не проводились [206].

## 2.5 Исследование сорбентов структурными и физико-химическими методами

### 2.5.1 ПАН-MnO<sub>2</sub>

ИК-спектры сорбента ПАН-MnO<sub>2</sub> получены на приборе IR Tracer-100 (Shimadzu, г. Киото, Япония) и обработаны программным пакетом LabSolutions IR. Образцы сняты в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Дифференциальный термический анализ проводили с использованием дериватографа Q-1000 (MOM, г. Матесалка, Венгрия) в атмосфере неосушенного воздуха со скоростью нагревания образцов 5 °С/мин.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, г. Биллерика, США), рентгенограммы образцов записаны в диапазоне углов  $3^\circ < 2\theta < 85^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  при счете в точке 0,6 с. Идентификацию фазового состава производили с использованием программы «MATCH!» и Crystallography Open Database (COD).

Изображения структуры исследуемых материалов были получены методом растровой электронной микроскопии на приборе Carl Zeiss CrossBeam the XB 1540 (Zeiss Int., г. Оберкохен, Германия), с приставкой для энергодисперсионного анализа [206].

Измерения удельной поверхности проводились на автоматическом сорбтометре Autosorb IQ (Quantachrome, г. Грац, Австрия) по методу низкотемпературной физадсорбции газов. В качестве адсорбтивов применялись аргон, азот и криптон (чистота газов 99,999%). Образцы навеской 1 – 2 г предварительно дегазировались при температуре 200°С на протяжении 80 часов. Измерения с использованием азота, аргона и криптона производились при температуре жидкого азота (77,35 К), при этом регистрация изотерм сорбции аргона и криптона производились до относительного давления, равного 0,5 и 0,3,

соответственно. Площадь удельной поверхности рассчитывалась в рамках модели БЭТ.

### **2.5.2 ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub>**

ИК-спектры соединений записывали на спектрометре Spectrum 1000 (Perkin Elmer, г. Уолтем, США), используя таблетки из KBr.

Дифрактограммы регистрировали на приборе Advance-D8 (Bruker, г. Биллерика, США), используя Cu-K<sub>α</sub>-излучение, в диапазоне углов  $2^\circ < 2\theta < 90^\circ$ , с шагом  $0,02^\circ$  при счете в точке 0,6 с. Волокна мелко нарезали, затем прессовали в форме размером  $1 \times 1 \times 0,5$  см [206].

Термогравиметрический анализа материалов проводили с использованием дифференциально-термического анализатора DTG-60H" (Shimadzu, г. Киото, Япония). Анализ проводили в атмосфере аргона, со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Изображения структуры исследуемых материалов были получены методом растровой электронной микроскопии на приборе Carl Zeiss CrossBeam the XB 1540 (Zeiss Int., г. Оберкохен, Германия), с приставкой для энергодисперсионного анализа [206].

### **2.5.3 Изучение вымывания активного компонента из сорбента**

Пропускали 60 л морской воды через 5 г сорбента ПАН-MnO<sub>2</sub> или ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub> со скоростью 50 мл/мин.

Для оценки вымывания активного компонента из ПАН-MnO<sub>2</sub> 20 мл пробы помещали в колбу на 50 мл, добавляли 0,5 мл раствора винной кислоты (30 г в 100 мл дистиллированной воды) согласно методике [226]. Нейтрализовали концентрированным аммиаком, после чего добавляли еще несколько капель избытка аммиака. Добавляли 1 мл раствора цианида калия (10 г в 100 мл дистиллированной воды) и нагревали в течение 10 мин на паровой бане.

Быстро охлаждали раствор проточной водой до комнатной температуры и последовательно добавляли 2 мл раствора винной кислоты, 1 мл раствора сульфата цинка (5 г в 100 мл дистиллированной воды), 2 мл раствора гидроксиламина сульфата (1 г в 100 мл дистиллированной воды), 0,5 мл раствора формальдоксима (5 г параформальдегида и 11,75 г гидроксиламина сульфата растворяют при нагревании в 100 мл воды) и 2,5 мл концентрированного аммиака. После чего разбавляли водой до метки [226]. Градуировочные растворы с концентрацией марганца 1, 2 и 4 мг/л были приготовлены с использованием МСО Mn 0300:2002 и с реактивами, как и анализируемые пробы. Измеряли оптическую плотность на КФК-3-01 (АО «ЗОМЗ», г. Сергиев Посад, Россия) при 450 нм в кювете 5 см по холостой пробе, приготовленной с реактивами, как и анализируемые пробы.

Для оценки вымывания активного компонента из ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub> 10 мл пробы помещали в мерные колбы на 50 мл, подкисляли 1 моль/л раствором серной кислоты до pH 1 по методике [227]. Добавляли 5 мл 10% раствора сульфосалициловой кислоты и доводили дистиллированной водой объем до метки. Градуировочные растворы с концентрацией Fe<sup>3+</sup> 1, 2 и 4 мг/л были приготовлены с использованием МСО Fe (III) 0294:2002 и с реактивами, как и анализируемые пробы. Измеряли оптическую плотность на КФК-3-01 (АО «ЗОМЗ», г. Сергиев Посад, Россия) при 510 относительно воды.

## **2.6 Исследование эффективности сорбентов в лабораторных условиях**

В качестве жидкой фазы использовали морскую воду, отобранную в Севастопольской бухте Черного моря. Ориентировочный состав морской воды представлен в таблице 2.2 [228, 229].

Таблица 2.2 – Ориентировочный состав морской воды [228, 229]

Ион	Концентрация, мг/л	Ион	Концентрация, мг/л	Ион	Концентрация, мг/л
Cl <sup>-</sup>	8790 – 10600	K <sup>+</sup>	139 – 287	Cu <sup>2+</sup>	(1 – 7)·10 <sup>-3</sup>
Br <sup>-</sup>	25,3 – 42,4	Na <sup>+</sup>	4990 – 6900	Hg <sup>2+</sup>	(0,3 – 0,4)·10 <sup>-3</sup>
F <sup>-</sup>	0,81 – 0,97	Ca <sup>2+</sup>	217 – 269	Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup>	(5 – 40)·10 <sup>-3</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	139 – 202	Mg <sup>2+</sup>	592 – 756	Mn <sup>2+</sup>	(4 – 40)·10 <sup>-3</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	73,2 – 88,2	Sr <sup>2+</sup>	4,46 – 6,05	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(1 – 3,4)·10 <sup>-3</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1290 – 2140	Co <sup>2+</sup>	(0,2 – 1,6)·10 <sup>-3</sup>	Ni <sup>2+</sup>	(0,5 – 3)·10 <sup>-3</sup>

### 2.6.1 Сорбция микроколичеств <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr из морской воды в статических условиях

Перед началом экспериментов в раствор морской воды вносили индикаторные количества радионуклида <sup>137</sup>Cs или <sup>90</sup>Sr в количестве около 10<sup>5</sup> Бк/л и выдерживали в течение 3 суток при комнатной температуре для достижения равновесия различных ионных и радиоактивных форм компонентов раствора [230].

Эксперименты проводили в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой около 0,1 г, взвешенной с точностью 0,0001 г с 20 мл раствора в течение 48 ч. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр «белая лента». Каждый опыт повторяли не менее трех раз [230].

### 2.6.2 Количественное определение <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr в растворе

Удельную активность <sup>137</sup>Cs определяли в фильтрате прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», г. Москва, Россия) с сцинтилляционным детектором CsI (Tl) [127].

Удельную активность  $^{90}\text{Sr}$  определяли в фильтрате прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», г. Москва, Россия) с блоком детектирования  $\beta$ -излучения БДЭБ-70(12) ПЛ с энергетическим диапазоном 50 – 2500 кэВ. Перед измерением пробы выдерживали в течение не менее 14 суток до достижения равновесия пары  $^{90}\text{Sr}$ – $^{90}\text{Y}$  [231]. Погрешность определения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М составляла не более 15%.

По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения ( $K_p$ ) соответствующего радионуклида по формуле (2.4) [231]:

$$K_p = \frac{A_0 - A}{A} \cdot \frac{V_p}{m_c} \text{ мл/г}, \quad (2.4)$$

где  $A_0$  – удельная активность радионуклида в исходном растворе, Бк/л;

$A$  – удельная активность радионуклида в фильтрате, Бк/л;

$V_p$  – объем жидкой фазы, мл;

$m_c$  – масса сорбента, г.

### 2.6.3 Сорбция из морской воды в статических условиях

Для оценки параметров сорбции цезия в морскую воду вносили добавку нитрата цезия до концентрации по цезию 20 мг/л, фосфора – добавку дигидроортофосфата калия до концентрации по фосфору 0,1 мг/л, бериллия – добавку сульфата бериллия до концентрации по бериллию 0,2 мг/л. Оценку сорбции стронция проводили без добавки, т.к. содержание стронция в морской воде составляет 4,46 – 6,05 мг/л [228, 229].

Сорбцию цезия, стронция, фосфора или бериллия проводили в статических условиях путем перемешивания 0,1 г сорбента с 10 или 20 мл морской воды. Спустя 48 ч сорбенты и растворы разделяли фильтрованием через

бумажный фильтр «белая лента». Каждый опыт повторяли несколько раз (три серии по три эксперимента) [230].

#### **2.6.4 Сорбция из морской воды в динамических условиях**

Для построения выходных кривых сорбции и определения динамическое обменной ёмкости (ДОЕ) до проскока в 1% и полной динамической обменной ёмкости (ПДОЕ) проводили извлечение в динамических условиях путем пропускания при помощи перистальтического насоса LongerPump WT600-2J (Longer Precision Pump Co., г. Баодин, Китай) через колонку ( $d = 1$  см) с 3 мл сорбента морской воды с различной скоростью (1, 2, 5 и 10 к.о./мин) до момента уравнивания состава фильтрата с составом исходного раствора. Фильтраты после колонки собирали по фракциям и анализировали.

Аналогично предыдущему пункту в морскую воду вносили добавки нитрата цезия, дигидроортофосфата калия, сульфат бериллия для оценки сорбции цезия, фосфора и бериллия.

#### **2.6.5 Кинетика сорбции из морской воды**

Для построения кинетических кривых извлечение проводили 0,1 г сорбента из 10 мл морской воды. Полученные смеси выдерживали в течение различного времени в интервале от 10 минут до 48 часов при постоянном перемешивании. После чего разделяли фильтрованием. Каждый опыт повторяли несколько раз (три серии по три эксперимента).

Аналогично предыдущему пункту в морскую воду вносили добавки нитрата цезия, дигидроортофосфата калия, сульфат бериллия для оценки сорбции цезия, фосфора и бериллия.

### **2.6.6 Изотерма сорбции из морской воды**

Для построения изотермы сорбции извлечение проводили 0,1 г сорбента из 10 мл раствора морской воды с различной концентрацией добавок исследуемых элементов (цезия, стронция, фосфора или бериллия). Полученные смеси выдерживали в течение 48 часов при постоянном перемешивании. После чего разделяли фильтрованием. Каждый опыт повторяли несколько раз (три серии по три эксперимента).

### **2.6.7 Количественное определение исследуемых элементов в растворах**

Концентрацию цезия в растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре КВАНТ-2 (ООО «Кортэк», г. Москва, Россия) в воздушно-ацетиленовом пламени в режиме эмиссии при длине волны 852,1 нм согласно [232]. Градуировочные растворы с концентрацией цезия 5, 10 и 20 мг/л были приготовлены с использованием морской воды и МСО Cs 0160:2004.

Концентрацию стронция в растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре КВАНТ-2 (ООО «Кортэк», г. Москва, Россия) в воздушно-ацетиленовом пламени в режиме эмиссии при длине волны 460,7 нм по согласно [232]. Градуировочную кривую получали с использованием МСО Sr 0148:2000 с концентрацией 1 г/л, разбавленного до концентраций 2, 5 и 10 мг/л.

Погрешность определения цезия и стронция на атомно-абсорбционном спектрофотометре в среднем составляла 1% и не превышала 2%.

Концентрацию бериллия в растворах определяли на фотометре КФК-3-01 (АО «ЗОМЗ», г. Сергиев Посад, Россия) по методике [226]. Для этого готовили раствор алюминона путем растворения 0,5 г алюминона, 140 г ацетата аммония и 10 г гуммиарабика в дистиллированной воде, после чего доводили объем раствора дистиллированной водой до 1 л [226]. Полученный

раствор фильтровали. К 25 мл анализируемого раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл добавляли 5 мл раствора трилона Б (5 г в 100 мл воды) и 10 мл раствора алюминона. Смесь нагревали 10 мин на водяной бане, быстро охлаждали до комнатной температуры (под краном) и разбавляли дистиллированной водой до метки. Градуировочные растворы с концентрацией бериллия 0,05; 0,1 и 0,2 мг/л были приготовлены с использованием МСО Ве 0352:2002 и с реактивами, как и анализируемые пробы. Измеряли оптическую плотность при 536 нм в кювете 2 см по холостой пробе, приготовленной с реактивами, как и анализируемые пробы.

Концентрацию бериллия в растворах также определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре КВАНТ-Z.ЭТА (ООО «Кортэк», г. Москва, Россия) электротермическим методом при длине волны 234,9 нм с добавлением 50 мг/л раствора нитрата магния в качестве модификатора согласно [233]. Градуировочные растворы с концентрацией бериллия 1, 2 и 4 мкг/л были приготовлены с использованием МСО Ве 0352:2002.

Концентрацию фосфора в растворах определяли на фотометре КФК-3-01 (АО «ЗОМЗ», г. Сергиев Посад, Россия) по методике [234]. Для чего готовили смешанный реактив: к 20 мл раствора молибдата аммония добавляли 50 мл 2,5 моль/л серной кислоты, 10 мл раствора сурьмяновиннокислого калия и 20 мл раствора аскорбиновой кислоты. По 10 мл анализируемых проб переносили в пластиковые пробирки объемом 15 мл, добавляли в каждую по 1 мл смешанного реактива, закрывали пробирки пробками и перемешивали [234]. Градуировочные растворы с концентрацией фосфора 0,2; 0,5 и 2 мкмоль/л были приготовлены с использованием стандартного раствора кислого фосфорнокислого калия и с реактивами, как и анализируемые пробы. Через 10 минут измеряли оптическую плотность окрашенных растворов при длине волны 880 нм в кювете на 5 см по холостой пробе, приготовленной с реактивами, как и анализируемые пробы.

Коэффициент распределения ( $K_p$ ) рассчитывали по формуле (2.5) [206]:

$$K_p = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V_p}{m_c} \text{ мл/г}, \quad (2.5)$$

где  $C_0$  – концентрация элемента в исходном растворе, мг/л;

$C$  – концентрация элемента в фильтрате, мг/л.

Емкость сорбента ( $\Gamma$ ) рассчитывали по формуле (2.6) [206]:

$$\Gamma = (C_0 - C) \cdot \frac{V_p}{m_c} \cdot 10^{-3} \text{ мг/г}, \quad (2.6)$$

где  $10^{-3}$  – коэффициент, переводящий объем рабочего раствора из мл в л.

Степень извлечения ( $R$ ) рассчитывали по формуле (2.7) [206]:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \%. \quad (2.7)$$

ДОЕ и ПДОЕ рассчитывали по формулам (2.8) и (2.9) соответственно [206]:

$$\text{ДОЕ} = \frac{V_\phi \cdot C_0}{m_c} \text{ мг/г}, \quad (2.8)$$

$$\text{ПДОЕ} = \frac{V \cdot C_0 - \sum V_n \cdot C_n}{m_c} \text{ мг/г}, \quad (2.9)$$

где  $V_\phi$  – общий объем фильтрата к моменту появления в нем ионов извлекаемого элемента, л;

$C_0$  – концентрация извлекаемого элемента в исходном растворе, мг/л;

$V$  – общий объем фильтрата к моменту уравнивания с составом исходного раствора, л;

$V_n$  – объем порций фильтрата после момента появления в них ионов извлекаемого элемента, л;

$C_n$  – концентрация порций фильтрата после момента появления в них ионов извлекаемого элемента, мг/л.

## **2.7 Исследования распределения космогенных, природных и техногенных радионуклидов**

### **2.7.1 Методика фильтрования и отбора проб**

Морскую воду с различных горизонтов закачивают в пластиковые емкости объемом 0,2; 0,25 или 1 м<sup>3</sup>, расположенные на борту судна, с помощью погружного вибрационного насоса UNIPUMP БАВЛЕНЕЦ БВ 0,12-40-У5 (ООО «Саблайн Сервис», г. Москва, Россия) или скважинного насоса Aquario ASP2B-70-100BE(1HP) (ООО «Акварио Рус», г. Москва, Россия) [208].

До проведения экспериментов по сорбции необходимо выполнить фильтрование проб через полипропиленовые картриджи, размер пор 0,5 мкм FCPS1M series (Aquafilter Europe Ltd., г. Лодзь, Польша) [215]. Для этого возможны несколько вариантов.

В первом варианте проба отфильтровывается в свободную емкость через картриджи со скоростью 5 – 20 л/мин (в зависимости от размера и технических характеристик фильтра). Высокая скорость фильтрования необходима, поскольку насыщаясь взвесью префильтр выступает в роли «сорбента» ряда радионуклидов, в частности <sup>7</sup>Be и <sup>234</sup>Th, что искажает результаты по их исходной активности в растворенной и взвешенной форме. Также необходимо отмечать середину времени пробоотбора и времени фильтрования, для оценки распада короткоживущих <sup>7</sup>Be и <sup>234</sup>Th, а также накопления <sup>234</sup>Th из <sup>238</sup>U.

Во втором варианте фильтрование пробы и сорбция происходят одновременно со скоростью 6 – 10 л/мин через систему из трех последовательно соединенных картриджей.

Далее префильтры озоляли при 600 °С в муфельной печи СНОЛ-30/1300-И1п (АВ UMEGA-GROUP, г. Утена, Литва) и использоваться для определения активности радионуклидов во взвешенном веществе [208].

### **2.7.2 Гидрологическая съемка**

В ходе рейсов на ЦКП «НИС «Профессор Водяницкий» измерение вертикальных распределений основных гидрологических параметров (температуры и солености) выполнялось с помощью океанографического зонда IDRONAUT Ocean Seven 320 plus CTD (Idronaut S.R.L., г. Бругерио, Италия).

В ходе прибрежных экспедиций гидрологическая съемка выполнялась зондирующим биофизическим комплексом «Кондор» («НПП «Аквастандарт», г. Севастополь, Россия, ТУ 431230-006-00241904-2015; код ТН ВЭД ЕАЭС 9027 50 000 0, декларация соответствия ЕАЭС N RU Д-RU.ЭМ03.А.00096/19) [235] и CTD-зондом «Гидрометрика 505-УТП» (ООО «Планета Инфо», Санкт-Петербург, Россия) [208].

Погрешности измерения составляют: температуры  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ , солености  $\pm 0,01\text{‰}$ , скорости течения  $\pm 0,05$  м/с, направления течения  $\pm 3^\circ$ .

### **2.7.3 Сорбционное концентрирование $^{137}\text{Cs}$**

Сорбцию  $^{137}\text{Cs}$  проводили одноколоночным методом путем пропускания 250 л отобранной морской воды с помощью перистальтического насоса LongerPump WT600-2J (Longer Precision Pump Co., г. Баодин, Китай) через колонку, заполненную 50 или 100 мл сорбента, с различной скоростью [236, 237].

Для оценки выхода в пробу морской воды в качестве трассера добавляли природный цезий до концентрации 2 мг/л. В процессе сорбции каждые

10 – 20 л отбирали пробы пропущенной морской воды в пластиковые пробы для дальнейшей оценки выхода.

После концентрирования  $^{137}\text{Cs}$  сорбент отжимали для удаления избытка морской воды, просушивали в сушильном шкафу СНОЛ-3,5.5.3,5/3,5-И2 (ООО «НПФ ТерМИКС», г. Москва, Россия) при температуре 70 – 80°C для дальнейшего определения удельной активности  $^{137}\text{Cs}$  в образцах.

#### **2.7.4 Определение удельной активности $^{137}\text{Cs}$ в образцах сорбентов гамма-спектрометрическим методом**

Измерение удельной активности  $^{137}\text{Cs}$  в образцах сорбентов проводили в сосудах Маринелли или чашках Петри на низкофоновой установке спектрометрической МКС-01А «МУЛЬТИРАД» (ООО «НТЦ Амплитуда», г. Зеленоград, Россия) с гамма-спектрометрическим трактом «МУЛЬТИРАД-гамма» со сцинтилляционным детектором NaI(Tl) (диаметр – 63 мм, высота – 63 мм, разрешение 7% по пику  $^{137}\text{Cs}$ ). Регистрация и обработка спектрометрических данных осуществлялась с помощью программного обеспечения «Прогресс» на персональном компьютере. Время регистрации активности единичной пробы составляло в среднем 24 ч. Калибровка эффективности регистрации активности  $^{137}\text{Cs}$  в образцах была выполнена с использованием сертифицированного источника с известной удельной активностью. Неопределенность в погрешности измерения активности каждого образца ( $\sigma$ ) обычно не превышала 10%.

При двуколонном методе степень извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды рассчитывали по формуле (1.2) [79].

При одноколоночном методе степень извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды рассчитывали по природному цезию по формуле (2.7). Концентрацию природного цезия для оценки выхода определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре КВАНТ-2 (ООО «Кортэк», г. Москва, Россия) аналогично описанному ранее.

## 2.7.5 Сорбционное концентрирование $^7\text{Be}$ , $^{210}\text{Pb}$ , $^{210}\text{Po}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ и $^{234}\text{Th}$

Извлечение  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{234}\text{Th}$  проводили двухколоночным методом, используя перистальтический насос LongerPump WT600-2J (Longer Precision Pump Co., г. Баодин, Китай) для скоростей пропускания до 1 л/мин или поверхностный насос UNIPUMP JS 60 (ООО «Саблайн Сервис», г. Москва, Россия) для скоростей пропускания более 1 л/мин. Параметры процесса приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Параметры процесса извлечение  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{234}\text{Th}$  двухколоночным методом

Средний объем пробы, м <sup>3</sup>	Объем сорбента в одной колонке, мл	Средняя скорость пропускания, л/мин (к.о./мин)	Параметры колонки (диаметр колонки × высота слоя сорбента), см
0,2 – 0,5	50	0,075 – 0,6 (1,5 – 12)	3 × 9
0,5 – 1	200	0,3 – 2,4 (1,5 – 12)	4,5 × 13,5
1 – 6	500	0,5 – 8 (1 – 16)	6 × 18

Извлечение  $^7\text{Be}$  проводили также одноколоночным методом. Для оценки выхода в пробу морской воды в качестве трассера добавляли аликвоту раствора сульфата бериллия до концентрации бериллия в морской воде 10 мкг/л. В процессе сорбции каждые 10 – 50 л отбирали пробы пропущенной морской воды в пластиковые пробирки для дальнейшей оценки выхода.

После элюирования сорбент отжимали для удаления избытка морской воды, просушивали в сушильном шкафу СНОЛ-3,5.5.3,5/3,5-И2 (ООО «НПФ ТерМИКС», г. Москва, Россия) при температуре 70 – 80°C.

При использовании гранулированных сорбентов после сушки сорбент помещали в чашки Петри и запаивали [238]. При использовании волокнистых сорбентов сорбент после сушки озоляли в муфельной печи СНОЛ-30/1300-

И1п (AB UMEGA-GROUP, г. Утена, Литва) при 700°C в течении 8 часов, золу помещали в чашки Петри и запаивали [238].

### **2.7.6 Определение удельной активности $^7\text{Be}$ , $^{210}\text{Pb}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ и $^{234}\text{Th}$ в образцах сорбентов и на взвеси гамма-спектрометрическим методом**

Измерение активности радионуклидов ( $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{234}\text{Th}$ ) проводили через 3 недели после запайки (для достижения равновесия  $^{226}\text{Ra}$  с  $^{214}\text{Pb}$ ) на гамма-спектрометре многоканальном для измерения рентгеновского и гамма-излучения CANBERRA (Canberra Industries, г. Мериден, США) с блоком детектирования BE3825 в течение не менее 24 ч. Степень извлечения  $^7\text{Be}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{234}\text{Th}$  рассчитывали по формуле (1.2).

Активность  $^7\text{Be}$  определяли по фотопику с энергией 477 кэВ,  $^{210}\text{Pb}$  по фотопику с энергией 46,3 кэВ,  $^{234}\text{Th}$  по фотопикам с энергией 63,2 и 92,7 кэВ,  $^{226}\text{Ra}$  определяли по дочернему радионуклиду  $^{214}\text{Pb}$  с энергией 351,9 кэВ ( $q_\gamma = 37,2\%$ ),  $^{228}\text{Ra}$  по дочернему  $^{228}\text{Ac}$  ( $T_{1/2} = 6,1$  ч,  $q_\gamma = 27,7\%$ ) с энергией 911,6 кэВ [215]. При этом относительная погрешность измерения составила 9 – 11 %  $^7\text{Be}$ , 10 – 15 %  $^{210}\text{Pb}$ , 9 – 12 % для  $^{228}\text{Ra}$ , 6 – 10 % для  $^{226}\text{Ra}$ , 8 – 10 % для  $^{234}\text{Th}$ .

Калибровка гамма-спектрометра проводилась с использованием сертифицированных источников [235].

### **2.7.7 Определение удельной активности $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ в образцах сорбента ПАН-MnO<sub>2</sub> альфа-бета-радиометрическим методом с радиохимической подготовкой**

Согласно [54] сорбент ПАН-MnO<sub>2</sub> после сорбции помещали в термостойкий стакан, добавляли 150 мл 2 моль/л раствора HCl, ставили на плитку и нагревали до кипения без брызг. Далее добавляли 2 мл гидроксилamina и перемешивали до полного обесцвечивания волокна. Полученному раствору давали остыть и переносили в другой стакан, туда же выжимали волокно.

Отжатое волокно возвращали в первый стакан, снова добавляли 150 мл 2 моль/л раствора HCl, ставили на плитку и нагревали до кипения без брызг. Далее добавляли 1 мл гидроксилamina, некоторое время продолжали нагревать и помешивать. Полученный раствор оставляли остывать и затем перенесли раствор в тот же стакан, что и при первой отмывке, туда же выжимали волокно и сливали промывной раствор из стакана, в котором было волокно.

Далее подготовку счетного образца проводили по методике [239]. Полученный раствор фильтровали, ставили его на плитку, добавляли 5 мл хлористого бария, нагревали почти до кипения. Медленно, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой, добавляли 50 мл сульфата аммония. Полученный раствор перемешивали до явного выпадения осадка  $Ba(Ra)SO_4$ .

Кипятили пробу на лабораторной плите в течение 5 минут, после чего выдерживали ее не менее 2 ч при слабом нагревании. Выключали плитку и оставляли созревать осадок до следующего дня. Фильтровали раствор, промывали осадок на фильтре примерно 1 л дистиллированной воды.

Далее фильтр с осадком осторожно раскрывают и осадок смывают струей дистиллированной воды из промывалки в стакан, приливают дистиллированную воду до объема 100 мл. К полученной взвеси прибавляют 2 г трилона Б и 5 мл аммиака и тщательно перемешивают. Затем стакан накрывают часовым стеклом и нагревают содержимое до кипения для полного растворения осадка.

В нагретый до кипения прозрачный раствор вносят по каплям при постоянном перемешивании раствор серной кислоты (1:1) до появления исчезающего осадка. Смесь тщательно перемешивают, добавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты до pH 4 – 5.

Кипятили пробу на лабораторной плите в течение 5 минут, после чего выдерживали ее не менее 2 ч при слабом нагревании. Выключали плитку и оставляли созревать осадок до следующего дня. Фильтровали раствор на предварительно взвешенном фильтре, промывали осадок на фильтре примерно 1 л

дистиллированной воды. Далее фильтр с осадком  $Ba(Ra)SO_4$  сушили в течение нескольких часов, после чего взвешивали его.

Переносили 100 мг осадка  $Ba(Ra)SO_4$  с фильтра на металлическую подложку, добавляли несколько капель дистиллированной воды, равномерно распределяли осадок на поверхности подложки и высушивали до постоянного веса. Подготовленный таким образом счетный образец выдерживали 4 – 5 суток в чашке Петри от времени отделения изотопов радия и измеряли на альфа-бета-радиометре УМФ-2000 (ООО НПП «Доза», г. Зеленоград, Россия) в течение не менее 8 ч несколько раз, повторно измеряли счетный образец через 10 – 12 суток [240, 241].

Обработку результатов измерений выполняли автоматически с помощью алгоритма, реализованного в виде файла на основе Microsoft Excel, являющимся приложением к методике [239].

### **2.7.8 Определение удельной активности $^{210}Po$ и $^{210}Pb$ в образцах сорбентов ПАН- $MnO_2$ и ПАН- $Fe(OH)_3$ и на взвеси альфа-спектрометрическим и бета-радиометрическим методом с радиохимической подготовкой**

Согласно [172] волокно ПАН- $Fe(OH)_3$  переносили в химический стакан, содержащий горячую 8 моль/л  $HCl$ , и выдерживали до тех пор, пока волокно не становилось белым.

Согласно [54] волокно ПАН- $MnO_2$  после сорбции помещали в термостойкий стакан, добавляли 150 мл 2 моль/л раствора  $HCl$ , ставили на плитку и нагревали до кипения без брызг. Далее добавляли 2 мл гидроксилamina и перемешивали до полного обесцвечивания волокна.

Полипропиленовые картриджи (фильтры механической очистки) озоляли в муфельной печи СНОЛ-30/1300-И1п (АВ UMEGA-GROUP, г. Утена, Литва) при  $600^\circ C$  в течении 4 ч. Зола растворяли в 50 мл концентрированной азотной кислоты и 50 мл 30% перекиси водорода

Далее подготовку счетного образца проводили по методике [242]. Полученный раствор пробы упаривали до минимального объема (примерно 5 мл) не допуская высыхания осадка, переносили стакан на водяную баню, выпаривали раствор досуха, не допуская пригорания осадка. Сухой осадок смачивали 2 мл концентрированной соляной кислоты и выпаривали досуха [243]. После чего переходили к электрохимическому выделению полония и висмута на счетный образец.

В стакан с сухим остатком (концентратом) пробы вносили 2 мл концентрированной соляной кислоты, добавляли дистиллированную воду до объема 50 мл, накрывали часовым стеклом и нагревали на лабораторной плите до растворения осадка. Добавляли к раствору аскорбиновую кислоту (примерно 100 – 200 мг) до обесцвечивания раствора (происходило восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ ), а также 0,5 г щавелевой кислоты для предотвращения осаждения урана [243].

Раствор перемешивали и проводили электрохимическое выделение изотопов полония и висмута на чистый стальной диск диаметром 34 мм. Предварительно обрабатывали диск с одной стороны наждачной бумагой и протирали ватой, смоченной спиртом. Электрохимическое выделение полония и висмута происходило спонтанно при интенсивном кипении раствора в течении 2 часов. По мере выкипания раствора добавляли горячую дистиллированную воду до прежнего объема [242].

Через 2 часа стакан с пробой снимали с плиты, после осаждения раствор выливали, кассету с диском осторожно вынимали пинцетом, обмывали его водой. Осторожно извлекали диск из кассеты, чтобы не повредить тонкий «активный» слой, снова обмывали водой и высушивали на воздухе [243].

В подготовленном таким образом счетном образце (диске) не ранее чем через 10 ч и не позднее чем через 36 ч измеряли активности  $^{210}\text{Pb}$  по дочернему  $^{210}\text{Bi}$  на альфа-бета-радиометре УМФ-2000 (ООО НПП «Доза», г. Зеленоград, Россия) в течение не менее 8 ч несколько раз [244]. После чего измеряли активность  $^{210}\text{Po}$  альфа-спектрометрически с использованием

спектрометрического комплекта «УМФ-Спектр» (ООО НПП «Доза», г. Зеленоград, Россия) в течение не менее 8 ч несколько раз.

Обработку результатов измерений выполняли автоматически с помощью алгоритма, реализованного в виде файла на основе Microsoft Excel, являющимся приложением к методике [242].

### **2.7.9 Определение концентрации биогенных элементов при изучении распределения $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$**

Пробы морской воды для определения биогенных элементов отбирались в специально подготовленные (промытые разбавленной соляной кислотой и дистиллированной водой) полиэтиленовые банки объемом 125 мл, которые предварительно дважды ополаскивались отбираемой пробой. Пробы фильтровались через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм (ЗАО «Владисарт», г. Владимир, Россия) и анализировались в тот же день.

Основные элементы главного биогенного цикла определяли фотометрически [234, 245 – 247]: минеральный фосфор по молибденовой сини аналогично описанному выше, кремний по кремнемолибденовому комплексу. Для определения кремния готовят смешанный реактив из 100 мл раствора молибдата аммония (19,8 г на 100 мл дистиллированной воды) и 100 мл 2,4 моль/л раствора серной кислоты. Пробу морской воды объемом 50 мл помещали в химический стакан на 100 мл, добавляют 1,4 мл смешанного реактива, перемешивают и выдерживают 10 минут. После чего к пробе добавляют 1,4 мл раствора щавелевой кислоты (6,3 г на 100 мл дистиллированной воды) и 1,4 мл раствора аскорбиновой кислоты (1,76 г на 100 мл дистиллированной воды). Раствор хорошо перемешивают и оставляют на 30 мин для развития окраски.

Градуировочные растворы с концентрацией кремния 3, 10 и 20 мкмоль/л были приготовлены с использованием МСО Si 1722:2011 и с реактивами, как и анализируемые пробы. Измеряли оптическую плотность растворов при длине волны 810 нм в кювете на 5 см по дистиллированной воде.

Относительная ошибка определения составила для минерального фосфора 1,5 – 2 % (для диапазона концентраций 0,2 – 8 мкмоль/л), для кремниевой кислоты 0,13 – 2 % (для диапазона концентраций 1,1 – 18,8 мкмоль/л) [235].

### 2.7.10 Расчет количественных характеристик субмаринной разгрузки подземных вод

Изучаемый нами объект – карстовая полость, открытая к морю с одной стороны. Поэтому ранее [248 – 250] исследователи предложили для определения дебита использовать формулу смешения (2.10).

Поток подводных подземных вод рассчитывался по формуле смешивания с использованием в качестве параметров концентрации изотопов радия [235]:

$$Q = \int \int_{00}^{HL} U_{cp}(x, y) \frac{A_{\phi} - A(x, y)}{A_{\phi} - A_n} dx dy, \quad (2.10)$$

где  $Q$  – поток субмаринных подземных вод;

$U_{cp}(x, y)$  – средняя скорость течения в точке  $x, y$  сечения;

$L, H$  – максимальная ширина (7 м) и толщина поверхностного слоя рассолененных вод (0,5 м);

$A_{\phi}$  – фоновая активность изотопа  $^{228}\text{Ra}$  или  $^{226}\text{Ra}$ ;

$A(x, y)$  – активность изотопа  $^{228}\text{Ra}$  или  $^{226}\text{Ra}$  в точке  $x, y$  сечения;

$A_n$  – средняя активность изотопа  $^{228}\text{Ra}$  или  $^{226}\text{Ra}$  в пресной воде.

### 2.7.11 Расчет количественных характеристик седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя с использованием $^{210}\text{Po}$ и $^{234}\text{Th}$

Для расчета скорости седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя морской воды была использована стационарная модель,

предполагающая, что вклад турбулентной диффузии и вертикальной адвекции водных масс незначителен по сравнению со скоростью образования и распада  $^{210}\text{Po}$  и  $^{234}\text{Th}$  [251 – 253].

Скорость седиментации взвешенного  $^{234}\text{Th}$  и  $^{210}\text{Po}$  рассчитывали по формулам:

$$P_{Th} = \lambda_{Th} \cdot (A_{238U} - A_{234Th}) \text{ Бк/м}^3 \cdot \text{сут}, \quad (2.11)$$

$$P_{Po} = \lambda_{Po} \cdot (A_{210Pb} - A_{210Po}) \text{ Бк/м}^3 \cdot \text{сут}, \quad (2.12)$$

где  $\lambda_{Th}$  и  $\lambda_{Po}$  – константа радиоактивного распада  $^{234}\text{Th}$  ( $0,0288 \text{ сут}^{-1}$ ) и  $^{210}\text{Po}$  ( $0,005 \text{ сут}^{-1}$ ) соответственно;

$A_{238U}$  – концентрация урана в морской воде, Бк/м<sup>3</sup>;

$A_{234Th}$ ,  $A_{210Pb}$ ,  $A_{210Po}$  – суммарная концентрация взвешенного и растворенного  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  соответственно, Бк/м<sup>3</sup>.

Удельную концентрацию взвешенной формы тория или полония во взвеси рассчитывали по формулам:

$$A_{234Th(взв)}^{уд} = \frac{A_{234Th(взв)}}{C_{BB}} \text{ Бк/г}, \quad (2.13)$$

$$A_{210Po(взв)}^{уд} = \frac{A_{210Po(взв)}}{C_{BB}} \text{ Бк/г}, \quad (2.14)$$

где  $A_{234Th(взв)}$ ,  $A_{210Po(взв)}$  – концентрация взвешенного  $^{234}\text{Th}$  и  $^{210}\text{Po}$  соответственно, Бк/м<sup>3</sup>;

$C_{BB}$  – концентрация взвешенного вещества, г/м<sup>3</sup>.

Скорость седиментации взвешенного вещества рассчитывали по  $^{234}\text{Th}$  и  $^{210}\text{Po}$  по формулам:

$$P_{BB} = \frac{P_{Th}}{A_{234Th(636)}^{y\delta}} \text{ г/м}^3 \cdot \text{сут}, \quad (2.15)$$

$$P_{BB} = \frac{P_{Po}}{A_{210Po(636)}^{y\delta}} \text{ г/м}^3 \cdot \text{сут}. \quad (2.16)$$

Период биогеохимического круговорота взвешенного вещества в исследуемом слое рассчитывали по соотношению содержания взвешенного тория или полония к скорости его седиментации:

$$RT = \frac{A_{234Th(636)}}{P_{Th}} \text{ сут}, \quad (2.17)$$

$$RT = \frac{A_{210Po(636)}}{P_{Po}} \text{ сут}. \quad (2.18)$$

### 2.7.12 Сорбционное концентрирование $^{32}\text{P}$ и $^{33}\text{P}$

Извлечение  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  проводили одноклоночным методом. Отфильтрованные пробы морской воды пропускали через порцию сорбента, используя перистальтический насос LongerPump WT600-2J (Longer Precision Pump Co., г. Баодин, Китай) для скоростей пропускания до 1 л/мин или поверхностный насос UNIPUMP JS 60 (ООО «Саблайн Сервис», г. Москва, Россия) для скоростей пропускания более 1 л/мин. Параметры процесса приведены в таблице 2.4.

Для оценки выхода в пробу морской воды в качестве трассера добавляли аликвоту раствора  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  до концентрации фосфора в морской воде 0,5 мкмоль/л. В процессе сорбции каждые 10 – 50 л отбирали пробы пропущенной морской воды в пластиковые пробирки для дальнейшей оценки выхода.

Таблица 2.4 – Параметры процесса извлечение  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  одноколоночным методом

Средний объем пробы, м <sup>3</sup>	Объем сорбента в колонке, мл	Средняя скорость пропускания, л/мин (к.о./мин)	Параметры колонки (диаметр×высота), см
0,2 – 0,25	50	0,075 – 0,45 (1,5 – 9)	3 × 9
0,5 – 1	200	0,3 – 1,8 (1,5 – 9)	4,5 × 13,5
1 – 6	500	1 – 8 (2 – 16)	6 × 18

На основании исходных и полученных значений концентраций по формуле (2.7) рассчитывали степень извлечения минерального фосфора из морской воды, равную степени извлечения изотопов  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$ .

### 2.7.13 Определение удельной активности $^{32}\text{P}$ и $^{33}\text{P}$ методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии с радиохимической подготовкой

Для определение удельной активности  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  радиохимическую подготовку проводили аналогично описанной в работах [77, 254], используемые методы осаждения были такими, как описано в классической аналитической химии [255].

Полипропиленовые картриджи (фильтры механической очистки) озоляли в муфельной печи СНОЛ-30/1300-И1п (АВ UMEGA-GROUP, г. Утена, Литва) при 600°C в течении 4 ч. Зола растворяли в 50 мл концентрированной азотной кислоты и 50 мл 30% перекиси водорода. Отбиралась аликвота для определения выхода фосфора.

Сорбенты ПАН-Fe-(OH)<sub>3</sub>, после извлечения фосфора, озоляли в муфельной печи СНОЛ-30/1300-И1п (АВ UMEGA-GROUP, г. Утена, Литва) при 600 °С в течение 4 ч. Зола растворяли в смеси 50 мл концентрированной соляной кислоты и 50 мл 30 % перекиси водорода для перехода фосфора в растворенную форму. При использовании для извлечения растворенных изотопов

фосфора гранулированного  $Al_2O_3$  фосфор десорбировали кипячением 1 моль/л раствором гидроксида натрия в течении 0,5 ч.

Раствор отделяли фильтрованием. Добавляли 190 мл концентрированной азотной кислоты, 100 мл концентрированного аммиака и довели дистиллированной водой до 800 мл, вносили 6 мг природного фосфора в виде дигидроортофосфата калия для определения выхода, фильтровали, нагревали до кипения. Добавляли 15 мл 15% раствора молибдата аммония для осаждения фосфомолибдата аммония  $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ . Далее осадок промывали 50 мл 1 моль/л раствора азотной кислоты. Схема радиоаналитического определения изотопов  $^{32}P$  и  $^{33}P$  в морской воде представлена на рисунках 2.6, 2.8, во взвешенном органическом веществе – на рисунках 2.7, 2.8 [256 – 258].

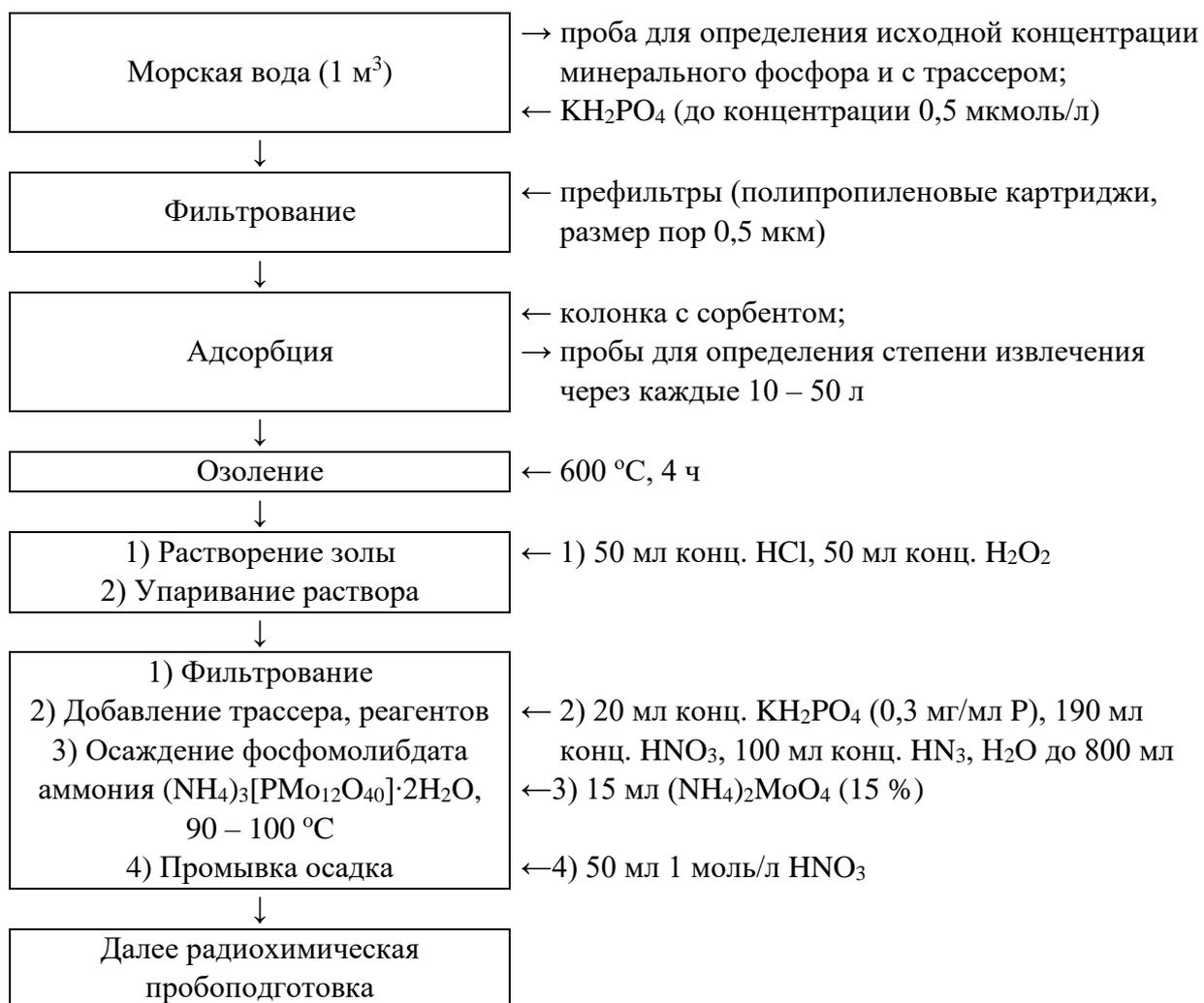


Рисунок 2.6 – Схема сорбционного концентрирования и радиоаналитического определения  $^{32}P$  и  $^{33}P$  из морской воды

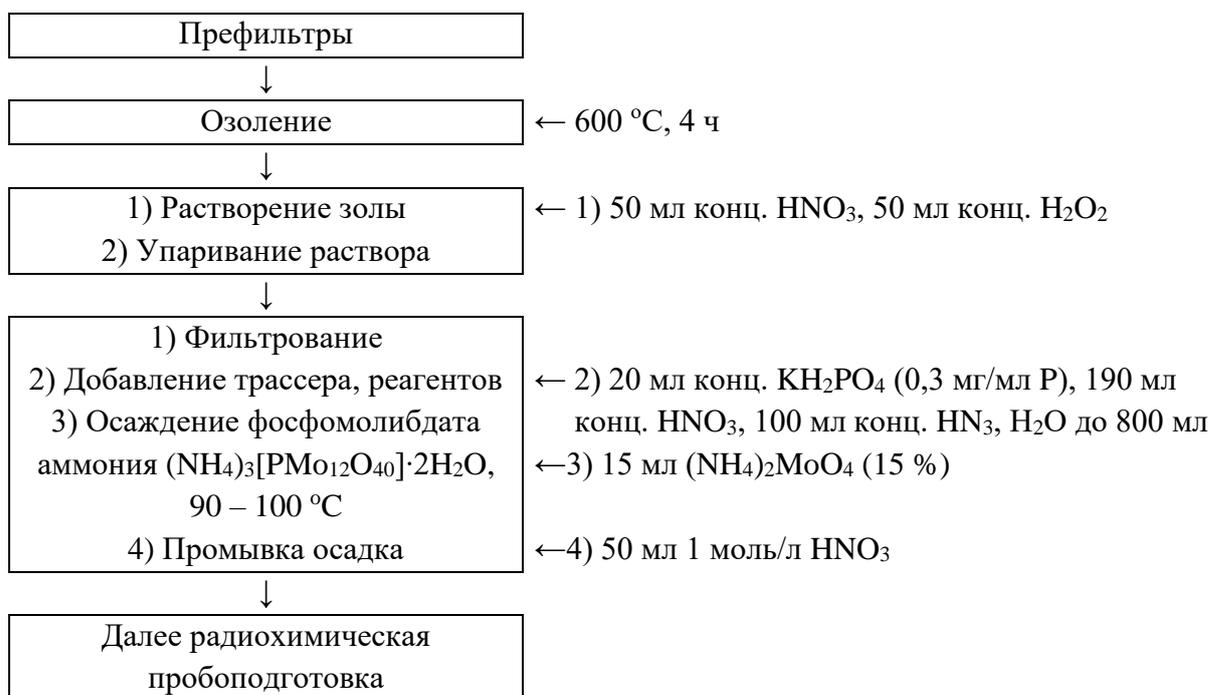


Рисунок 2.7 – Схема концентрирования и радиоаналитического определения <sup>32</sup>Р и <sup>33</sup>Р во взвешенном органическом веществе

Для переосаждения (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·2H<sub>2</sub>O растворяли (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·2H<sub>2</sub>O в 20 мл концентрированного аммиака, добавляли 50 мл дистиллированной воды, затем фильтровали, добавляли 30 мл концентрированной азотной кислоты и нагревали до кипения. Добавляли по каплям 15 мл 15 % раствора молибдата аммония энергично перемешивая, давали постоять 20 мин. Отфильтровывали, промывали на фильтре 50 мл 1 моль/л раствора азотной кислоты [208].

Далее растворяли (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·2H<sub>2</sub>O в 20 мл концентрированного аммиака, корректировали рН до 7 концентрированной соляной кислотой (около 30 мл) [208].

Осаждали NH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. К раствору добавляли 40 мл магниальной жидкости и 2 мл концентрированного аммиака на ледяной бане.

Осадок NH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O отфильтровывали, промывали 0,5 моль/л аммиака, растворяли в 40 мл 9 моль/л раствора соляной кислоты [208].

Раствор пропускали через отмытый катионит КУ-2-8 или аналог. Катионит дополнительно промывали 10 мл 9 моль/л раствора соляной кислоты.

После раствор пропускали через отмытый анионит АВ-17-8 или аналог. Анионит дополнительно промывали 10 мл 9 моль/л раствора соляной кислоты.

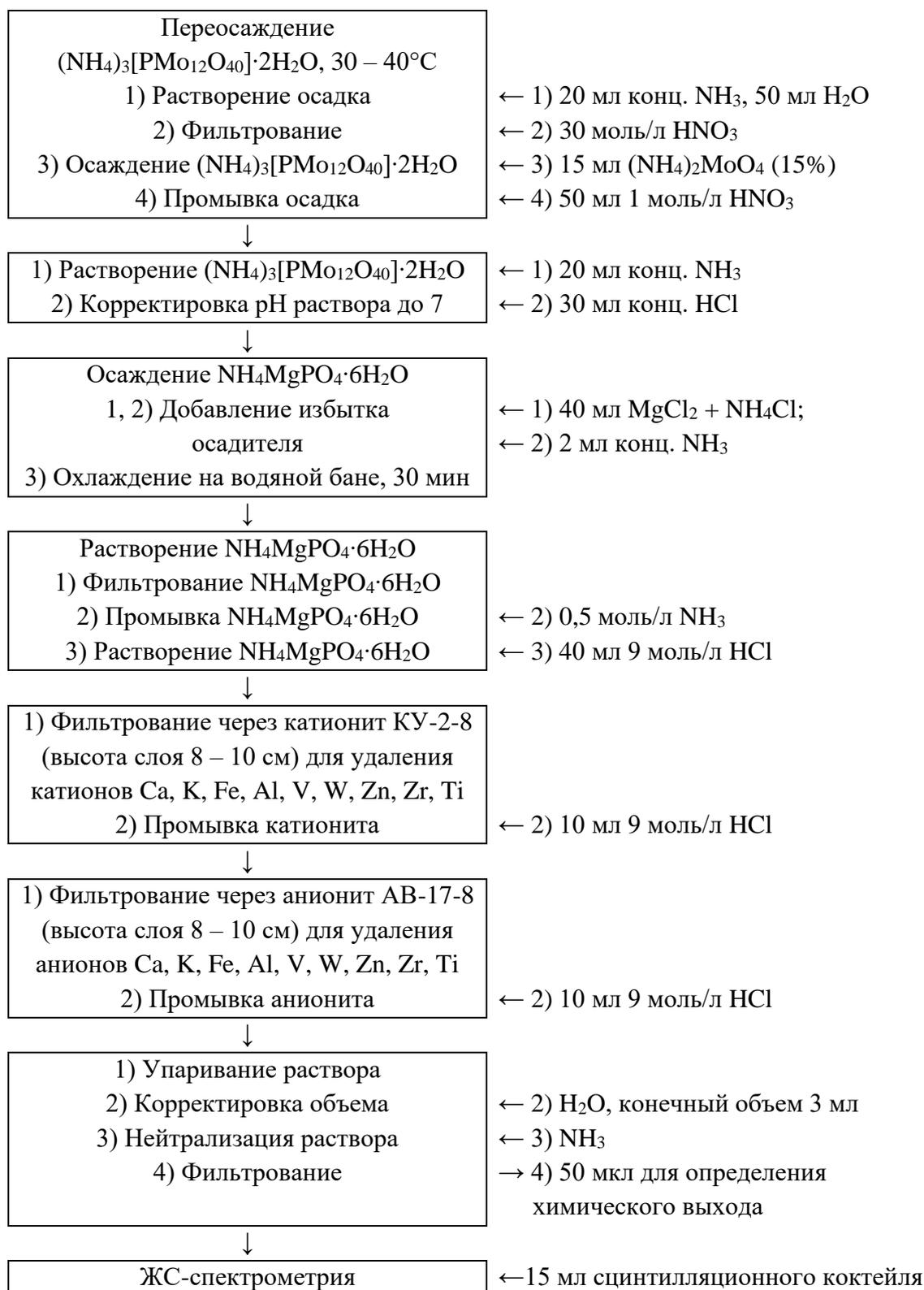


Рисунок 2.8 – Общая для морской воды и взвешенного органического вещества радиоаналитическая подготовка проб

Фильтрат упаривали досуха, растворяли в 3 мл дистиллированной воды, нейтрализовали концентрированным аммиаком, при необходимости отфильтровывали через шприц с ватным тампоном. Доводили объем до 3 мл. Отбирали 50 мкл для определения химического выхода [208].

К 3 мл пробы добавили 15 мл сцинтилляционного коктейля. Проводили измерения  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  во всем диапазоне каналов на ультранизкофоновом спектрометре Wallac 1220 Quantilus (Perkin Elmer, г. Турку, Финляндия) не менее 300 мин. Для  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  ( $E_{max} > 156$  кэВ) эффективность счета обычно выше 95% [245], неопределенность не превышает 10%.

Выход по процессам радиохимической подготовки определяли по природному фосфору (2.11) [208]:

$$\eta = \frac{m(P)}{m_0(P)} \cdot 100\% , \quad (2.19)$$

где  $m_0(P)$  – масса внесенного природного фосфора (6 мг) и фосфора в счетном образце.

Расчет объемной активности  $^{33}\text{P}$ , проводили по формуле (2.12) [208]:

$$A(^{33}\text{P}) = \frac{R_{150-450} - R_{ph150-450}}{S \cdot \eta \cdot (1 - \varphi) \cdot e^{-\lambda(^{33}\text{P})t} \cdot V} \text{ dpm/м}^3, \quad (2.20)$$

где  $R_{150-450}$  – скорость счета по каналам 150-450;

$R_{ph150-450}$  – скорость счета фона по каналам 150-450;

$\eta$  – химический выход;

$(1 - \varphi)$  – доля пробы взятая на ЖСС;

$t$  – время прошедшее с пробоотбора до измерения;

$\lambda(^{33}\text{P})$  – константа распада  $^{33}\text{P}$ , сут $^{-1}$  (0,0274 сут $^{-1}$ );

$S$  – степень извлечения фосфора из морской воды;

$V$  – объем пробы, м<sup>3</sup>.

Расчет объемной активности <sup>32</sup>P, проводили по формуле (2.13) [208]:

$$A(^{32}P) = \frac{R_{450-800} - R_{ph450-800}}{S \cdot \eta \cdot (1 - \varphi) \cdot e^{-\lambda(^{32}P) \cdot t}} \cdot V \text{ dpm/м}^3, \quad (2.21)$$

где  $R_{450-800}$  – скорость счета по каналам 450-800;

$R_{ph450-800}$  – скорость счета фона по каналам 450-800;

$\lambda(^{32}P)$  – константа распада <sup>32</sup>P, сут<sup>-1</sup> (0,04847 сут<sup>-1</sup>).

#### 2.7.14 Определение концентрации различных форм фосфора

Пробы морской воды для определения концентрации различных форм стабильного фосфора фильтровались через мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм и диаметром 47 мм (ЗАО «Владисарт», г. Владимир, Россия) и анализировались в тот же день [208].

Определение концентрации растворенного неорганического фосфора (DIP, мкмоль/л) проводили по стандартной методике [234] описанной выше на фотометре КФК-3-01 (АО «ЗОМЗ», г. Сергиев Посад, Россия) при длине волны 880 нм в кювете на 5 см.

Определение концентрации общего растворенного фосфора (TDP, мкмоль/л) основано на окислении его соединений до растворимого ортофосфата путем кипячения с персульфатом калия с последующим анализом по стандартной методике [234]. Растворенный органический фосфор (DOP, мкмоль/л) рассчитывали, как разницу  $DOP = TDP - DIP$ .

Концентрацию взвеси определяли по приращению массы полипропиленовых картриджей FCPS1M series (Aquafilter Europe Ltd., г. Лодзь, Польша), отнесенной к объему воды, прокаченной через них.

Для определения общего взвешенного фосфора (TSP) озоляли фильтры, после прокачки морской воды. Зола растворяли в 50 мл концентрированной

азотной кислоты и 50 мл 30 % перекиси водорода для перехода фосфора в растворенную форму [208]. Отбирали аликвоту для определения выхода природного фосфора по стандартной методике [234].

Относительная ошибка определения для концентрации фосфора менее 2 мкмоль/л составила 2 %, для диапазона концентраций от 2 до 8 мкмоль/л – 1,5 %.

### **2.7.15 Расчет количественных характеристик биодинамики фосфора**

Время обращения фосфора в неорганическую и взвешенную форму рассчитывали по формуле (1.1) [64].

Скорость обращения фосфора в растворенную неорганическую и взвешенную органическую формы рассчитывали по формуле (2.14) [259]:

$$v = \frac{c}{t} \text{ мкмоль/м}^3 \cdot \text{сут}, \quad (2.22)$$

где  $c$  – средняя концентрация формы фосфора;

$t$  – время обращения фосфора.

Степень обращения фосфора в растворенную неорганическую и взвешенную органическую формы рассчитывали по формуле (2.15) [259]:

$$r = \frac{c}{t} \cdot h \text{ мкмоль/м}^2 \cdot \text{сут}, \quad (2.23)$$

где  $h$  – глубина изучаемого слоя.

## 2.8 Выводы по главе 2

Представлены материалы и методы исследования, а также используемое оборудование. Приведены характеристики коммерчески доступных сорбентов, использованных в работе для извлечения техногенных, природных и космогенных радионуклидов из морской воды.

Описаны методы получения модифицированных волокнистых сорбентов. Сорбент ПАН-MnO<sub>2</sub> получали путем пропитки ПАН волокна раствором KMnO<sub>4</sub>, предварительно нагретым до 65 – 70 °С. Сорбенты ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub>, получали по различным методикам: Fe-NH – с использованием негидролизованного ПАН и осаждением Fe(OH)<sub>3</sub> аммиаком; Fe-EGSF – с использованием электрохимически генерированного Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>; Fe-SF – с использованием готового Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>; Fe-H – с использованием предварительно гидролизованного ПАН с осаждением Fe(OH)<sub>3</sub> аммиаком; Fe-H-SF – с использованием предварительно гидролизованного ПАН с обработкой щелочным раствором Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>. Способ пропитки волокна гидроксидом железа(III) с использованием феррата натрия в щелочной среде предложен впервые.

Приведены методики лабораторных испытаний на морской воде коммерчески доступных сорбентов и сорбентов собственного производства в статических и динамических условиях, методики определения изотермы и кинетики сорбции.

Представлены особенности пробоотбора, методики укрупненных испытаний сорбентов в ходе экспедиционных работ, определения концентрации радионуклидов.

После сорбции в образцах сорбентов без радиохимической подготовки анализировались радионуклиды, которые определяются  $\gamma$ -спектрометрически: <sup>7</sup>Be, <sup>137</sup>Cs, <sup>210</sup>Pb, <sup>234</sup>Ra, <sup>236</sup>Ra, <sup>234</sup>Th. Для определения <sup>32</sup>P, <sup>33</sup>P и <sup>210</sup>Po проводились независимые радиохимические процедуры, поэтому пробы необходимо дублировать. После чего активность <sup>32</sup>P, <sup>33</sup>P измеряли с помощью жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии, <sup>210</sup>Po –  $\alpha$ -спектрометрии. Кроме того,

также активность  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{234}\text{Ra}$ ,  $^{236}\text{Ra}$  определялась  $\alpha$ - $\beta$  радиометрически после соответствующей радиохимической подготовки.

В работе использованы современные физико-химические методы анализа: инфракрасная спектроскопия, термогравиметрический анализ, сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом (для изучения структуры сорбентов); фотоколориметрия, эмиссионная фотометрия пламени, атомно-абсорбционная спектроскопия с использованием пламенной и электротермической атомизаций (для определения концентрации элементов в растворах), прямая  $\gamma$ -спектрометрия,  $\alpha$ -спектрометрия,  $\alpha$ - $\beta$ -радиометрия и жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия с радиохимической подготовкой (для определения удельной активности радионуклидов).

## ГЛАВА 3. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И СТРУКТУРА СОРБЕНТОВ

### 3.1 Сорбент ПАН-MnO<sub>2</sub>

#### 3.1.1 Оптимизация условий получения

Для определения оптимального способа получения наиболее эффективного сорбента ПАН-MnO<sub>2</sub> пропитывали ПАН-волокно раствором KMnO<sub>4</sub> различной концентрации (0,1 – 1 моль/л).

В таблице 3.1 и на рисунке 3.1 приведены результаты исследования зависимости содержания MnO<sub>2</sub> в готовом сорбенте и параметров сорбции стронция из морской воды при использовании раствора KMnO<sub>4</sub> различной концентрации при модифицировании ПАН-волокна.

Таблица 3.1 – Результаты исследования зависимости содержания MnO<sub>2</sub> в готовом сорбенте и параметров сорбции стронция из морской воды от концентрации раствора KMnO<sub>4</sub> при модифицировании ПАН-волокна

Концентрация KMnO <sub>4</sub> в растворе пропитки, моль/л	Содержание MnO <sub>2</sub> в готовом сорбенте, %	$K_p$ , мл/г	$R$ , %	$\Gamma$ , мг/г
0,1	8 ± 1	112 ± 11	52,8 ± 2,6	0,331 ± 0,016
0,25	15 ± 2	167 ± 17	62,5 ± 2,5	0,391 ± 0,016
0,5	20 ± 2	204 ± 20	67,1 ± 2,3	0,420 ± 0,015
1	22 ± 2	210 ± 21	67,7 ± 2,3	0,424 ± 0,015

Наглядно видно, что при модифицировании ПАН-волокна оптимальным является 0,5 моль/л раствор KMnO<sub>4</sub>. При использовании 0,1 – 0,5 моль/л раствора KMnO<sub>4</sub> содержание MnO<sub>2</sub> в готовом сорбенте и параметры сорбции растут относительно пропорционально повышению концентрации KMnO<sub>4</sub>, однако

использовании 1 моль/л раствора  $\text{KMnO}_4$  содержание  $\text{MnO}_2$  в готовом сорбенте и параметры сорбции практически не повышаются, полученные значения находятся в пределах погрешности определения.

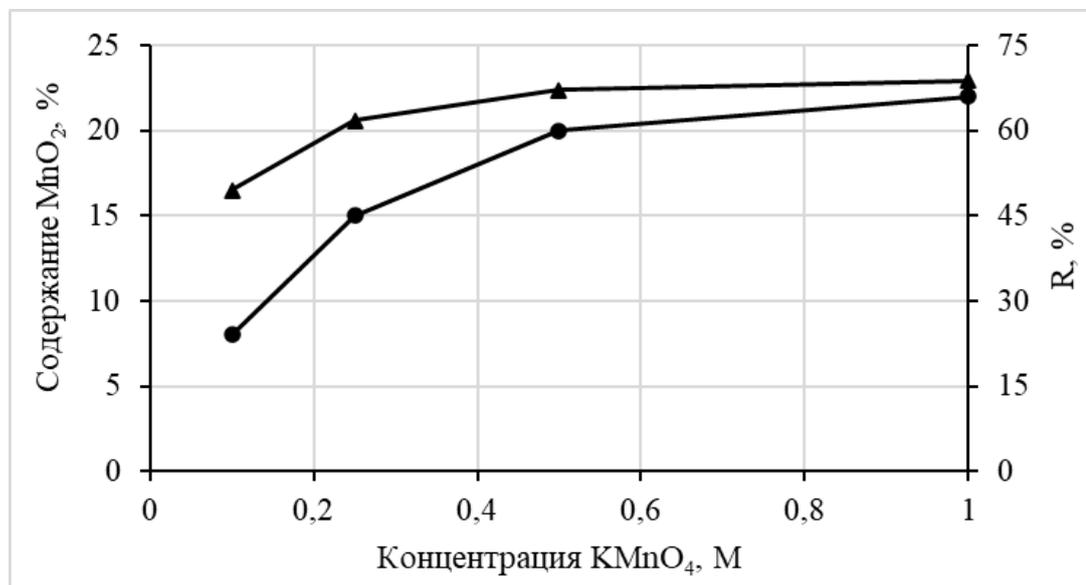


Рисунок 3.1 – Зависимость содержания  $\text{MnO}_2$  в готовом сорбенте (●) и степени извлечения (▲) стронция из морской воды от концентрации  $\text{KMnO}_4$  в растворе пропитки

### 3.1.2 Структура сорбента ПАН- $\text{MnO}_2$

На рисунке 3.2а приведен ИК-спектр для модифицированного волокна ПАН- $\text{MnO}_2$ . В области  $3500 - 3200 \text{ см}^{-1}$  присутствует широкий пик поглощения, относящийся к внутри и межмолекулярным Н-связям полимера [215]. Однако, данный пик также может быть связан с наличием валентных колебаний первичных и вторичных аминогрупп на концах сопряженных гетероциклов, образующихся при частичной циклизации ПАН. Принимая данный факт во внимание, наличие на ИК-спектре пиков  $1570 \text{ см}^{-1}$  и  $1670 \text{ см}^{-1}$ , может свидетельствовать о валентных колебаниях  $\text{C}=\text{C}$  или  $\text{C}=\text{N}$  связей гетероциклов [260].

Полосы поглощения в области  $2930$ ,  $1450$  и  $1400 \text{ см}^{-1}$  относятся к метильной и метиленовой группе полимерной цепи. Пик поглощения

нитрильной группы узкий и имеет значение  $2240\text{ см}^{-1}$ . Пик поглощения при  $1730\text{ см}^{-1}$  может быть связан с валентными колебаниями карбонильной группы, которая в свою очередь формируется вследствие частичного окисления полимерной цепи в процессе модифицирования волокна.

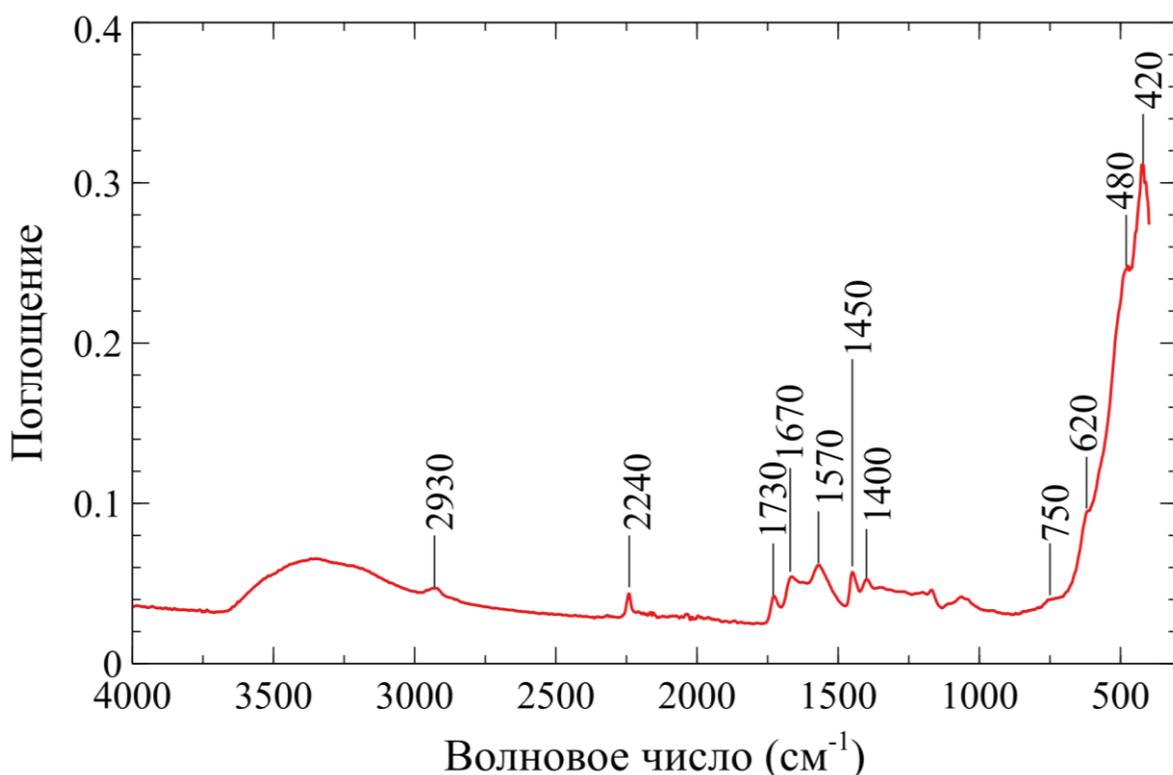


Рисунок 3.2 – ИК-спектр сорбента ПАН-MnO<sub>2</sub>

Присутствуют заметные пики в области  $420, 480, 620\text{ см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям Mn-O кристаллической решетки оксида марганца. Кроме того, на спектре присутствует слабовыраженная полоса поглощения в области  $750\text{ см}^{-1}$  характерная для оксидов марганца с туннельной структурой [261, 262].

На рисунке 3.3а приведена термограмма «чистого» волокна, которая имеет следующие особенности. Температура начала разложения  $120^{\circ}\text{C}$ . Убыль массы образца при  $200^{\circ}\text{C}$  составляет 2%. Так как ПАН практически не поглощает воду, убыль массы связана преимущественно с началом процесса циклизации полимера и образованием циклических структур. Дальнейшее нагревание образца до  $290^{\circ}\text{C}$  сопровождается снижением массы до 9,8% и характеризуется при  $260^{\circ}\text{C}$  экзоэффектом, связанным с циклизацией, реакциями

окисления, дегидрирования, сшивки и т.д. В интервале 320 – 420°C широкий экзоэффект соответствует процессам термоокислительной деструкции и карбонизации, сопровождающимся небольшим выходом летучих продуктов (13,7 %). Свыше 420°C происходит резкое снижение массы образца и возрастание теплотворной способности продукта по мере повышения температуры, что связано с дальнейшей карбонизацией и выгоранием карбонизованного остатка [263]. При 700 °C происходит полное выгорание ( $\Delta m = 100\%$ ).

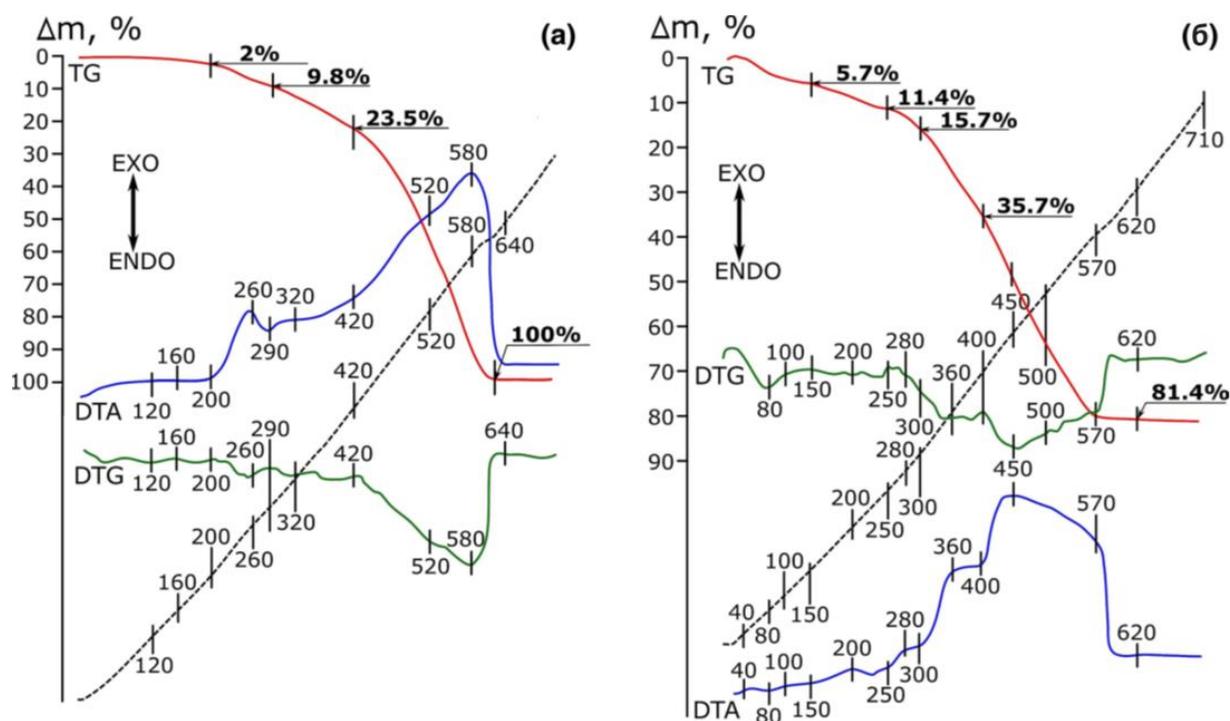


Рисунок 3.3 – Термограммы: *а* – «чистого» ПАН-волокна (навеска 51 мг),  
*б* – ПАН-MnO<sub>2</sub> (навеска 70 мг), скорость нагрева – 5 °C/мин

При нагревании модифицированного волокна до 150°C происходит убыль массы образца на 5,7%, что связано с удалением физически связанной и кристаллизационной воды оксида марганца (рисунок 3.3б). При нагревании до 250°C, вероятно, имеет место протекание двух параллельных процессов, начало циклизации ПАН, а также удаление физически и химически связанной воды в процессе формирования кристаллической структуры оксида марганца (как результирующий слабовыраженный экзоэффект при 200°C). В модифицированном волокне реакция циклизации ПАН протекает при большей

температуре и с невысокой скоростью, что проявляется снижением интенсивности экзоэффекта в области 280°С [215].

Выше 300°С происходит резкое снижение массы образца, связанное с термоокислительной деструкцией органической составляющей и выгоранием карбонизованного продукта, чему соответствуют два последовательных широких экзоэффекта при 360 – 400°С и 450 – 570°С. Для модифицированного волокна стойкость к окислению промежуточных продуктов нагревания ниже, что проявляется в увеличении выхода летучих продуктов при 400°С (35,7%), при этом для «чистого» волокна при 420°С убыль массы составляет 23,5%. Полученные данные свидетельствуют о незначительном увеличении термостойкости модифицированного волокна и возрастании в небольшой степени окислительных процессов промежуточных продуктов разложения органической части материала, усиливающихся в присутствии оксида марганца. Суммарная убыль массы образца составляет 81,4%, состав минерального остатка представлен на рисунке 3.4.

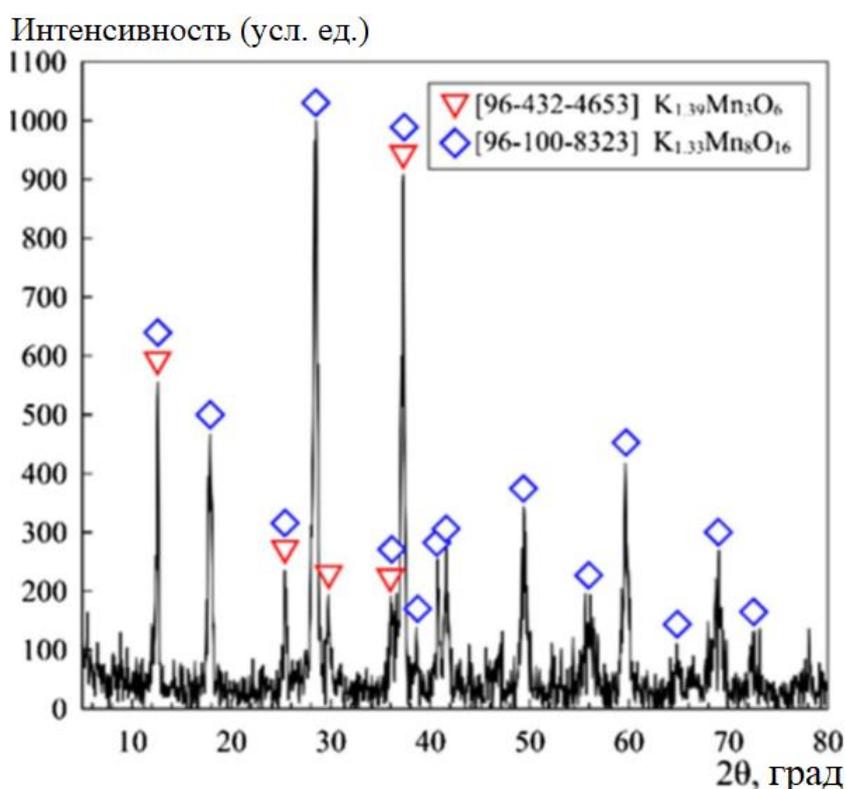
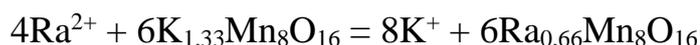


Рисунок 3.4 – Рентгенограмма модифицированного волокна нагретого до 700 °С

Образец модифицированного ПАН-волокна после прокаливания характеризуется наличием двух слабоокристаллизованных фаз  $K_{1,39}Mn_3O_6$  (карточка 96-432-4653) и  $K_{1,33}Mn_8O_{16}$  (карточка 96-100-8323) со средней степенью окисления марганца 3,54 и 3,83 соответственно [215].

При проведении процесса сорбции происходит замещения  $K^+$  на  $Ra^{2+}$ , один из предполагаемых механизмов можно представить уравнением:



Этот механизм был установлен и при изучении сорбции  $^{85}Sr$  сорбентами на основе  $MnO_2$  [149]. В случае таких элементов как Be и Th, растворенная форма этих радионуклидов концентрируется по механизму физической адсорбции для нейтральных гидролизованных форм или ионного обмена для положительно-заряженных форм [264].

Полученные данные подтверждаются СЭМ-изображениями (рисунок 3.5). Видно, что образование отложений модификатора на образце ПАН- $MnO_2$  происходит в межволоконных промежутках, а также частично на поверхности отдельных волокон. Результаты исследования распределения элементов на поверхности композиционных материалов, полученные с помощью энергодисперсионного анализа, представлены на рисунке 3.6 и в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Элементный состав поверхности материалов, полученных на СЭМ с приставкой ЭДС

Элемент	C, %	O, %	N, %	K, %	Mn, %
ПАН	69,04	-	27,96	-	-
ПАН- $MnO_2$	37,10	18,63	9,32	7,84	27,11

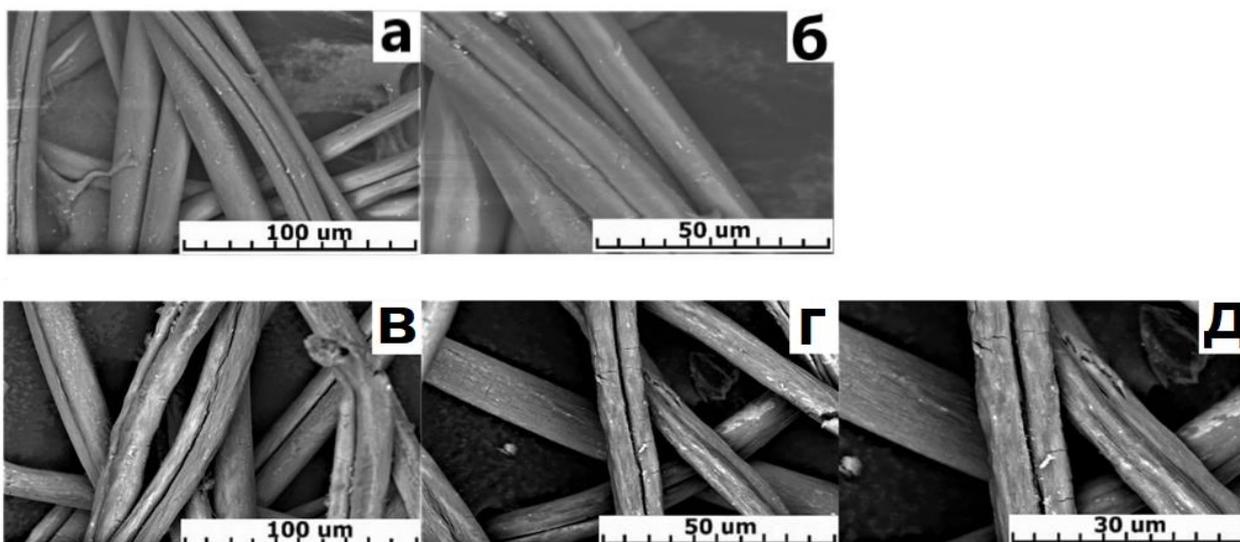


Рисунок 3.5 – СЭМ-изображения: *а, б* – ПАН; *в–д* – ПАН-MnO<sub>2</sub> (100–50–30 мкм).

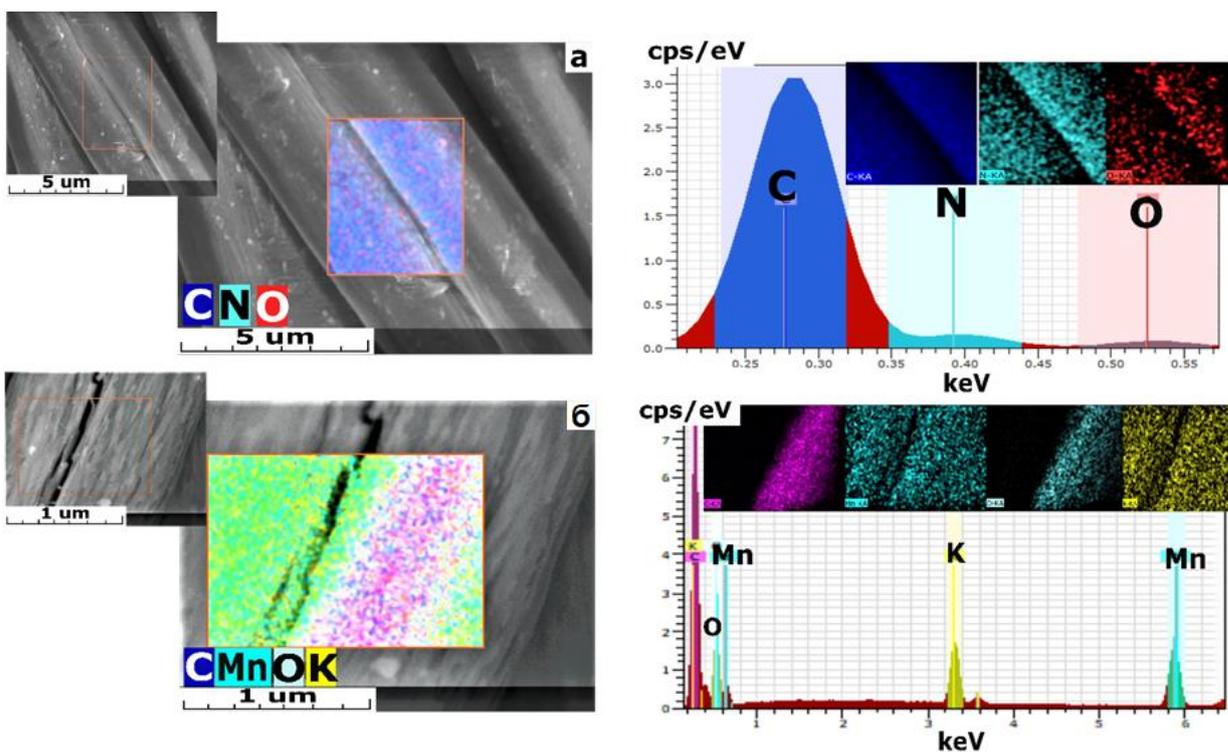


Рисунок 3.6 – ЭДС-анализ: *а* – ПАН; *б* – ПАН-MnO<sub>2</sub>

В таблице 3.3 приведены результаты определения удельной поверхности, модифицированного ПАН-волокна.

Таблица 3.3 – Результаты определения удельной поверхности, модифицированного ПАН-волокна

Метод	Адсорбция Ar	Адсорбция Kr	Адсорбция N <sub>2</sub>
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	0,27	0,11	–

Согласно полученным результатам, удельная поверхность образца незначительная и не превышает 0,3 м<sup>2</sup>/г. Определить удельную поверхность методом адсорбции N<sub>2</sub> не удалось. Таким образом, модифицирование ПАН-волокна не приводит к формированию фазы с высокой удельной поверхностью, а высокие сорбционные характеристики определяются большой поверхностью самого волокна.

### 3.1.3 Вымывание MnO<sub>2</sub> из сорбента ПАН-MnO<sub>2</sub>

Основной неопределенностью является вымывание MnO<sub>2</sub> с волокна в процессе сорбции.

Существует некоторая первоначальная потеря избыточного MnO<sub>2</sub> из ПАН-MnO<sub>2</sub> при промывке. Установлено, что потери веса готового волокна (5 г) при отмывке дистиллированной водой в течение суток (300 л) составляют 2 – 3 %. Эти данные согласуются с литературными [183].

После промывки волокна потеря массы значительно уменьшается. При пропускании 60 л морской воды в процессе сорбции через 5 г волокна выщелачивание оценивается в 0,5 масс.% сорбционно-активного компонента от содержания диоксида марганца в волокне.

## 3.2 Сорбенты ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub>

### 3.2.1 Оптимизация условий получения

Получен ряд сорбентов ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub> путем модифицирования ПАН-волокна (рисунок 2.3) [206]: Fe-NH с использованием негидролизованного ПАН и осаждением Fe(OH)<sub>3</sub> аммиаком; Fe-EGSF с использованием электрохимически генерированного Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>; Fe-SF с использованием готового Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>; Fe-N с использованием предварительно гидролизованного ПАН с осаждением Fe(OH)<sub>3</sub> аммиаком.

Все образцы сорбентов обладают желтым цветом. Содержание гидроксида железа определяли прокаливанием образцов волокна массой 1 г в муфельной печи до конечной температуры 800 °С до постоянной массы. Далее содержание оксида железа переводили в гидроксид железа [206].

#### 3.2.1.1 Влияние концентрации хлорида железа

В таблице 3.4 и на рисунке 3.7 приведены результаты исследования зависимости содержания Fe(OH)<sub>3</sub> в готовом сорбенте и параметров сорбции фосфора и бериллия из морской воды от различной концентрации раствора FeCl<sub>3</sub> при модифицировании ПАН-волокна.

Наглядно видно, что при модифицировании ПАН-волокна оптимальным является 25 % раствор FeCl<sub>3</sub>. При использовании 10 – 25 % раствора FeCl<sub>3</sub> содержание Fe(OH)<sub>3</sub> в готовом сорбенте и параметры сорбции растут относительно пропорционально повышению концентрации FeCl<sub>3</sub>, однако при использовании 30 % раствора FeCl<sub>3</sub> содержание Fe(OH)<sub>3</sub> в готовом сорбенте и параметры сорбции практически не повышаются, полученные значения находятся в пределах погрешности определения [217].

Таблица 3.4 – Результаты исследования зависимости содержания  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в готовом сорбенте и параметров сорбции фосфора и бериллия из морской воды от концентрации раствора  $\text{FeCl}_3$  при модифицировании ПАН-волокна

Сор-бент	Концентрация $\text{FeCl}_3$ в растворе пропитки, %	Содержание $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в готовом сорбенте, %	Пара-метр	P	Be
Fe-NH	10	$5 \pm 1$	$K_p$ , мл/г	$268 \pm 27$	$126 \pm 13$
			R, %	$72,8 \pm 2,2$	$55,8 \pm 2,7$
			$\Gamma$ , мкг/г	$6,95 \pm 0,21$	$14,5 \pm 0,7$
	20	$9 \pm 1$	$K_p$ , мл/г	$715 \pm 72$	$357 \pm 36$
			R, %	$87,7 \pm 1,2$	$78,1 \pm 1,9$
			$\Gamma$ , мкг/г	$8,38 \pm 0,11$	$20,2 \pm 0,5$
	25	$10 \pm 2$	$K_p$ , мл/г	$1080 \pm 110$	$517 \pm 52$
			R, %	$91,5 \pm 0,9$	$83,8 \pm 1,5$
			$\Gamma$ , мкг/г	$8,74 \pm 0,08$	$21,7 \pm 0,4$
	30	$10 \pm 2$	$K_p$ , мл/г	$1140 \pm 110$	$530 \pm 53$
			R, %	$91,9 \pm 0,8$	$84,1 \pm 1,5$
			$\Gamma$ , мкг/г	$8,78 \pm 0,07$	$21,8 \pm 0,4$
Fe-H	10	$6 \pm 1$	$K_p$ , мл/г	$3350 \pm 340$	$204 \pm 20$
			R, %	$97,1 \pm 0,3$	$67,1 \pm 2,3$
			$\Gamma$ , мкг/г	$9,27 \pm 0,03$	$17,4 \pm 0,6$
	20	$12 \pm 2$	$K_p$ , мл/г	$9910 \pm 990$	$438 \pm 44$
			R, %	$99,0 \pm 0,1$	$81,4 \pm 1,7$
			$\Gamma$ , мкг/г	$9,45 \pm 0,01$	$21,1 \pm 0,4$
	25	$14 \pm 2$	$K_p$ , мл/г	$61500 \pm 6150$	$735 \pm 74$
			R, %	$99,8 \pm 0,1$	$88,0 \pm 1,2$
			$\Gamma$ , мкг/г	$9,53 \pm 0,01$	$22,8 \pm 0,3$
	30	$14 \pm 2$	$K_p$ , мл/г	$61800 \pm 6180$	$751 \pm 75$
			R, %	$99,8 \pm 0,1$	$88,2 \pm 1,1$
			$\Gamma$ , мкг/г	$9,53 \pm 0,01$	$22,9 \pm 0,3$

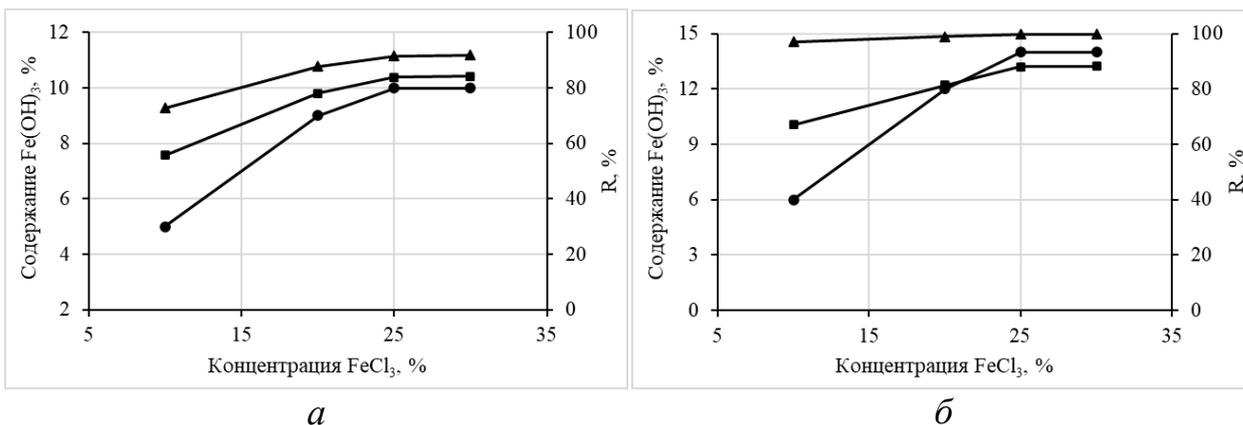


Рисунок 3.7 – Зависимость содержания Fe(OH)<sub>3</sub> в готовом сорбенте (●), степени извлечения фосфора (▲) и бериллия (■) от концентрации FeCl<sub>3</sub> в растворе пропитки

### 3.2.1.2 Влияние концентрации феррата натрия

В таблице 3.5 и на рисунке 3.8 приведены результаты исследования зависимости содержания Fe(OH)<sub>3</sub> в готовом сорбенте Fe-SF и параметров сорбции фосфора и бериллия из морской воды от различной концентрации Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> в растворе для модифицирования ПАН-волокна.

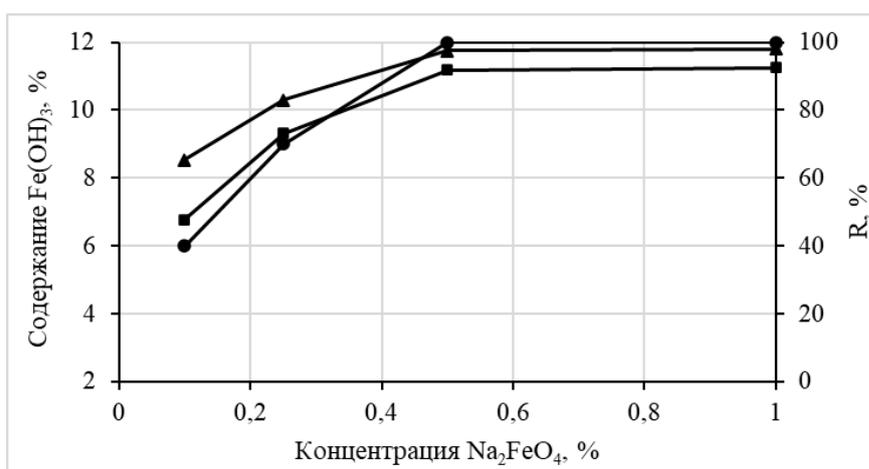


Рисунок 3.8 – Зависимость содержания Fe(OH)<sub>3</sub> в готовом сорбенте (●), степени извлечения фосфора (▲) и бериллия (■) от концентрации Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> в растворе пропитки

Наглядно видно, что при модифицировании ПАН-волокна при получении сорбента Fe-SF оптимальным является 0,5 моль/л раствор  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ . При использовании 0,1 – 0,5 моль/л раствора  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  содержание  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в готовом сорбенте и параметры сорбции растут относительно пропорционально повышению концентрации  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ , однако при использовании 1 моль/л раствора  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  содержание  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в готовом сорбенте и параметры сорбции практически не повышаются, полученные значения находятся в пределах погрешности определения [217].

Таблица 3.5 – Результаты исследования зависимости содержания  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в готовом сорбенте Fe-SF и параметров сорбции фосфора и бериллия из морской воды от концентрации  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  в растворе для модифицирования ПАН-волокна

Концентрация $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ в растворе пропитки, моль/л	Содержание $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в готовом сорбенте, %	Параметр	P	Be
0,1	$6 \pm 1$	$K_p$ , мл/г	$189 \pm 19$	$91,6 \pm 9,2$
		$R$ , %	$65,4 \pm 2,4$	$47,8 \pm 2,6$
		$\Gamma$ , мкг/г	$5,92 \pm 0,22$	$12,4 \pm 0,7$
0,25	$9 \pm 1$	$K_p$ , мл/г	$488 \pm 49$	$272 \pm 27$
		$R$ , %	$83,0 \pm 1,5$	$73,1 \pm 2,1$
		$\Gamma$ , мкг/г	$7,51 \pm 0,14$	$18,9 \pm 0,5$
0,5	$12 \pm 2$	$K_p$ , мл/г	$4100 \pm 410$	$1140 \pm 110$
		$R$ , %	$97,6 \pm 0,3$	$91,9 \pm 0,8$
		$\Gamma$ , мкг/г	$8,83 \pm 0,02$	$23,8 \pm 0,2$
1	$12 \pm 2$	$K_p$ , мл/г	$4900 \pm 490$	$1230 \pm 120$
		$R$ , %	$98,0 \pm 0,2$	$92,5 \pm 0,7$
		$\Gamma$ , мкг/г	$8,87 \pm 0,02$	$24,0 \pm 0,2$

### 3.2.1.3 Влияние концентрации гидроксида натрия

Влияние начальной концентрации NaOH в исходном растворе пропитки при получении Fe-EGSF и Fe-SF на параметры сорбции фосфора и бериллия представлены в таблице 3.6 [217].

Таблица 3.6 – Влияние начальной концентрации NaOH в исходном растворе пропитки при получении Fe-EGSF и Fe-SF на параметры сорбции фосфора и бериллия

C <sub>NaOH</sub> , %	Параметр	Fe-EGSF		Fe-SF	
		P	Be	P	Be
5	<i>K<sub>p</sub></i> , мл/г	310 ± 31	127 ± 13	1010 ± 100	327 ± 33
	<i>R</i> , %	75,6 ± 2,0	55,9 ± 2,7	91,0 ± 0,9	76,6 ± 2,0
	<i>Г</i> , мкг/г	6,84 ± 0,18	14,5 ± 0,7	8,24 ± 0,08	19,8 ± 0,5
10	<i>K<sub>p</sub></i> , мл/г	454 ± 45	161 ± 16	4100 ± 410	1140 ± 110
	<i>R</i> , %	81,9 ± 1,6	61,7 ± 2,5	97,6 ± 0,3	91,9 ± 0,8
	<i>Г</i> , мкг/г	7,41 ± 0,15	16,0 ± 0,6	8,83 ± 0,02	23,8 ± 0,2
20	<i>K<sub>p</sub></i> , мл/г	587 ± 59	210 ± 21	1450 ± 150	402 ± 40
	<i>R</i> , %	85,4 ± 1,0	67,7 ± 2,3	93,5 ± 0,7	80,1 ± 1,7
	<i>Г</i> , мкг/г	7,73 ± 0,09	17,5 ± 0,6	8,47 ± 0,06	20,7 ± 0,4
30	<i>K<sub>p</sub></i> , мл/г	915 ± 92	359 ± 36	726 ± 73	251 ± 25
	<i>R</i> , %	90,1 ± 1,0	78,2 ± 1,9	87,9 ± 1,2	71,5 ± 2,2
	<i>Г</i> , мкг/г	8,16 ± 0,09	20,3 ± 0,5	7,95 ± 0,11	18,5 ± 0,6
40	<i>K<sub>p</sub></i> , мл/г	1700 ± 170	653 ± 65	521 ± 52	289 ± 29
	<i>R</i> , %	94,4 ± 0,6	86,7 ± 1,3	83,9 ± 1,5	74,3 ± 2,1
	<i>Г</i> , мкг/г	8,54 ± 0,05	22,5 ± 0,3	7,59 ± 0,13	19,2 ± 0,5

Наглядно видно, что для Fe-EGSF наилучшие показатели сорбции наблюдаются при использовании 40 % NaOH. Это объясняется тем, что при получении Fe-EGSF наработка электрохимически генерированного Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>

лучше идет в более концентрированном растворе щелочи, кроме того, щелочь расходуется на наработку  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ , к моменту модифицирования волокна ее концентрация в растворе падает [217].

При получении Fe-SF наилучшие показатели сорбции наблюдаются при использовании 10 % NaOH. Это объясняется тем, что при более высоких концентрациях щелочи более интенсивно идет щелочной гидролиз волокна. Однако нами установлено ранее [206], что получить волокно с использованием готового  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  после щелочного гидролиза невозможно. Проведение экспериментов показало, что  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  не закрепляется на гидролизованном акриловом волокне, практически полностью смываясь при отмывке продукта водой, при этом получается волокно слизкое на ощупь. Таким образом при концентрации щелочи в растворе более 10 % процесс щелочного гидролиза идет более интенсивно, мешая закреплению  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  на волокне, а при 5 % он недостаточный [217].

Влияние концентрации NaOH, используемой для щелочного гидролиза при получении Fe-N, на параметры сорбции фосфора и бериллия представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Влияние концентрации NaOH, используемой для щелочного гидролиза при получении Fe-N, на параметры сорбции фосфора и бериллия

$C_{\text{NaOH}}, \%$	P			Be		
	$K_p, \text{мл/г}$	$R, \%$	$\Gamma, \text{мкг/г}$	$K_p, \text{мл/г}$	$R, \%$	$\Gamma, \text{мкг/г}$
5	$1540 \pm 150$	$93,9 \pm 0,6$	$8,97 \pm 0,06$	$242 \pm 24$	$70,8 \pm 2,2$	$18,3 \pm 0,6$
10	$5730 \pm 570$	$98,3 \pm 0,2$	$9,39 \pm 0,02$	$648 \pm 65$	$86,6 \pm 1,3$	$22,4 \pm 0,3$
20	$61500 \pm 6150$	$99,8 \pm 0,1$	$9,53 \pm 0,01$	$735 \pm 74$	$88,0 \pm 1,2$	$22,8 \pm 0,3$
30	$7080 \pm 710$	$98,6 \pm 0,2$	$9,42 \pm 0,02$	$521 \pm 52$	$83,9 \pm 1,5$	$21,7 \pm 0,4$
40	$3610 \pm 360$	$97,3 \pm 0,3$	$9,29 \pm 0,03$	$360 \pm 36$	$78,3 \pm 1,8$	$20,3 \pm 0,5$

Наглядно видно, что для Fe-N наилучшие показатели сорбции наблюдаются при использовании 20 % NaOH на стадии щелочного гидролиза при получении волокна. Это вероятнее всего объясняется тем, что при более высоких концентрациях щелочи идет слишком интенсивный переход нитрильного волокна в карбоксильную форму, а при 10 % он недостаточный [217].

### 3.2.2 Структура сорбентов ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub>

На дифрактограммах полученных композитов (рисунок 3.9) присутствует характерный пик  $2\Theta = 17^\circ$ , соответствующий ромбической структуре ПАН. Наблюдаются также слабые рефлекссы, соответствующие аморфному оксиду железа. При этом в зависимости от степени и вида нагрева готового волокна состав железооксидного компонента может варьироваться от Fe(OH)<sub>3</sub>, через Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2FeOOH·2,5H<sub>2</sub>O и до α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Характеристический сигнал, соответствующий оксиду железа, имеет низкую интенсивность, что может быть связано с перекрытием этой фазы широким аморфным пиком ПАН, а также с образованием ультрадисперсного оксида железа с размерами областей когерентного рассеяния ~2 нм [206].

ИК-спектры сорбентов ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub> представлены на рисунке 3.10.

При 3200–3400 см<sup>-1</sup> присутствует широкий пик поглощения карбоксильной группы, а также гидроксо-групп. Полосы поглощения в областях 2935–2945 см<sup>-1</sup> и 1450–1455 см<sup>-1</sup> относятся к метильной и метиленовой группе полимерной цепи, их положение идентично на ИК-спектрах. Пик поглощения нитрильной группы узкий и имеет значение 2240–2250 см<sup>-1</sup>, сложноэфирной группы – 1734–1736 см<sup>-1</sup>.

Присутствуют заметные пики в областях 430–440, 625–630, 1039, 1070–1075, 1225–1230 см<sup>-1</sup>, которые можно отнести к колебаниям связи Fe-OH [265].

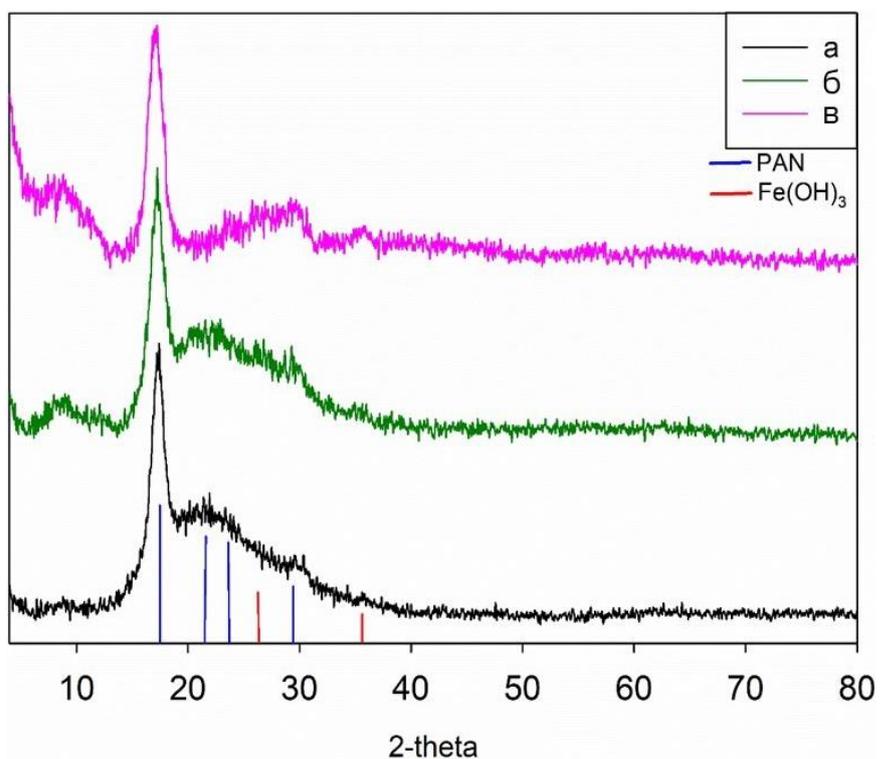


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы сорбентов: *a* – Fe-NH, *б* – Fe-SF, *в* – Fe-H

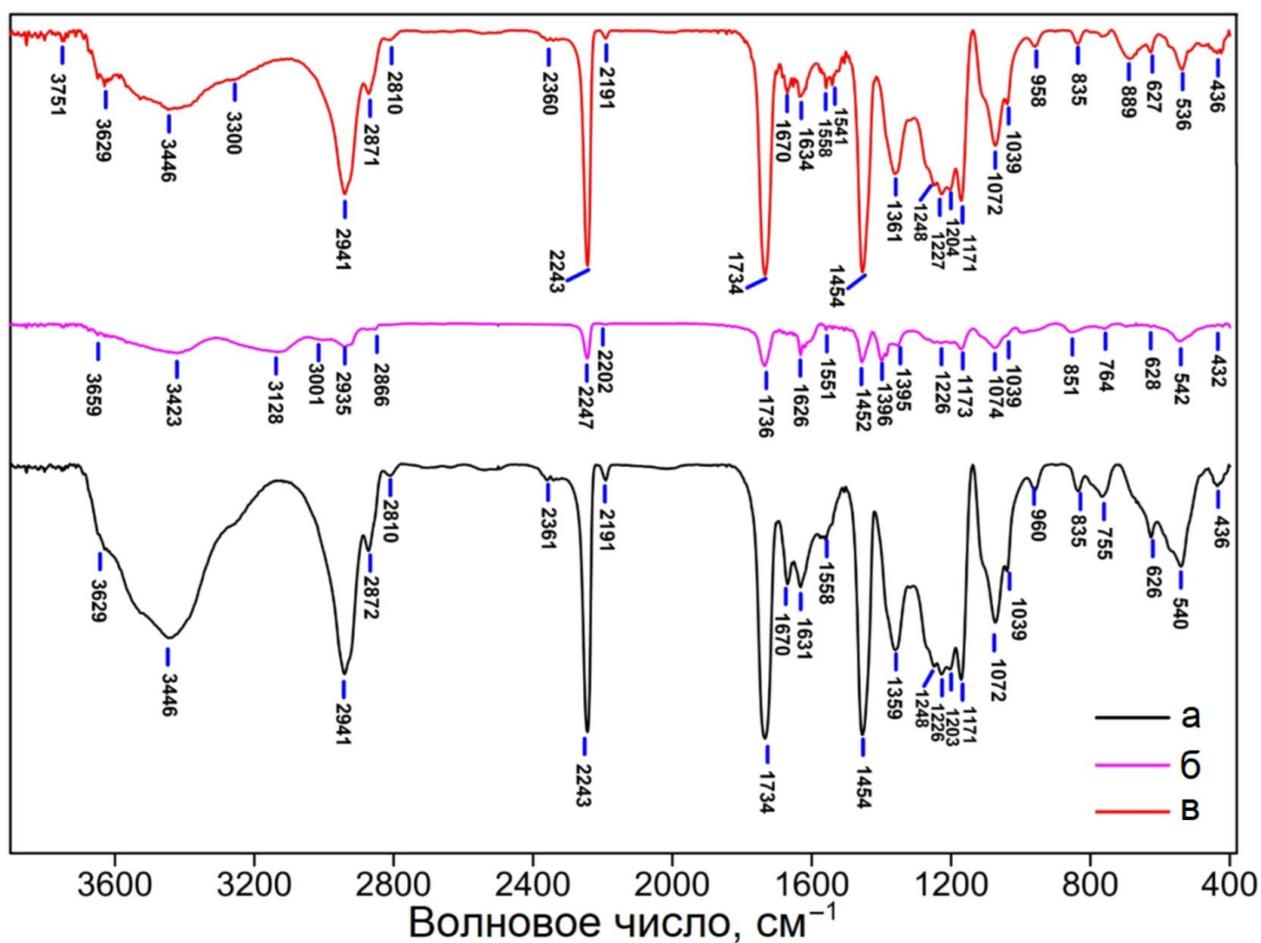
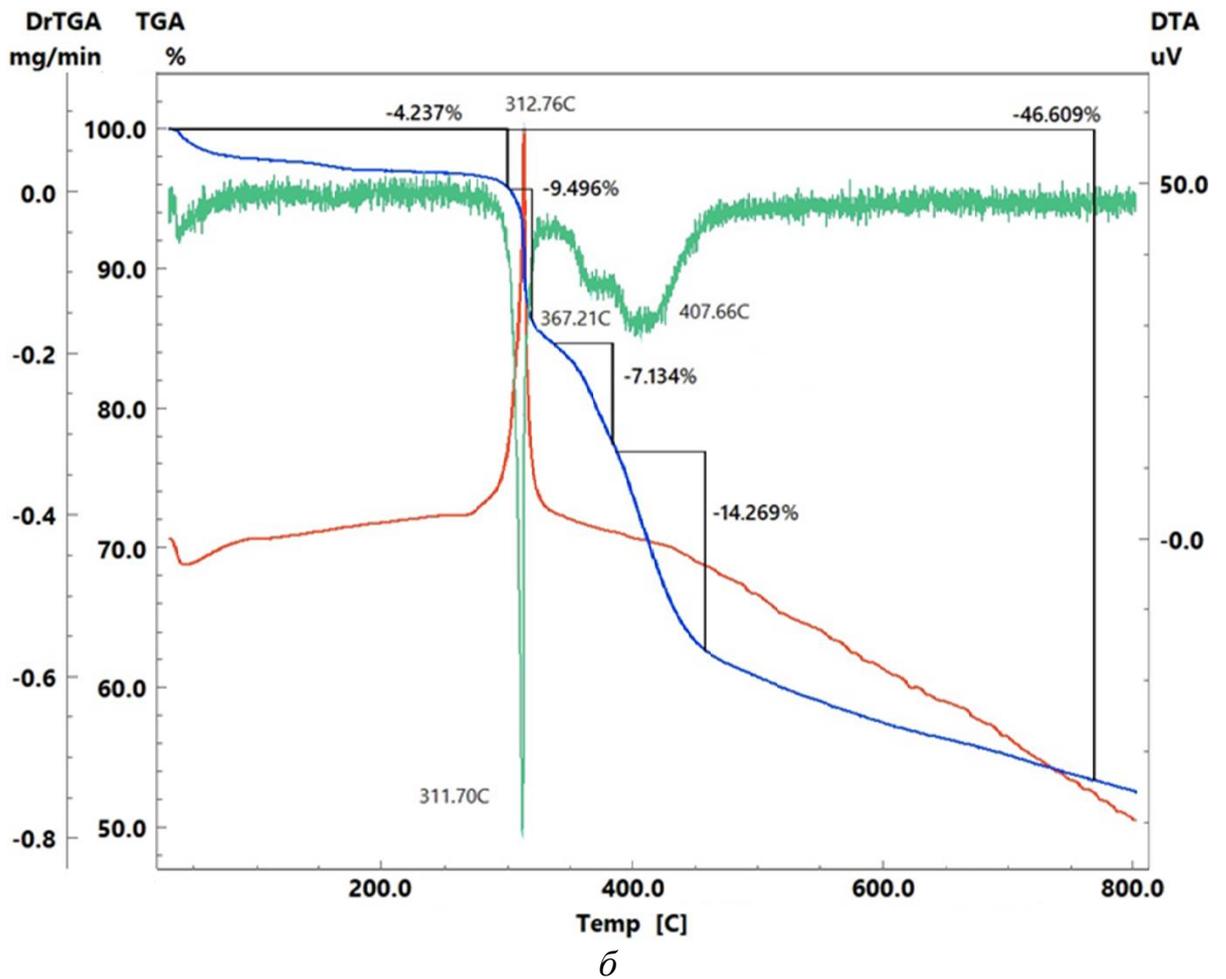
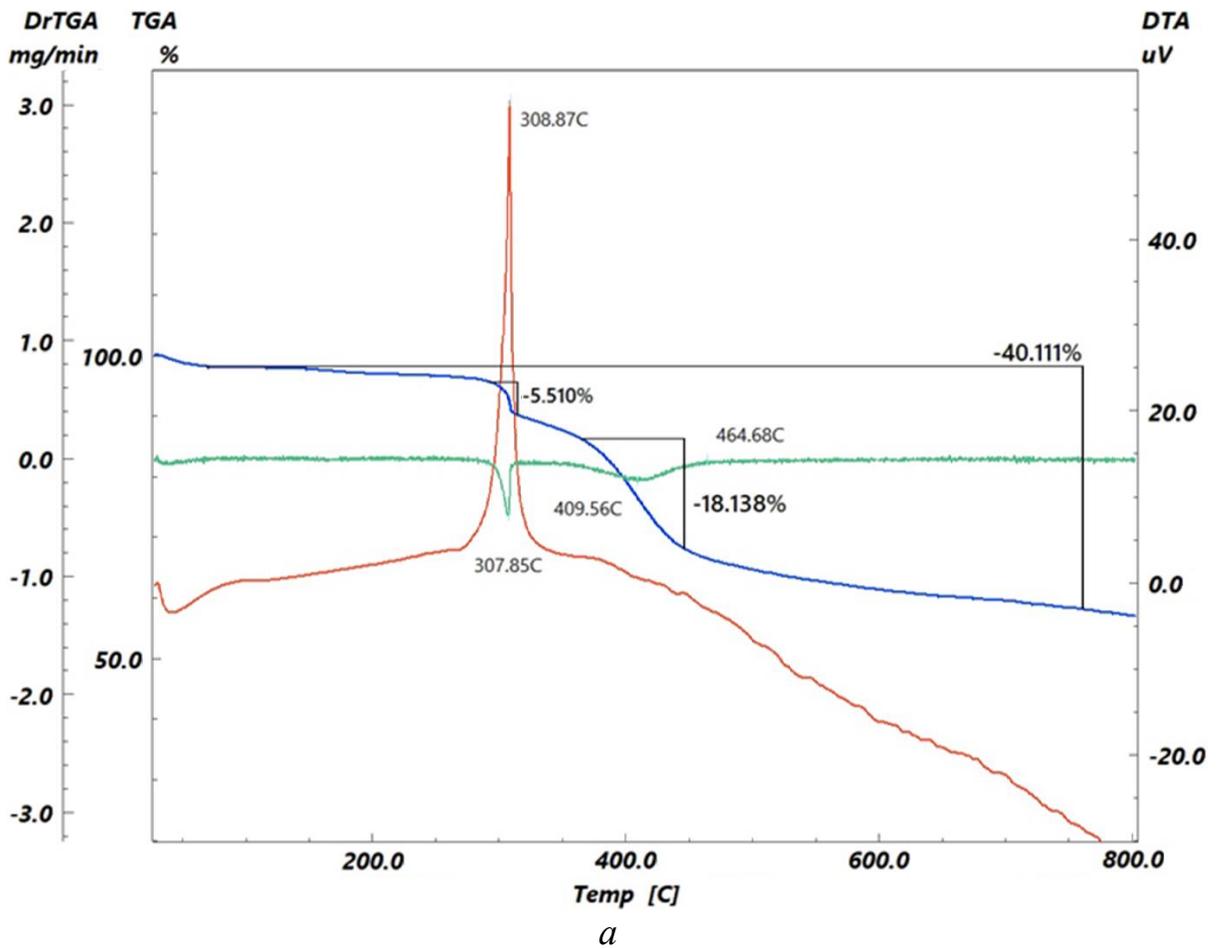


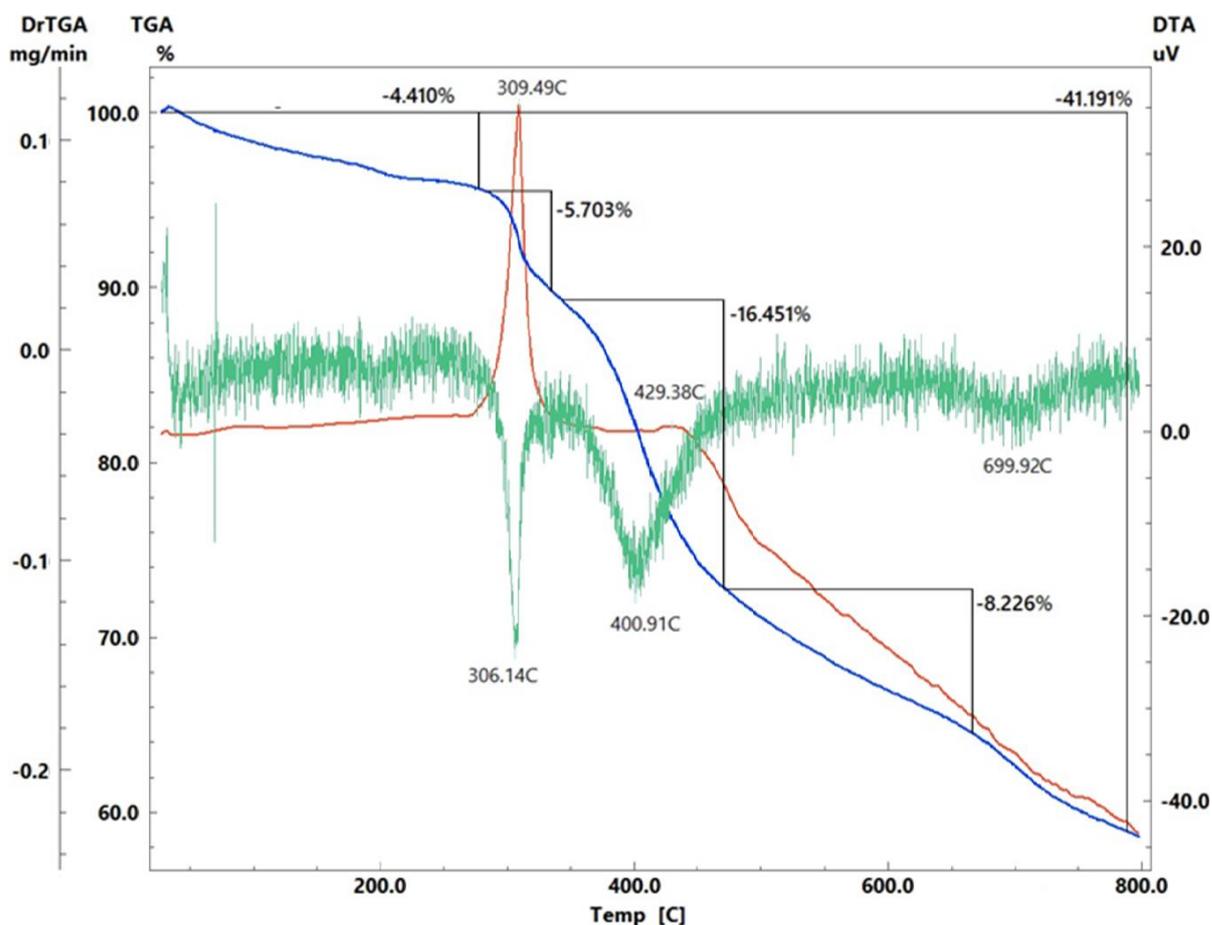
Рисунок 3.10 – ИК-спектры сорбентов: *a* – Fe-NH, *б* – Fe-SF, *в* – Fe-H

На рисунке 3.11 представлены термограммы волокнистых композитов, на которых можно выделить три основных температурных интервала потери веса. В частности, нагрев до 280 °С сопровождается незначительной потерей веса до 5 % и соответствует процессу дегидратации кристаллизационной и молекулярной воды.

Второй этап – 280 – 330 °С с потерей веса порядка 9 – 15 %, обусловлен процессом полициклизации нитрильных групп в ПАН [266], сопровождающийся дегидрированием, окислением, дезазотированием, отщеплением синильной кислоты и др. Максимальный эффект наблюдается при 307,85 °С (Fe-NH, рисунок 3.11а), 311,7 °С (Fe-SF, рисунок 3.11б) и 306,14 °С (Fe-H, рисунок 3.11в) и соотносится с температурой плавления ПАН. При этом, в ряде исследуемых материалов  $Fe-SF \leq Fe-NH < Fe-H$ , наблюдается снижение интенсивности экзотермического эффекта, что вероятно связано с увеличением содержания железооксидных образований на поверхности ПАН, сформировавшихся в процессе синтеза [206].

Третья стадия в температурном промежутке 330 – 490 °С с потерей веса в интервале 16 – 22 %, указывает на разложение ПАН. На данном этапе наблюдается увеличение процентного выхода сухого кокса с оксидом железа в ряду  $Fe-SF < Fe-NH < Fe-H$  и составляет 65%, 69%, 74%, соответственно, что вероятно связано с увеличением массового содержания оксида железа в композите. При дальнейшем нагреве до 800 °С наблюдается постепенный выход кривой веса на плато, с сохранением разницы в величинах между материалами, наблюдаемой на предыдущем этапе, обусловленной разным содержанием оксида железа (таблица 3.8) [206].





*в*

Рисунок 3.11 – Термограммы сорбентов: *а* – Fe-NH, *б* – Fe-SF, *в* – Fe-N

На СЭМ-изображении (рисунок 3.12) ПАН видно наличие межслоевых пространств, в которых возможно образование крупнозернистых отложений, образующихся при модификации этих волокон. Образование отложений оксида железа на образце Fe-N происходит как в межволоконных промежутках, так и на поверхности отдельных волокон, в отличие от других образцов, где образование происходит только в прослойках нитей. Этот факт находит отражение и в результатах исследования распределения элементов на поверхности композиционных материалов (таблица 3.8), полученные с помощью энергодисперсионного анализа (рисунок 3.13) [206].

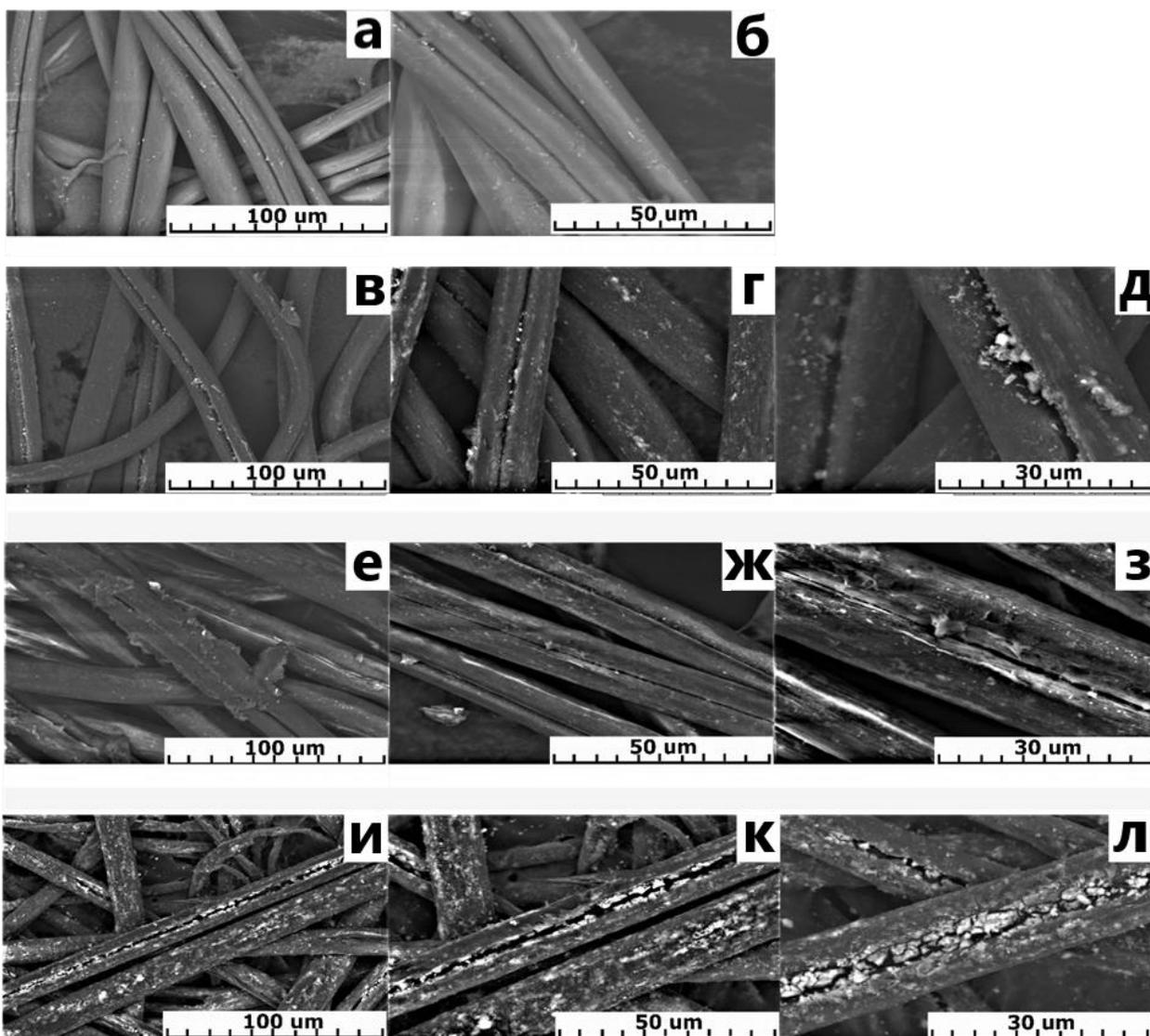


Рисунок 3.12 – СЭМ-изображения: *а, б* – ПАН; *в–д* – Fe-SF; *е–з* – Fe-NH; *и–л* – Fe-H (100–50–30 мкм).

Таблица 3.8 – Элементный состав поверхности материалов, полученных на СЭМ с приставкой ЭДС

Элемент	PAN	Fe-NH	Fe-SF	Fe-H
C, %	69,04	61,53	65,66	42,50
O, %	-	22,52	20,63	26,28
N, %	27,96	8,51	5,82	12,40
Fe, %	-	7,44	7,89	18,82

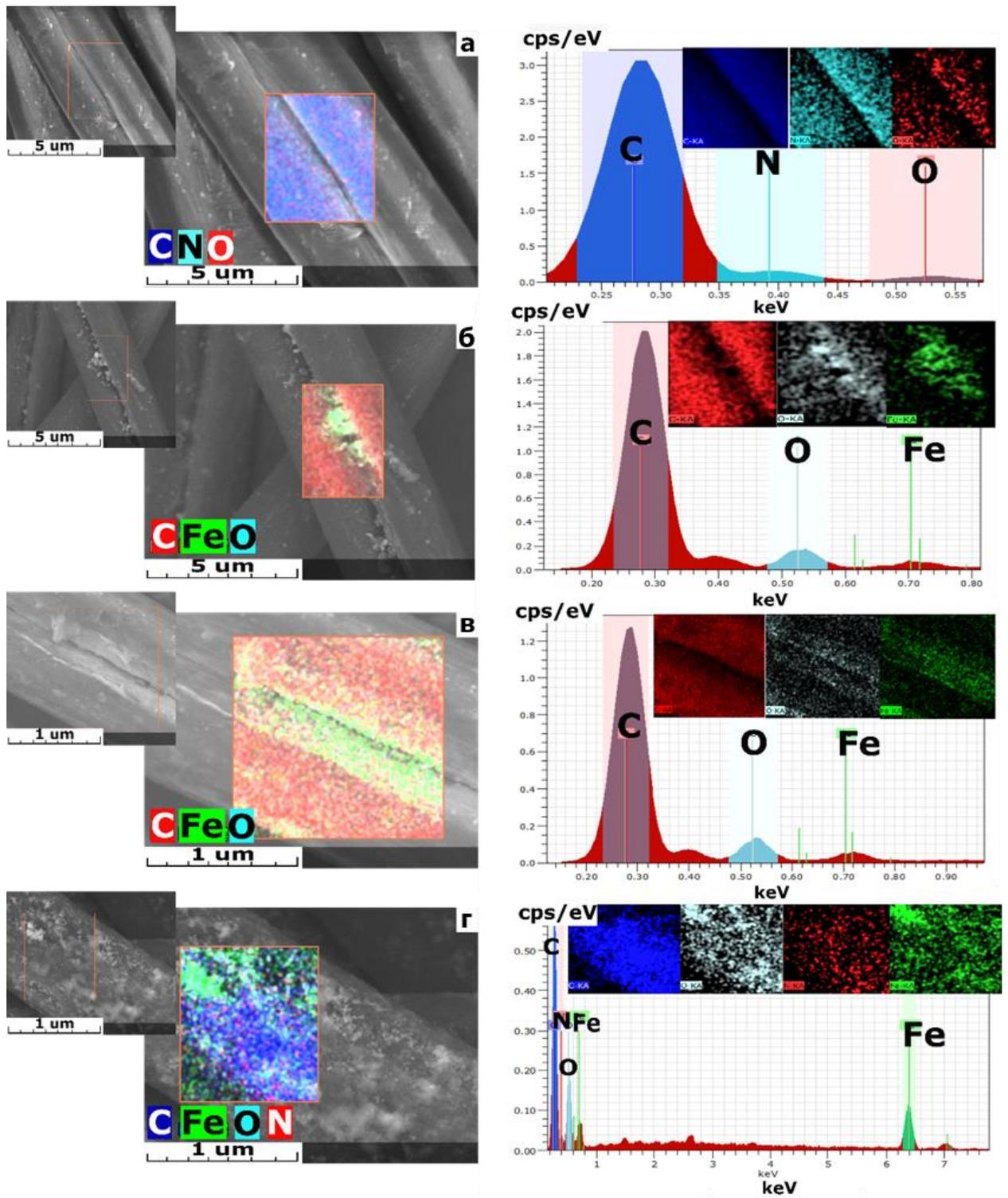


Рисунок 3.13 – ЭДС-анализ: *a* – ПАН; *б* – Fe-SF, *в* – Fe-NH; *з* – Fe-H.

### 3.2.3 Вымывание $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из сорбентов ПАН- $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Основной неопределенностью является вымывание  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с волокна в процессе сорбции. При пропускании 60 л через 5 г волокна выщелачивание оценивается в 0,1 масс.% сорбционно-активного компонента от содержания гидроксида железа в волокне [206]. Образцы подкисляли и анализировали спектрофотометрически с сульфосалициловой кислотой [227].

### 3.3 Выводы по главе 3

Представлены результаты определения оптимальных условий получения сорбентов модифицированного типа (ПАН- $\text{MnO}_2$ , ПАН- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

Для сорбента ПАН- $\text{MnO}_2$  показано влияние концентрации раствора  $\text{KMnO}_4$  при модифицировании ПАН-волокна, оптимальным является использование 0,5 моль/л раствора  $\text{KMnO}_4$ .

Показано влияние различных условий получения для сорбентов ПАН- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , полученных различными методами: Fe-NH с использованием негидролизованного ПАН и осаждением  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  аммиаком; Fe-EGSF с использованием электрохимически генерированного  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ ; Fe-SF с использованием готового  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ ; Fe-H с использованием предварительно гидролизованного ПАН с осаждением  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  аммиаком.

При получении сорбентов Fe-NH и Fe-H исследовано влияние концентрации раствора  $\text{FeCl}_3$  при модифицировании ПАН-волокна, оптимальным является 25 % раствор  $\text{FeCl}_3$ . При получении сорбента Fe-SF оценено влияние концентрации раствора  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  при модифицировании ПАН-волокна, оптимальным является использование 0,5 моль/л раствор  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ .

Установлено влияние начальной концентрации  $\text{NaOH}$  в исходном растворе пропитки при получении сорбентов Fe-EGSF и Fe-SF, и растворе, используемом для щелочного гидролиза, при получении сорбента Fe-H. Так для Fe-EGSF наилучшие показатели сорбции наблюдаются при использовании

40 % NaOH. Это объясняется тем, что при получении Fe-EGSF наработка электрохимически генерированного  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  лучше идет в более концентрированном растворе щелочи, кроме того, щелочь расходуется на наработку  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ , к моменту модифицирования волокна ее концентрация в растворе падает.

При получении Fe-SF наилучшие показатели сорбции наблюдаются при использовании 10 % NaOH. Это объясняется тем, что при более высоких концентрациях щелочи более интенсивно идет щелочной гидролиз волокна. Однако нами установлено ранее, что получить волокно с использованием готового  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  после щелочного гидролиза невозможно. Проведение экспериментов показало, что  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  не закрепляется на гидролизованном акриловом волокне, практически полностью смываясь при отмывке продукта водой, при этом получается волокно слизкое на ощупь. Таким образом при концентрации щелочи в растворе более 10 % процесс щелочного гидролиза идет более интенсивно, мешая закреплению  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  на волокне, а при 5 % он недостаточный.

Для Fe-N наилучшие показатели сорбции наблюдаются при использовании 20 % NaOH на стадии щелочного гидролиза при получении волокна. Это вероятнее всего объясняется тем, что при более высоких концентрациях щелочи идет слишком интенсивный переход нитрильного волокна в карбоксильную форму, а при 10 % он недостаточный.

Проведена оценка вымывания активного компонента из сорбентов ПАН- $\text{MnO}_2$  и ПАН- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . При пропускании 60 л морской воды в процессе сорбции через 5 г волокна выщелачивание сорбционно-активного компонента оценивается в 0,5 масс.% от его содержания в волокне для ПАН- $\text{MnO}_2$  и в 0,1 масс.% – для ПАН- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Впервые охарактеризованы структура и состав сорбентов модифицированного типа (ПАН- $\text{MnO}_2$ , ПАН- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), полученных различными методами, с помощью физико-химических методов исследования – инфракрасной спектроскопии, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом.

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЕНТОВ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

### 4.1 Сорбция цезия из морской воды

Было проведено сравнение эффективности сорбции цезия в статических и динамических условиях из морской воды сорбентами на основе ферроцианидов переходных металлов (Анфеж, Никет, Уникет, ФСС, ФД-М, ФЖУ, Термоксид 35, НКФ-Ц), резорцино-формальдегидного полимера (Axionit RCs), фосфата циркония (Термоксид 3А) [230].

#### 4.1.1 Сорбция микроколичеств $^{137}\text{Cs}$ в статических условиях

Значения коэффициентов распределения ( $K_p$ )  $^{137}\text{Cs}$  на различных сорбентах при сорбции из морской воды приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Значения коэффициента распределения ( $K_p$ )  $^{137}\text{Cs}$  на различных сорбентах при сорбции из морской воды

Название сорбента	$K_p$ $^{137}\text{Cs}$ , мл/г	Название сорбента	$K_p$ $^{137}\text{Cs}$ , мл/г
Анфеж	$(6,8 \pm 0,6) \cdot 10^4$	ФД-М	$(6,1 \pm 0,4) \cdot 10^4$
Никет	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^4$	Axionit RCs	$(2,4 \pm 0,8) \cdot 10^2$
Уникет	$(2,7 \pm 0,7) \cdot 10^4$	Термоксид 35	$(3,1 \pm 0,7) \cdot 10^4$
ФСС	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^4$	Термоксид 3А	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$
ФЖУ	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$	НКФ-Ц	$(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^4$

Наглядно видно, что наиболее высокими сорбционными характеристиками по отношению к  $^{137}\text{Cs}$  в морской воде обладают образцы ферроцианидных сорбентов, нанесенных на целлюлозную или древесную основу (сорбенты Анфеж и ФД-М) [230]. Максимальные коэффициенты распределения в

статических условиях составляют более  $6 \cdot 10^4$  мл/г для сорбентов Анфеж и ФД-М по  $^{137}\text{Cs}$ . Также высокой эффективностью при сорбции цезия обладают ферроцианидные сорбенты Никет, Уникет, ФСС, ФЖУ, Термоксид-35, НКФ-Ц, для которых значение  $K_p$   $^{137}\text{Cs}$  составляет более  $10^4$  мл/г [267 – 269]. Повышенная селективность к цезию ферроцианидных сорбентов связана с соответствием размеров входных окон ферроцианидов переходных металлов и ионов цезия [270, 271]. Сорбент Термоксид 3А на основе фосфата циркония имеет значение  $K_p$   $^{137}\text{Cs}$  на порядок меньше, по сравнению с ферроцианидными сорбентами. Сорбент Axionit RCs обладает наиболее низким сорбционными характеристиками ( $K_p$   $^{137}\text{Cs} = 2,4 \cdot 10^2$  мл/г), что связано с тем, что сорбция цезия на резорцинформальдегидных сорбентах протекает наиболее эффективно в сильнощелочных средах [128]. Кроме того, пониженным сорбционно-селективным характеристиками в морской воде может способствовать тот факт, что обменные функциональные группы расположены главным образом во всем объеме зерна ионита, что снижает их доступность.

По величине коэффициента распределения  $^{137}\text{Cs}$  сорбенты можно расположить в следующем ряду:

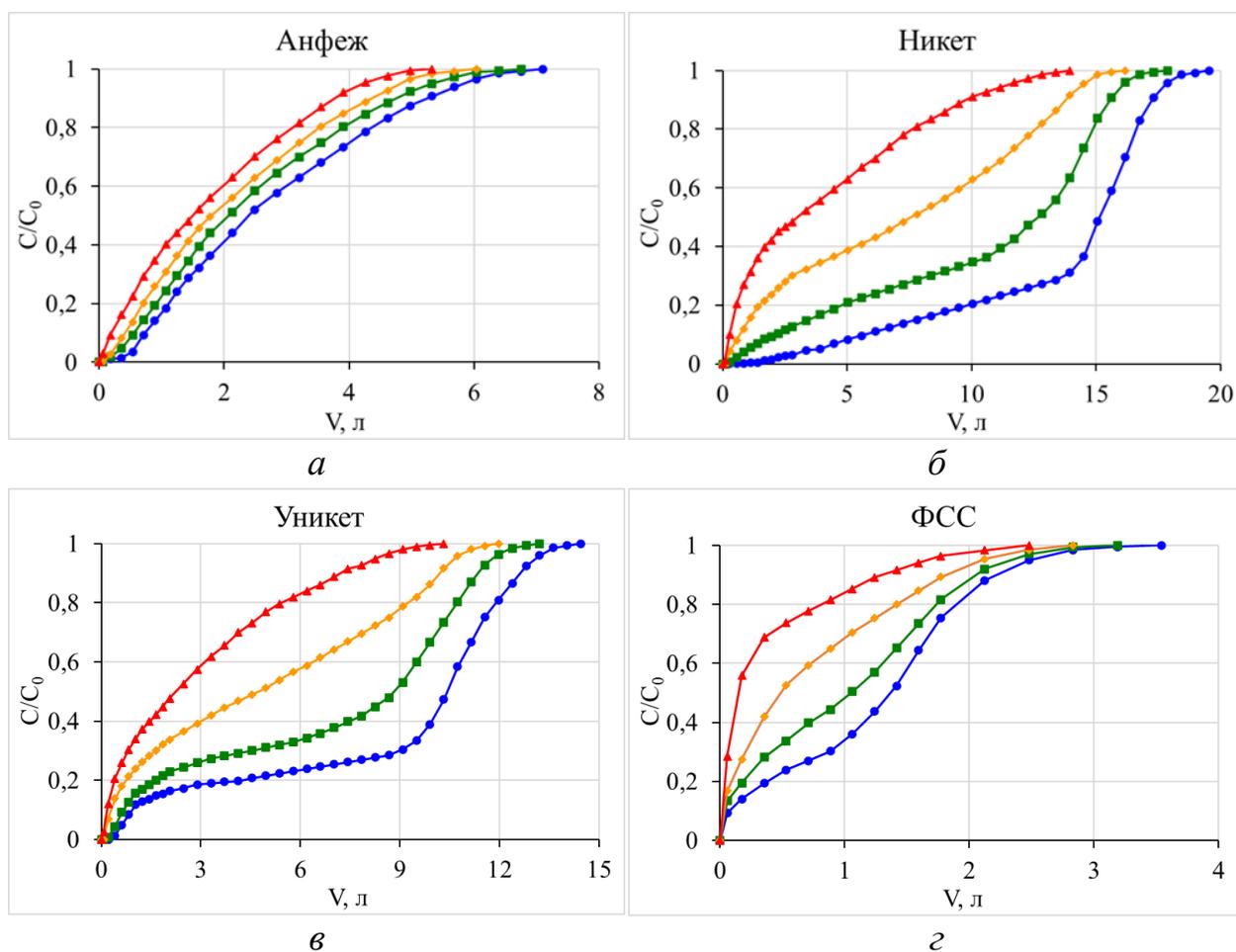
Анфеж  $\approx$  ФД-М  $>$  НКФ-Ц  $>$  Термоксид 35  $\approx$  Уникет  $>$  Никет  $>$  ФЖУ  $\approx$   
ФСС  $>$  Термоксид 3А  $>$  Axionit RCs

Таким образом, полученные величины коэффициентов распределения для ряда эффективных сорбентов, позволяют сделать вывод о возможности их использования как в радиоаналитических целях (для определения концентрации цезия в морской воде), так и переработки радиоактивных отходов, содержащих морскую воду. Эти отходы образуются при работе атомных подводных лодок, атомных ледоколов, большие количества подобных РАО образовалось при аварии на АЭС Фукусима.

#### 4.1.2 Сорбция цезия в динамических условиях

Для оценки эффективности сорбентов можно использовать коэффициент распределения, который характеризует эффективность сорбента в равновесных условиях. Однако на практике сорбционные процессы протекают в динамических условиях, а эффективность сорбентов определяется емкостями до проскока и до насыщения. Эти характеристики (емкости) зависят от кинетики сорбции. Сведения о зависимости эффективности извлечения  $^{137}\text{Cs}$  от количества пропущенной морской воды позволяют рассчитывать полноту извлечения радионуклида для проб различного объема, что позволит еще более упростить процедуру радиоаналитического определения.

На рисунке 4.1 представлены выходные кривые сорбции цезия в динамических условиях при различных скоростях пропускания морской воды [230, 267, 268], содержащей добавку природного цезия.



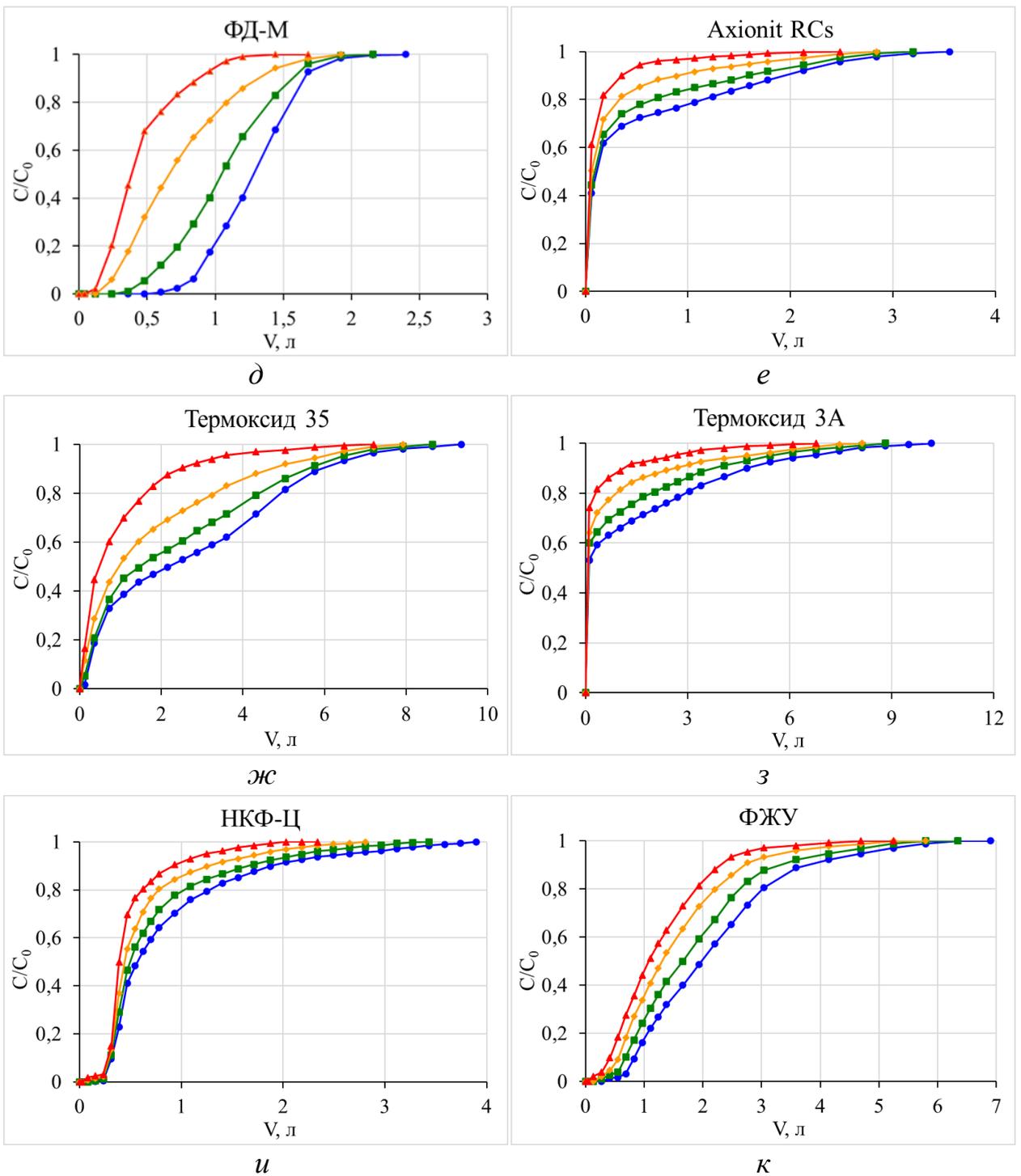


Рисунок 4.1 – Выходные кривые сорбции цезия при различных скоростях пропускания морской воды (1 (●), 2 (■), 5 (◆) и 10 (▲) к.о./мин) сорбентами ( $V_{\text{сop}} = 3$  мл): а – Анфеж; б – Никет; в – Уникет; г – ФСС; д – ФД-М; е – Axionit RCs; ж – Термоксид 35; з – Термоксид 3А; и – НКФ-Ц; к – ФЖУ

Форма выходной кривой позволяет судить о емкостных характеристиках и селективности сорбентов к цезию. Более селективные сорбенты имеет S-

образную выходную кривую и более высокие значения динамической обменной емкости, менее селективные сорбенты имеют выходную кривую выпуклой формы. При этом необходимо отметить, что все исследуемые сорбенты успешно используются для очистки РАО, но в виду высокого содержания не все из них подходят для анализа цезия в морской воде.

Результаты определения ДОЕ и ПДОЕ изученных сорбентов представлены в таблице 4.2. Динамическая обменная емкость показывает количество природного цезия, вносимого как трассера для определения эффективности извлечения, которое может поглотить сорбент в данных условиях при эффективности извлечения близкой к 100 % и может быть использована для оценки количества трассера, вносимого в заданный объем морской воды при заданном количестве сорбента, взятом для анализа. Однако ПДОЕ показывает, что при превышении количества раствора, пропущенного через сорбент, сорбент продолжит насыщаться цезием, но извлечение уже не будет количественным.

Установлено, что максимальное извлечение цезия к моменту 1%-го проскока в фильтрат цезия получено на сорбентах марок ФД-М, ФЖУ, Никет и Уникет, а к моменту 100%-го проскока на сорбентах марок Никет и Уникет [230, 267].

По величине ДОЕ цезия сорбенты можно расположить в следующем ряду:

$$\text{ФД-М} \approx \text{Никет} > \text{Уникет} \approx \text{ФЖУ} > \text{НКФ-Ц} > \text{Анфеж} > \text{Термоксид 35} > \\ \text{ФСС} > \text{Axionit RCs} \approx \text{Термоксид 3А}$$

По величине ПДОЕ цезия сорбенты можно расположить в следующем ряду:

$$\text{Никет} > \text{Уникет} \gg \text{ФЖУ} \approx \text{Анфеж} > \text{НКФ-Ц} \approx \text{ФД-М} > \text{Термоксид 35} \approx \\ \text{ФСС} > \text{Термоксид 3А} > \text{Axionit RCs}$$

Таблица 4.2 – Значения ДОЕ и ПДОЕ сорбентов по цезию

Сорбент	Скорость пропускания, к.о./мин							
	1		2		5		10	
	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г
Анфеж	1,87	27,3	1,56	23,8	1,26	21,1	0,943	17,4
Никет	7,50	88,8	5,62	69,7	3,77	47,6	1,89	26,4
Уникет	5,62	77,7	3,75	62,6	1,89	43,9	0,629	25,8
ФСС	0,324	12,7	0,250	9,98	0,191	7,07	0,131	3,88
ФД-М	7,78	19,2	5,84	15,9	3,89	10,8	1,95	6,38
Axionit RCs	0,160	5,08	0,128	3,88	0,100	2,58	0,066	1,14
Термоксид 35	1,32	13,1	0,956	11,1	0,692	8,29	0,421	4,15
Термоксид 3А	0,144	7,24	0,112	5,31	0,080	3,59	0,048	1,80
НКФ-Ц	3,83	20,2	2,88	17,3	1,91	14,2	1,27	11,3
ФЖУ	5,61	27,5	3,73	23,5	2,80	19,1	1,87	15,8

Максимальные значения полных динамических обменных емкостей составляют 77,7 и 88,8 мг/г при извлечении природного цезия в динамических условиях для сорбентов Уникет и Никет соответственно. Таким образом, ряд изученных сорбентов проявляют большую емкость в динамических условиях, чем широко используемый сорбент AMP-PAN (33 мг/г) [272].

Наиболее эффективные из изученных сорбентов могут быть использованы для определения концентрации  $^{137}\text{Cs}$  в морской воде и переработки радиоактивных отходов, содержащих морскую воду.

## 4.2 Сорбция стронция из морской воды

Проводили сравнение эффективности сорбции стронция в статических и динамических условиях из морской воды сорбентами на основе оксида

марганца (ПАН-MnO<sub>2</sub>, Модикс, МДМ, ДММ), оксида фосфора(V) (ФД), гидроксида циркония (Термоксид ЗК), силиката бария (СРМ-Sr).

#### 4.2.1 Сорбция микроколичеств <sup>90</sup>Sr в статических условиях

Значения коэффициентов распределения ( $K_p$ ) <sup>90</sup>Sr на различных сорбентах при сорбции из морской воды приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Значения коэффициента распределения ( $K_p$ ) <sup>90</sup>Sr на различных сорбентах при сорбции из морской воды

Название сорбента	$K_p$ <sup>90</sup> Sr, мл/г	Название сорбента	$K_p$ <sup>90</sup> Sr, мл/г
Модикс	$(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$	Термоксид ЗК	$520 \pm 80$
ФД	$64 \pm 20$	СРМ-Sr	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^4$
МДМ	$(3,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$	ПАН-MnO <sub>2</sub>	$350 \pm 75$
ДММ	$240 \pm 30$		

Представленные в таблице 4.3 результаты показывают, что наиболее высокими сорбционными характеристиками по отношению к <sup>90</sup>Sr в морской воде обладает сорбционно-реагентный материал СРМ-Sr. Селективность данного сорбента к стронцию связана с образованием фазы малорастворимого сульфата стронция в матрице сорбента [140].

Также высокой эффективностью при сорбции стронция обладают сорбенты Модикс и МДМ [273]. Остальные сорбенты обладают значительно более низкими сорбционными характеристиками по отношению к <sup>90</sup>Sr в морской воде [274 – 276]. Селективность сорбентов на основе диоксида марганца к стронцию связана с соответствием размеров входных окон в структуре оксидов марганца и ионов стронция [270].

По величине коэффициента распределения стронция сорбенты можно расположить в следующем ряду:

СРМ-Sr > МДМ ≈ Модикс >> Термоксид-3К > ПАН-MnO<sub>2</sub> > ДММ > ФД.

#### 4.2.2 Сорбция стронция в динамических условиях

На рисунке 4.2 представлены выходные кривые сорбции стронция в динамических условиях при различных скоростях пропускания раствора.

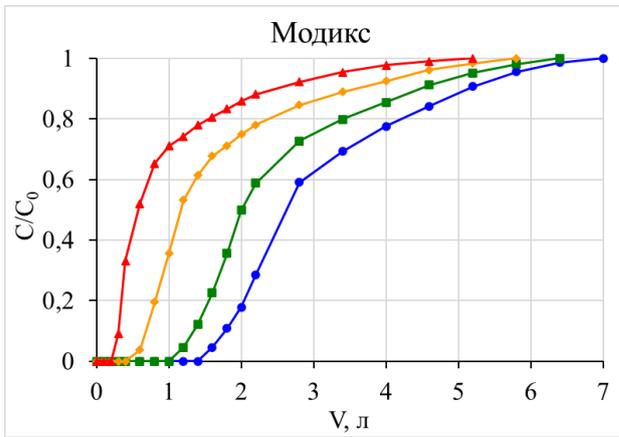
Результаты определения ДОЕ и ПДОЕ изученных сорбентов представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Значения ДОЕ и ПДОЕ сорбентов по стронцию

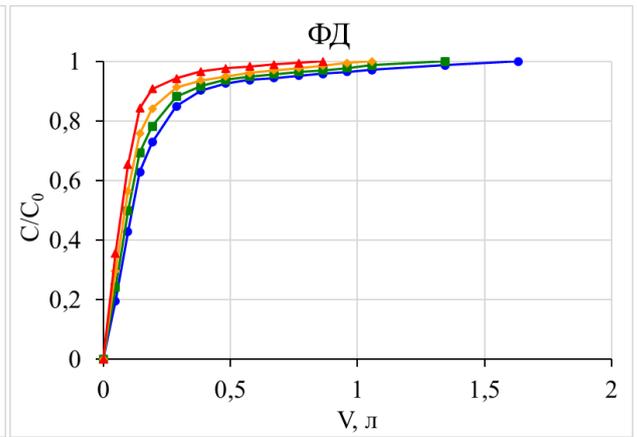
Сорбент	Скорость пропускания, к.о./мин							
	1		2		5		10	
	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г
Модикс	4,50	7,95	3,38	6,46	1,69	4,24	0,84	2,51
ФД	0,28	0,93	0,22	0,76	0,170	0,61	0,11	0,43
МДМ	1,13	4,46	0,84	3,19	0,56	1,88	0,28	0,93
ДММ	0,84	1,81	0,56	1,39	0,28	1,03	0,11	0,59
Термоксид 3К	0,14	1,19	0,11	0,84	0,084	0,59	0,056	0,33
СРМ-Sr	1,13	2,61	0,84	2,05	0,56	1,55	0,28	1,09
ПАН-MnO <sub>2</sub>	0,56	2,32	0,28	1,80	0,20	1,31	0,084	0,80

Как следует из таблицы 4.4 наилучшими сорбционными показателями извлечения стронция, как к моменту 1%-го проскока стронция в фильтрат, так и к моменту его 100%-го проскока обладает сорбент марки Модикс. Несколько худшими характеристиками обладают сорбенты МДМ и СРМ-Sr [273, 274].

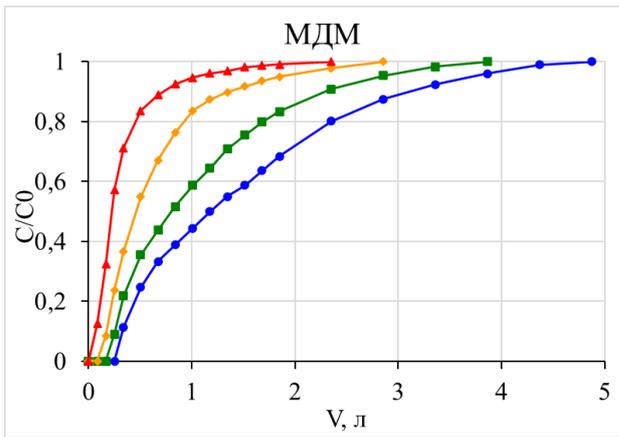
Остальные изученные сорбенты являются малоэффективными для концентрирования стронция из морской воды.



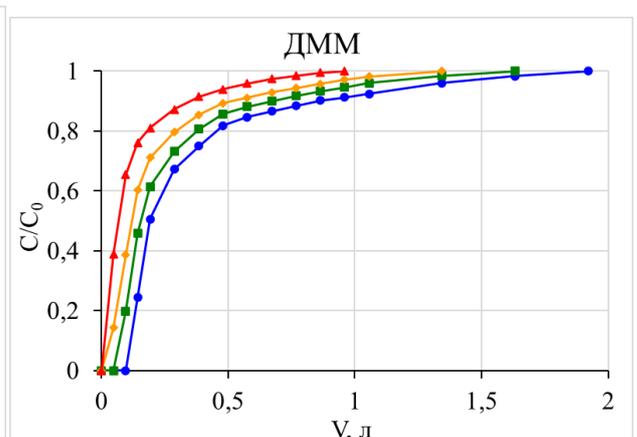
а



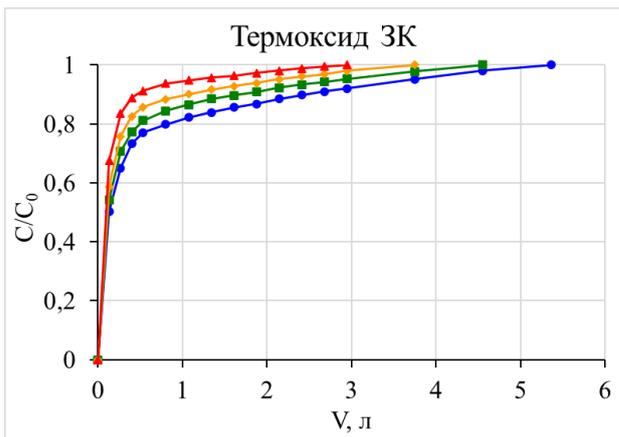
б



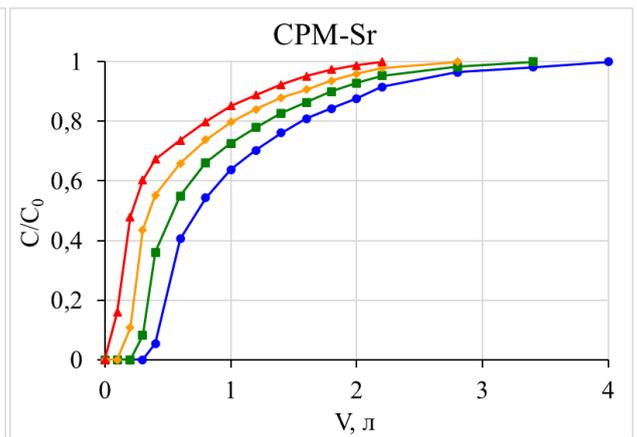
в



г



д



е

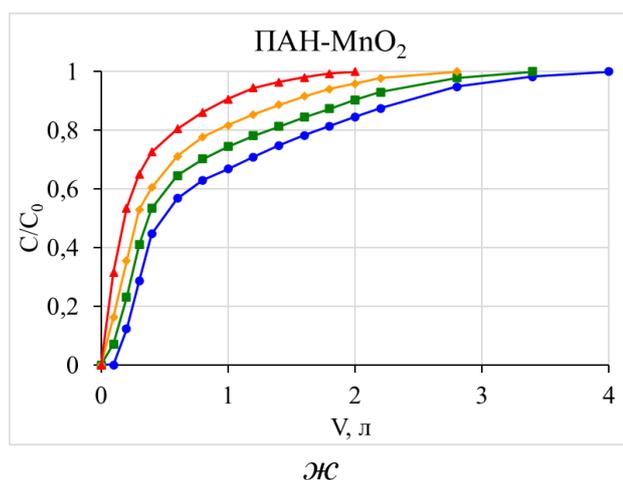


Рисунок 4.2 – Выходные кривые сорбции стронция при различных скоростях (1 (●), 2 (■), 5 (◆) и 10 (▲) к.о./мин) сорбентами ( $V_{сор} = 3$  мл): а – Модикс; б – ФД; в – МДМ; г – ДММ; д – Термоксид-3К; е – СРМ-Sr; ж – ПАН-MnO<sub>2</sub>.

По величине ДОЕ стронция сорбенты можно расположить в следующем ряду:

Модикс  $\gg$  МДМ = СРМ-Sr  $>$  ДММ  $>$  ПАН-MnO<sub>2</sub>  $>$  ФД  $>$  Термоксид-3К.

По величине ПДОЕ стронция сорбенты можно расположить в следующем ряду:

Модикс  $\gg$  МДМ  $>$  СРМ-Sr  $>$  ПАН-MnO<sub>2</sub>  $>$  ДММ  $>$  Термоксид-3К  $>$  ФД.

Все эти сорбенты успешно используются для сорбции стронция из некоторых видов радиоактивных отходов. Однако морская вода – очень специфический объект из-за высокого общего содержания солей и высокой концентрации ближайшего аналога стронция – кальция и ряда других микрокомпонентов. При этом параметры сорбции реальной морской воды и искусственной морской воды различаются именно из-за наличия определенных микрокомпонентов, например изотопов радия, которые сорбируются на этих материалах лучше, чем стронций. Однако, как правило, при приготовлении искусственной

морской воды используются только макрокомпоненты. Поэтому в данном исследовании выяснялось, какие из сорбентов лучше сорбируют стронций именно из морской воды.

Проведенные исследования показывают, что в динамических условиях наиболее эффективны сорбенты на основе диоксида марганца. Сорбенты из диоксида марганца широко используются для выделения изотопов радия, тория, плутония и других элементов [149, 185, 214, 215]. Однако для многократных анализов проб морской воды большого объема с низкими концентрациями радионуклидов, необходимых для решения радиоэкологических или океанологических проблем, требуются самые дешевые доступные сорбенты. Этим требованиям удовлетворяют диоксид марганца на опилках или на волокнах. Кроме того, эти сорбенты, особенно волокно, обладают низким гидродинамическим сопротивлением.

Среди сорбентов, содержащих в качестве активного компонента  $MnO_2$ , наибольшую эффективность (значения ДОЕ и ПДОЕ) показал сорбент Модикс – высокодисперсный диоксид марганца. Однако с Модикс трудно реализовать высокие скорости фильтрации морской воды из-за высокого гидродинамического сопротивления слоя колонны. Сорбент МДМ менее эффективен, чем Модикс, из-за большего размера частиц и меньшей удельной поверхности. Сорбенты, содержащие  $MnO_2$  на носителе (ДММ и ПАН- $MnO_2$ ), демонстрируют худшие характеристики из-за более низкого содержания диоксида марганца [273]. Сорбент на основе силиката бария менее эффективен, несмотря на более высокие коэффициенты распределения в статических условиях, что определяется меньшими емкостными характеристиками. Сорбенты на основе гидроксида циркония и фосфорилированной древесины показали низкую эффективность сорбции стронция из морской воды, что, скорее всего, связано с ее достаточно сложным солевым составом.

Также следует отметить, что емкость сорбентов при сорбции стронция из морской воды на порядок ниже, чем сорбентов при сорбции цезия [230], что

объясняется конкурентной сорбцией ионов кальция и ряда других микрокомпонентов.

### 4.3 Сорбция фосфора из морской воды

Проводили сравнение эффективности сорбции фосфора в статических и динамических условиях из морской воды полученными сорбентами на основе гидроксида железа(III) ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub>, гранулированным оксидом алюминия и сорбентом ФЖУ А. Выбор оксида алюминия основан на том, что данный материал использовался для концентрирования <sup>7</sup>Be из морской воды [12] и <sup>32</sup>P, <sup>33</sup>P из дождевой воды [277].

#### 4.3.1 Сорбция фосфора в статических условиях

Результаты исследования сорбции фосфора в статических условиях приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Коэффициенты распределения ( $K_p$ , мл/г) фосфора в статических условиях

Сорбент	$K_p$ P, мл/г	Сорбент	$K_p$ P, мл/г
Fe-NH	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	Fe-H	$(6,2 \pm 0,4) \cdot 10^4$
Fe-EGSF	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$550 \pm 60$
Fe-SF	$(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^3$	ФЖУ А	$(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^3$

Установлено, что коэффициенты распределения фосфора сорбентом Fe-H на порядок выше, чем другими сорбентами [206, 278], что связано с более высоким содержанием гидроксида железа(III) в последнем. При получении Fe-H образованные в гидролизованном волокне карбоксильные группы, присоединенные к полимерной цепи, служат центрами образования Fe(OH)<sub>3</sub> [224]. Они также связывают Fe(OH)<sub>3</sub> с полимерным носителем, предотвращая

агломерацию и вымывание  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  из волокна [206]. Селективность сорбентов на основе гидроксида железа(III) к фосфору связана с образованием фазы малорастворимого фосфата железа в матрице сорбента [279].

Сорбенты можно расположить в следующем ряду по величине коэффициента распределения фосфора:



### 4.3.2 Сорбция фосфора в динамических условиях

Выходные кривые сорбции фосфора в динамических условиях представлены на рисунке 4.3.

Результаты определения ДОЕ и ПДОЕ изученных сорбентов представлены в таблице 4.6 [206].

Таблица 4.6 – Значения ДОЕ и ПДОЕ сорбентов по фосфору

Сорбент	Скорость пропускания, к.о./мин							
	1		2		5		10	
	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г
Fe-NH	3,43	17,4	2,74	15,6	2,23	13,5	1,72	12,7
Fe-EGSF	12,1	75,4	7,53	70,4	4,52	56,0	3,01	50,3
Fe-SF	30,1	92,4	24,1	84,4	18,1	76,0	12,1	67,0
Fe-H	37,5	394	31,3	353	25,0	309	18,8	268
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,72	16,2	1,37	15,0	1,20	13,7	1,03	12,1
ФЖУ А	27,0	358	18,0	313	9,01	265	4,51	224

Как следует из таблицы 4.6 наилучшими сорбционными показателями извлечения фосфора к моменту 1%-го проскока фосфора в фильтрат обладают

сорбенты Fe-SF, Fe-H и ФЖУ А, а к моменту его 100%-го проскока – сорбенты Fe-H и ФЖУ А [206, 280].

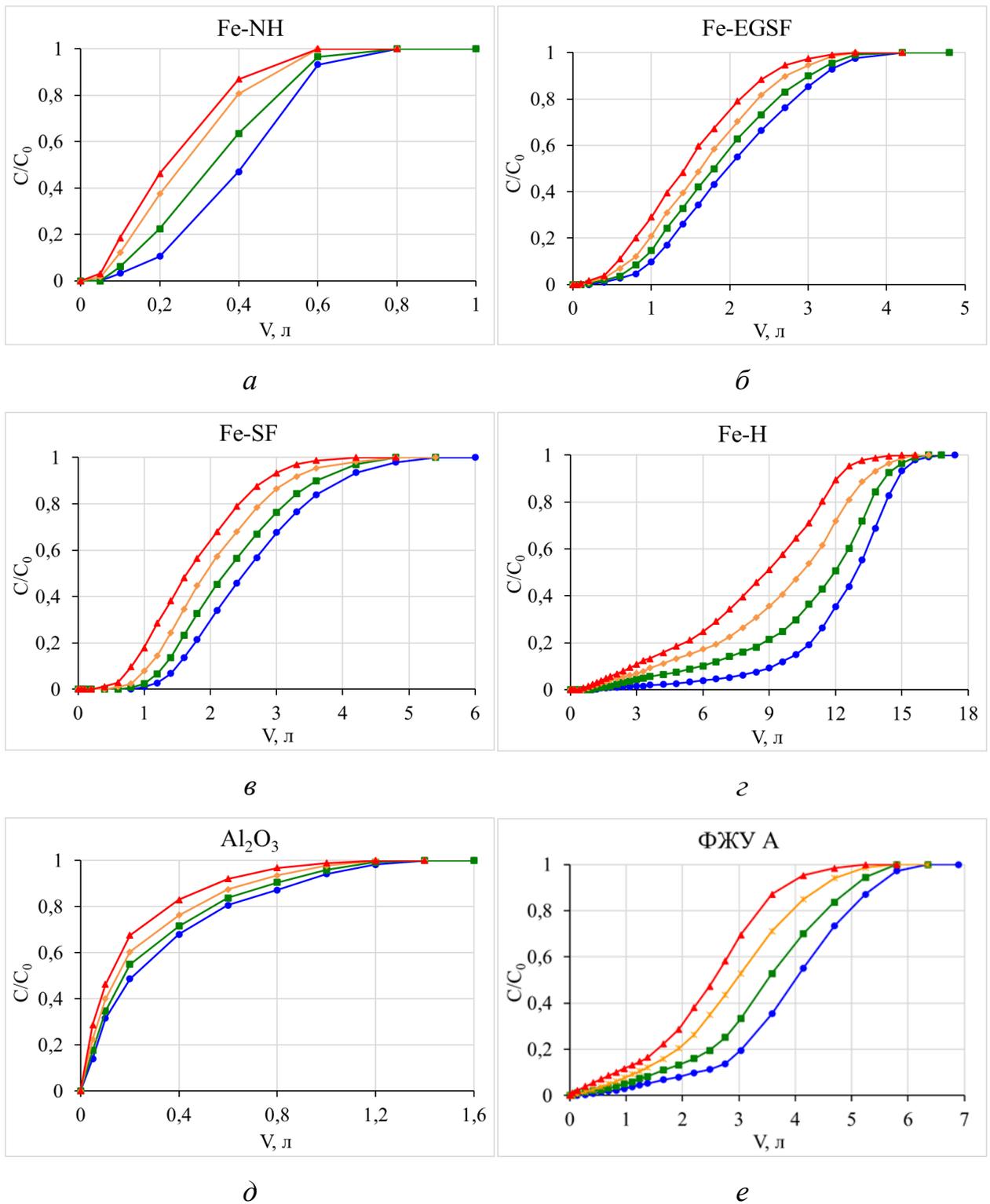


Рисунок 4.3 – Выходные кривые сорбции фосфора при различных скоростях (1 (●), 2 (■), 5 (◆) и 10 (▲) к.о./мин) сорбентами ( $V_{\text{cop}} = 3$  мл): а – Fe-NH; б – Fe-EGSF; в – Fe-SF; г – Fe-H; д –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; е – ФЖУ А

Сорбенты можно расположить в следующем ряду по величине [206]:

– ДОЕ фосфора:



– ПДОЕ фосфора:



#### **4.4 Сорбция бериллия из морской воды**

Проводили сравнение эффективности сорбции бериллия в статических и динамических условиях из морской воды полученными сорбентами на основе гидроксида железа(III) ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub>, гранулированным оксидом алюминия, сорбентом ФЖУ А и сорбентами на основе MnO<sub>2</sub>, в том числе полученным сорбентом ПАН-MnO<sub>2</sub>.

##### **4.4.1 Сорбция бериллия в статических условиях**

Результаты исследования сорбции бериллия в статических условиях приведены в таблице 4.7.

Наглядно видно, что по бериллию коэффициенты распределения полученные на сорбентах на диоксиде марганца в целом выше коэффициентов распределения, полученных на сорбентах на основе гидроксида железа(III). Наилучшим образом бериллий сорбируется на сорбентах МДМ и Модикс, [206, 238].

Таблица 4.7 – Коэффициенты распределения ( $K_p$ , мл/г) бериллия в статических условиях

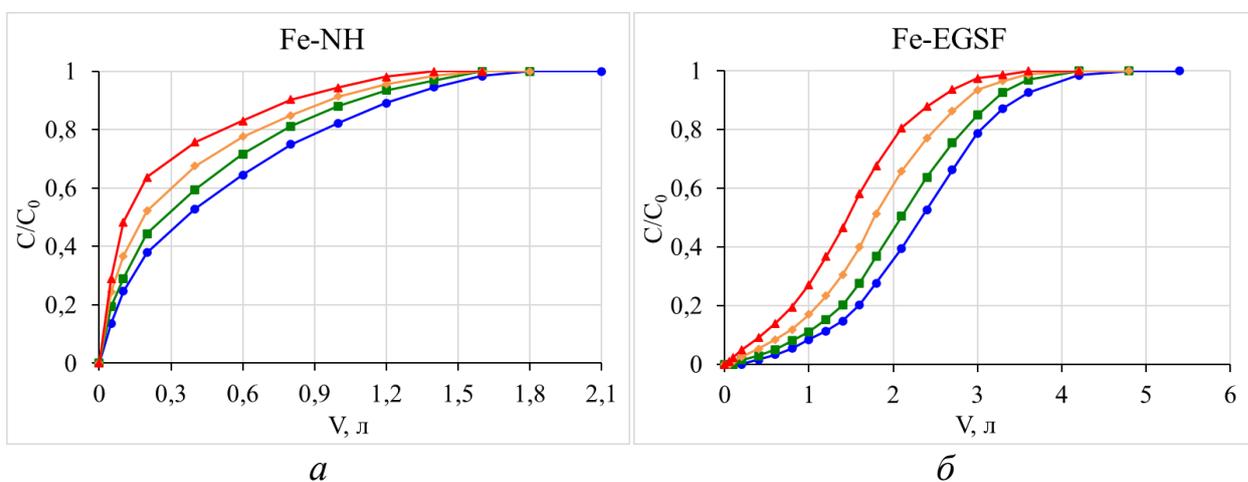
Сорбент	$K_p$ Be, мл/г	Сорбент	$K_p$ Be, мл/г
Fe-NH	$520 \pm 70$	Модикс	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Fe-EGSF	$650 \pm 80$	МДМ	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^3$
Fe-SF	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	ДММ	$700 \pm 50$
Fe-H	$740 \pm 85$	ПАН-MnO <sub>2</sub>	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$830 \pm 80$	ФД	$850 \pm 90$
ФЖУ А	$510 \pm 45$		

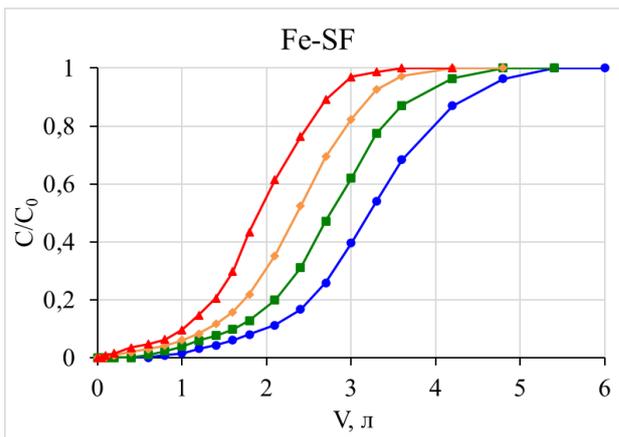
В целом исследуемые сорбенты по величине коэффициента распределения бериллия можно расположить в следующем ряду [206, 238]:

$$\begin{aligned} & \text{МДМ} \approx \text{Модикс} > \text{ПАН-MnO}_2 > \text{Fe-SF} > \text{ФД} \approx \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe-H} > \\ & > \text{ДММ} > \text{Fe-EGSF} > \text{Fe-NH} \approx \text{ФЖУ А} \end{aligned}$$

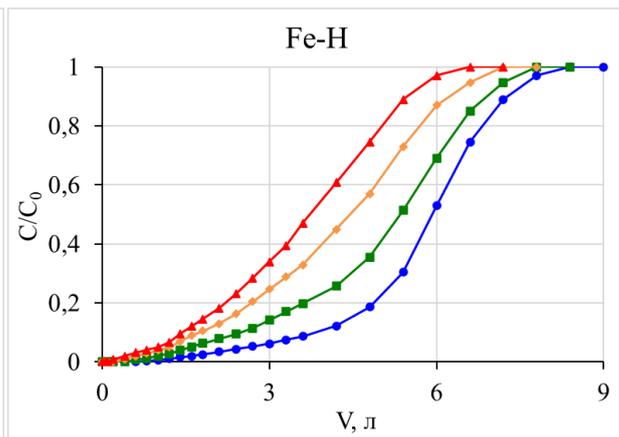
#### 4.4.2 Сорбция бериллия в динамических условиях

Выходные кривые сорбции бериллия в динамических условиях представлены на рисунке 4.4.

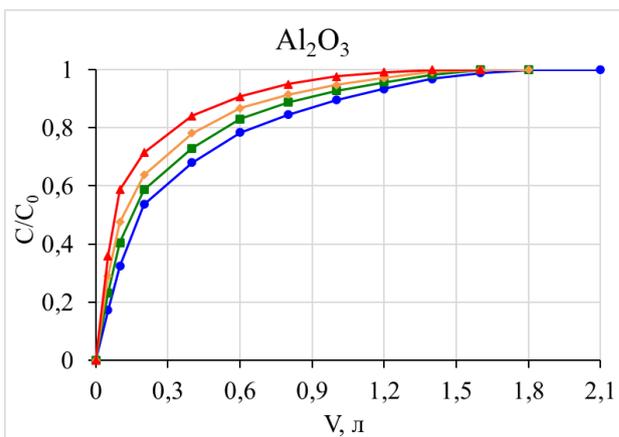




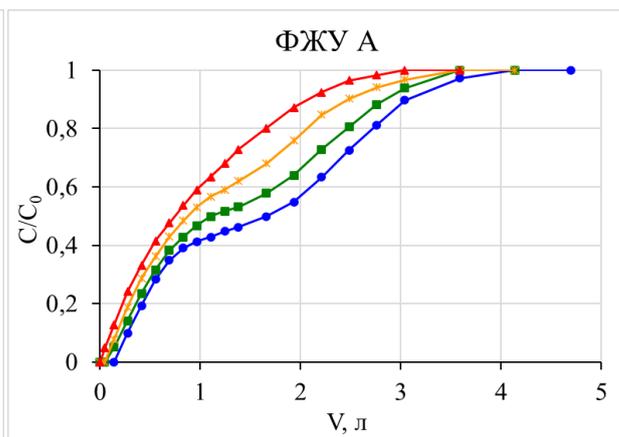
**б**



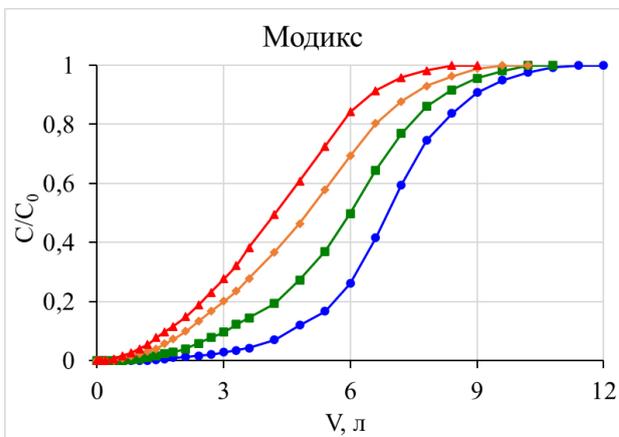
**з**



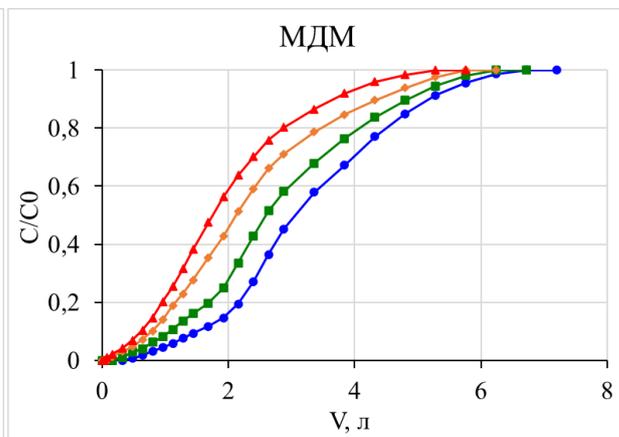
**д**



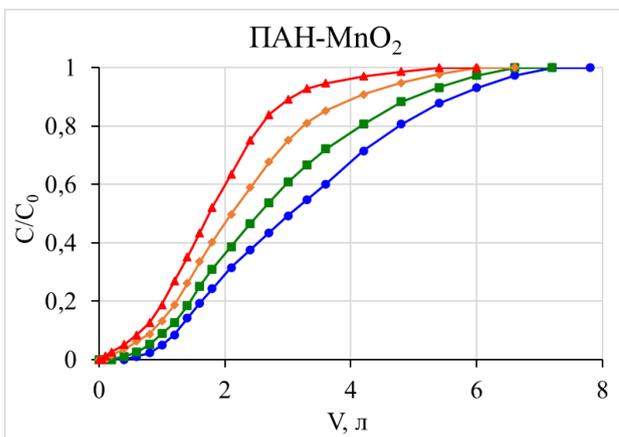
**е**



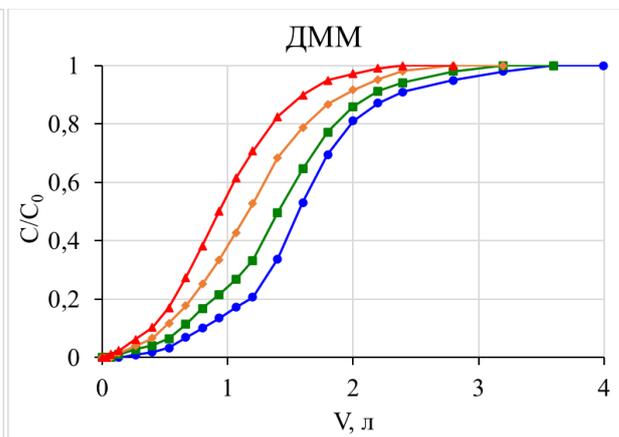
**ж**



**з**



**и**



**к**

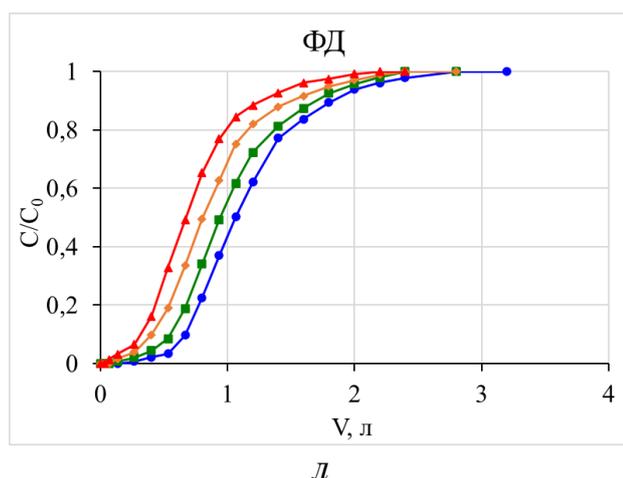


Рисунок 4.4 – Выходные кривые сорбции бериллия при различных скоростях (1 (●), 2 (■), 5 (◆) и 10 (▲) к.о./мин) сорбентами ( $V_{cop} = 3$  мл): *a* – Fe-NH; *б* – Fe-EGSF; *в* – Fe-SF; *г* – Fe-H; *д* –  $Al_2O_3$ ; *e* – ФЖУ А; *ж* – Модикс; *з* – МДМ; *и* – ПАН- $MnO_2$ ; *к* – ДММ; *л* – ФД

По формам выходных кривых и объему пропущенной морской воды наглядно видно, что сорбенты Модикс, МДМ и Fe-H имеет более высокие емкостные характеристики. Более S-образная выходная кривая характерна для сорбентов с более высокими значениями обменной емкости, выходная кривая более выпуклой формы свидетельствует о низких значениях обменной емкости.

Результаты определения ДОЕ и ПДОЕ изученных сорбентов представлены в таблице 4.8.

Как следует из таблицы 4.8 наилучшими сорбционными показателями извлечения бериллия к моменту 1%-го проскока бериллия в фильтрат обладают сорбенты Модикс, МДМ, Fe-SF и Fe-H, а к моменту его 100%-го проскока – сорбенты Модикс, МДМ и Fe-H [206, 238]. Также необходимо отметить что величины ДОЕ и ПДОЕ сорбентов на основе гидроксида железа(III) были в целом ниже значений полученных для сорбента Модикс.

Таблица 4.8 – Значения ДОЕ и ПДОЕ сорбентов по бериллию

Сорбент	Скорость пропускания, к.о./мин							
	1		2		5		10	
	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г
Fe-NH	4,43	55,2	3,46	47,6	3,03	42,1	2,60	35,9
Fe-EGSF	34,5	239	17,3	221	8,63	196	4,31	144
Fe-SF	69,0	311	51,8	273	25,9	239	8,63	179
Fe-H	67,6	510	50,7	452	33,8	386	16,9	337
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,46	44,4	3,03	38,6	2,60	34,9	2,16	30,1
ФЖУ А	13,2	71,6	8,82	61,6	4,41	50,9	2,21	40,9
Модикс	125	739	93,4	637	62,3	541	41,5	470
МДМ	62,3	460	41,5	407	20,8	346	10,4	298
ДММ	41,5	295	31,1	267	15,6	234	6,23	171
ФД	31,1	229	20,8	180	12,5	157	4,15	135
ПАН- MnO <sub>2</sub>	51,9	378	35,3	334	17,6	285	8,30	241

В целом исследуемые сорбенты можно расположить в следующем ряду по величине [206, 238]:

– ДОЕ бериллия:

Модикс > Fe-SF ≈ Fe-H > МДМ > ПАН-MnO<sub>2</sub> > ДММ > Fe-EGSF >  
> ФД >> ФЖУ А >> Fe-NH > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

– ПДОЕ бериллия:

Модикс > Fe-H > МДМ > ПАН-MnO<sub>2</sub> > Fe-SF > ДММ > Fe-EGSF ≈  
≈ ФД >> ФЖУ А > Fe-NH > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 4.5 Выводы по главе 4

Проведено сравнительное изучение сорбции цезия из морской воды коммерчески доступными сорбентами российского производства на основе ферроцианидов переходных металлов (Анфеж, Никет, Уникет, ФСС, ФД-М, ФЖУ, Термоксид 35, НКФ-Ц), резорцино-формальдегидного полимера (Axionit RCs), фосфата циркония (Термоксид 3А); сорбции стронция – коммерчески доступными сорбентами российского производства на основе оксида марганца (Модикс, МДМ, ДММ), оксида фосфора(V) (ФД), гидроксида циркония (Термоксид 3К), силиката бария (СРМ-Sr), а также сорбентом собственного производства на основе оксида марганца (ПАН-MnO<sub>2</sub>); сорбции бериллия и фосфора – коммерчески доступными гранулированным оксидом алюминия, сорбентом ФЖУ А и сорбентами собственного производства на основе гидроксида железа(III) (ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub>), также для сорбции бериллия использованы коммерчески доступные сорбенты российского производства на основе оксида марганца (Модикс, МДМ, ДММ), оксида фосфора(V) (ФД) и сорбент собственного производства на основе оксида марганца (ПАН-MnO<sub>2</sub>).

Установлено, что в статических условиях для сорбционного концентрирования радионуклидов цезия из морской воды при их радиоаналитическом определении наиболее целесообразно использовать ГЦФ сорбенты на целлюлозной матрице, в частности сорбенты Анфеж и ФД-М (коэффициенты распределения –  $(6,8 \pm 0,6) \cdot 10^4$  и  $(6,1 \pm 0,4) \cdot 10^4$  соответственно), стронция – сорбенты СРМ-Sr, МДМ и Модикс (коэффициенты распределения –  $(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^4$ ,  $(3,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$  и  $(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$  соответственно).

Для сорбционного концентрирования фосфора из морской воды в статических условиях наиболее целесообразно использовать сорбент Fe-Н, бериллия – сорбенты МДМ, Модикс.

Построены выходные кривые сорбции цезия, стронция, фосфора и бериллия при различной скорости пропускания морской воды. Получены значения ДОЕ и ПДОЕ сорбентов по цезию, стронцию, фосфору и бериллию.

Установлено, что максимальное извлечение цезия к моменту появления в фильтрате ионов цезия достигается при использовании сорбентов ФД-М, Никет и Уникет, к моменту уравнивания состава фильтрата с составом исходного раствора – сорбентов Никет и Уникет. Максимальное извлечение стронция, как к моменту появления в фильтрате ионов стронция, так и к моменту уравнивания состава фильтрата с составом исходного раствора достигается при использовании сорбента Модикс. Несколько худшими характеристиками обладают сорбенты МДМ и СРМ-Sr.

Максимальное извлечение фосфора к моменту появления в фильтрате ионов фосфора достигается при использовании сорбентов Fe-SF, Fe-H и ФЖУ А, к моменту уравнивания состава фильтрата с составом исходного раствора – сорбентов Fe-H и ФЖУ А. Максимальное извлечение бериллия к моменту появления в фильтрате ионов бериллия достигается при использовании сорбентов Модикс, МДМ, Fe-SF и Fe-H, к моменту уравнивания состава фильтрата с составом исходного раствора – сорбентов Модикс, МДМ и Fe-H.

Полученные данные позволяют рассчитать количество сорбента, необходимое для обработки пробы морской воды заданного объема с внесенным носителем или без, для определения удельной активности радионуклидов в морской воде. Кроме того, эти сорбенты могут использоваться для переработки радиоактивных отходов с высоким содержанием морской воды.

## **ГЛАВА 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ, СТРОНЦИЯ, ФОСФОРА И БЕРИЛЛИЯ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ**

### **5.1 Физико-химические закономерности сорбции цезия из морской воды**

Согласно литературным данным [86, 117] исследователями для ряда сорбентов, в особенности ферроцианидных, было отмечено несоответствие величины обменной емкости значению коэффициента распределения. Этот факт в значительной степени усложняет прогнозирование сорбционных характеристик сорбентов в экспедиционных условиях, поэтому для реальной оценки эффективности подобных материалов требуется обязательное комплексное проведение серии сравнительных экспериментов, включающих исследование изотермы и кинетики сорбции.

В настоящее время широкое распространение получил одноколоночный метод определения активности  $^{137}\text{Cs}$  в морской воде с определением эффективности сорбции по природному цезию. Поэтому для изучения физико-химических закономерностей извлечения цезия в морскую воду вносили навески нитрата цезия.

Изучение физико-химических закономерностей (изотермы, кинетики) из морской воды проводили сорбентами на основе ферроцианидов переходных металлов (Анфеж, Никет, Уникет, ФСС, ФД-М, Термоксид 35, НКФ-Ц), резорцино-формальдегидного полимера (Axionit RCs), фосфата циркония (Термоксид 3А) [281].

#### **5.1.1 Кинетика сорбции цезия**

Результаты исследования кинетики сорбции цезия из морской воды представлены на рисунке 5.1 и в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Результаты исследования кинетики сорбции цезия из морской воды

Сорбент	Параметр	Время, ч									
		0,5	1	2	4	8	16	24	32	40	48
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ФСС	<i>R</i> , %	27,4	41,2	53,8	69,6	82,3	95,9	98,7	98,7	98,7	98,7
	<i>G</i> , мг/г	0,520	0,813	1,06	1,37	1,62	1,89	1,95	1,95	1,95	1,95
Никет	<i>R</i> , %	34,1	50,6	69,6	84,8	98,0	99,5	99,8	99,8	99,8	99,8
	<i>G</i> , мг/г	0,647	0,998	1,37	1,67	1,93	1,96	1,97	1,97	1,97	1,97
Уникет	<i>R</i> , %	32,4	44,5	56,6	75,3	93,8	97,4	99,0	99,3	99,4	99,4
	<i>G</i> , мг/г	0,614	0,877	1,12	1,49	1,85	1,92	1,95	1,96	1,96	1,96
Анфеж	<i>R</i> , %	39,2	59,2	76,9	86,0	91,4	95,4	97,3	98,5	99,1	99,2
	<i>G</i> , мг/г	0,743	1,17	1,52	1,70	1,80	1,88	1,92	1,94	1,95	1,96
ФД-М	<i>R</i> , %	48,5	70,1	80,6	88,3	96,9	98,0	98,5	98,5	98,5	98,5
	<i>G</i> , мг/г	0,919	1,38	1,59	1,74	1,91	1,93	1,94	1,94	1,94	1,94
НКФ-Ц	<i>R</i> , %	75,4	91,6	97,2	98,7	99,0	99,2	99,3	99,3	99,3	99,3
	<i>G</i> , мг/г	1,43	1,81	1,92	1,95	1,95	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96
Axionit RCs	<i>R</i> , %	4,20	5,73	9,53	15,0	24,5	37,2	46,0	51,8	53,7	54,1
	<i>G</i> , мг/г	0,080	0,113	0,188	0,297	0,483	0,733	0,905	1,02	1,06	1,07

Продолжение табл. 5.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Термоскид 35	<i>R</i> , %	24,4	34,0	52,3	66,8	83,2	96,9	99,2	99,2	99,2	99,2
	<i>G</i> , мг/г	0,463	0,671	1,03	1,32	1,64	1,91	1,96	1,96	1,96	1,96
Термоксид 3А	<i>R</i> , %	4,31	10,0	18,7	30,4	48,8	65,6	76,3	81,3	82,9	83,4
	<i>G</i> , мг/г	0,082	0,197	0,369	0,599	0,962	1,29	1,50	1,60	1,64	1,65
ФЖУ	<i>R</i> , %	58,0	68,6	84,1	93,4	97,0	97,8	98,0	98,2	98,4	98,6
	<i>G</i> , мг/г	1,08	1,28	1,57	1,74	1,81	1,83	1,83	1,84	1,84	1,84

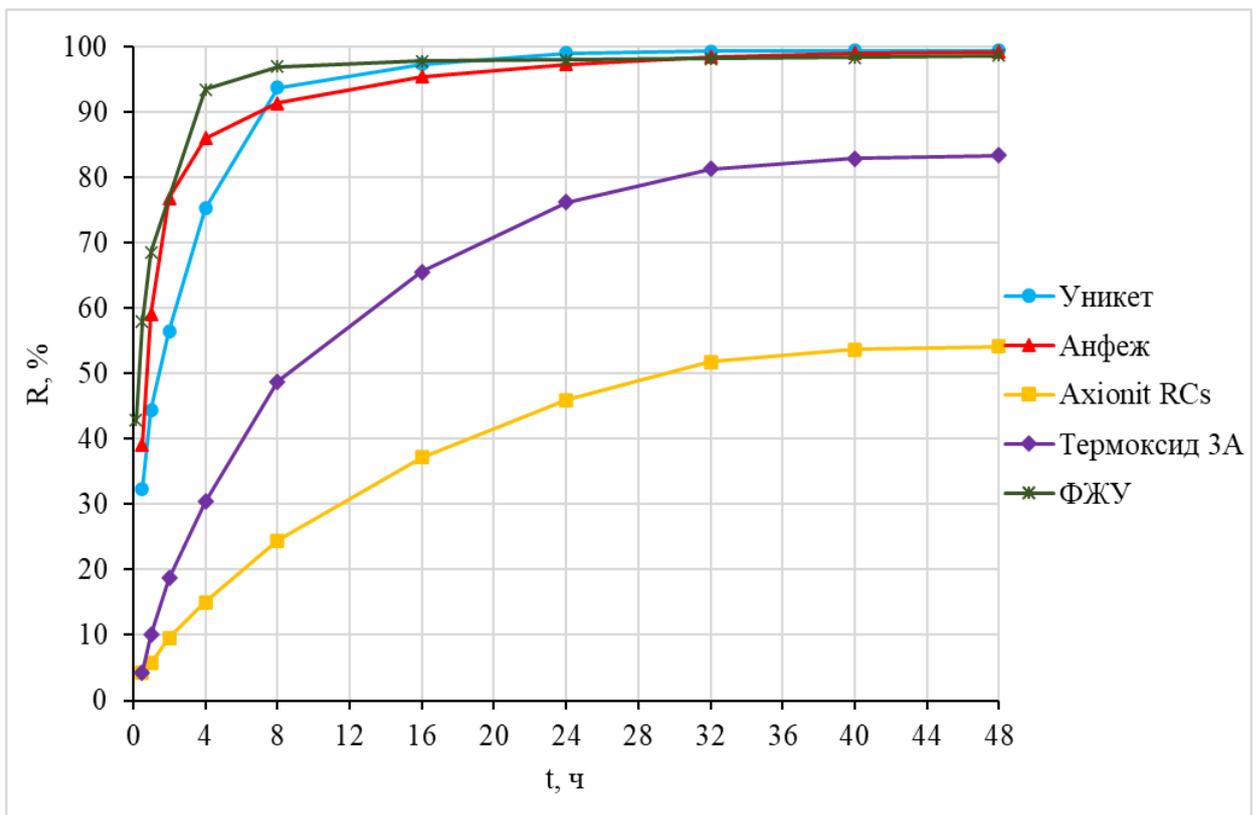
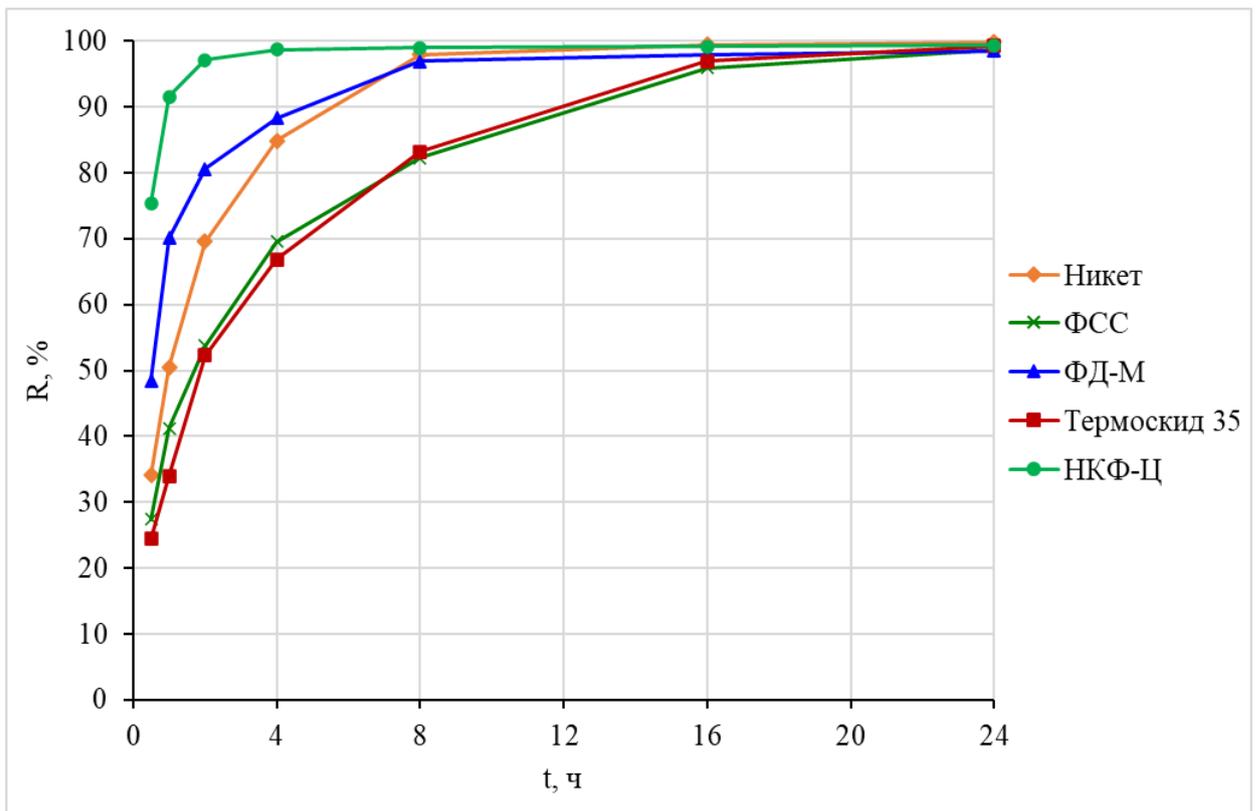


Рисунок 5.1 – Кинетические кривые извлечения цезия из морской воды

Из полученных данных видно, что при извлечении цезия сорбентами Никет, Уникет, ФСС, ФЖУ, ФД-М, Термоксид 35 и НКФ-Ц – равновесие

достигает менее чем за 24 ч, сорбентами Анфеж, Термоксид 3А и Axionit RCs – за 40 – 48 ч [267, 281]. Большая часть изученных сорбентов извлекает > 98 % цезия из раствора, исключение составляют сорбенты Термоксид 3А ( $R = 83,4$  %) и Axionit RCs ( $R = 54,1$  %) [282].

Полученные экспериментальные параметры извлечения цезия описывали с помощью кинетических моделей (таблица 5.2):

– внутримолекулярной диффузии [283]:

$$q_t = K_I \cdot t^{0,5} + c, \quad (5.1)$$

где  $K_I$  – константа скорости внутримолекулярной диффузии, мг/г·ч<sup>0,5</sup>;

$c$  – константа, характеризующая вклад пограничного слоя, мг/г;

$q_t$  – емкость сорбента в момент времени  $t$ , мг/г;

$t$  – время, ч.

– псевдо-первого порядка [284 – 286]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t, \quad (5.2)$$

где  $q_e$  – равновесная емкость сорбента, мг/г;

$K_1$  – константа скорости псевдо-первого порядка, ч<sup>-1</sup>.

– псевдо-второго порядка [283 – 285]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} - \frac{1}{q_e} \cdot t, \quad (5.3)$$

где  $K_2$  – константа скорости псевдо-второго порядка, г/мг·ч.

– модели Еловича (упрощенной Ченом и Клейтоном) [285 – 287]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t, \quad (5.4)$$

где  $\alpha$  – константа начальной скорости сорбции, г/мг ч;

$\beta$  – константа десорбции, г/мг.

Как видно из таблицы 5.2 установленные коэффициенты корреляции для моделей внутрочастичной диффузии, псевдо-первого порядка и Еловича, ниже полученных коэффициентов корреляции для модели псевдо-второго порядка, что указывает на то, что данная модель описывает сорбцию цезия лучше, чем модели внутрочастичной диффузии и псевдо-первого порядка [282].

Кроме того, рассчитанные по уравнению модели псевдо-первого порядка значения равновесной сорбционной емкости  $q_e$  для ионов цезия существенно отличаются от экспериментальных  $q_{e, exp}$ . Таким образом, кинетическая модель псевдопервого порядка не позволяет адекватно описать кинетику сорбции ионов цезия на сорбентах [282].

Рассчитанные же по уравнению модели псевдо-второго порядка значения  $q_e$  согласуются с экспериментальными  $q_{e, exp}$ . Таким образом, процесс сорбции лучше описывается теоретическими зависимостями механизма псевдовторого порядка, и согласно утверждению ряда исследований [284, 288] кинетика сорбционного процесса является контролируемой хемосорбцией, что в целом подтверждается механизмами сорбции, приведенными в первой главе. Однако согласно работе Р.Х. Хамизова [289] – применимость модели псевдо-второго порядка не зависит от механизмов сорбции. И мы полностью согласны с его доводами, представленными в его работе.

Таблица 5.2 – Полученные параметры кинетических моделей сорбции цезия из морской воды

Сорбент	Внутричастичная диффузия			Псевдопервый порядок			Псевдовторой порядок			Модель Еловича			$q_{e, exp}$ , МГ/Г
	$K_I$ , МГ/Г·ч <sup>0,5</sup>	$c$ , МГ/Г	$r^2$	$K_1$ , ч <sup>-1</sup>	$q_e$ , МГ/Г	$r^2$	$K_2$ , Г/МГ·ч	$q_e$ , МГ/Г	$r^2$	$\alpha$ , Г/МГ·ч	$\beta$ , Г/МГ	$r^2$	
Анфеж	0,144	1,14	0,663	0,129	0,686	0,963	0,664	1,99	1,00	36,0	4,27	0,872	1,96
Никет	0,288	0,815	0,752	0,345	1,20	0,965	0,512	2,06	0,999	6,62	2,84	0,929	1,97
Уникет	0,223	0,813	0,773	0,197	1,08	0,979	0,396	2,04	1,00	5,69	3,08	0,943	1,96
ФСС	0,329	0,527	0,907	0,203	1,43	0,994	0,262	2,09	0,999	3,20	2,64	0,995	1,95
ФД-М	0,196	1,16	0,676	0,290	0,701	0,929	1,04	1,99	1,00	49,6	4,08	0,873	1,94
Axionit RCs	0,176	-0,034	0,980	0,109	1,27	0,956	0,062	1,35	0,988	0,360	4,09	0,949	1,07
Термоксид 35	0,356	0,428	0,907	0,219	1,59	0,996	0,216	2,14	0,999	2,45	2,43	0,993	1,96
Термоксид 3А	0,266	0,037	0,946	0,120	1,79	0,986	0,052	2,02	0,996	0,654	2,61	0,982	1,65
НКФ-Ц	0,077	1,67	0,394	0,278	0,133	0,710	5,57	1,97	1,00	1,14·10 <sup>6</sup>	9,47	0,609	1,96
ФЖУ	0,129	1,14	0,648	0,128	0,349	0,810	1,87	1,86	1,00	178	5,45	0,899	1,84

Рассчитанные значения констант скорости псевдо-второго порядка ( $K_2$ , г/мг·ч) приведены в таблице 5.2. Самое высокое значение константы скорости при сорбции цезия установлено для сорбента НКФ-Ц – 5,57 г/мг·ч, время достижения сорбционного равновесия которого 16 ч [282]. Повышенные кинетические параметры сорбции, достигаемые при использовании этого материала, вероятно, связаны с высокой ионной проницаемостью и большой удельной поверхностью целлюлозного носителя, что обеспечивает высокую доступность сорбционных центров.

В то же время происходит прямо пропорциональное увеличение значений константы, характеризующей вклад пограничного слоя ( $c$ , мг/г), что свидетельствует о преобладании внешнедиффузионного механизма сорбции. Эта особенность в полной мере проявляется в сорбентах, используемых для извлечения цезия, где наиболее высокие значения  $K_2$  и  $c$  достигаются при использовании сорбента НКФ-Ц [282].

В целом изменения значений констант скорости сорбции трех моделей (внутричастичной диффузии, псевдовторого порядка, Еловича) имеют общие для сорбентов закономерности:

$$\text{НКФ-Ц} > \text{ФЖУ} > \text{ФД-М} > \text{Анфеж} > \text{Никет} > \text{Уникет} > \text{ФСС} > \\ \text{Термоксид 35} > \text{Термооксид 3А} > \text{Axionit RCs}$$

Кроме того, необходимо отметить, что значения константы десорбции Еловича  $\beta$  максимальны при быстрой скорости установления сорбционного равновесия [287].

### 5.1.2 Изотерма сорбции цезия

Результаты исследования изотермы сорбции цезия представлены на рисунке 5.2.

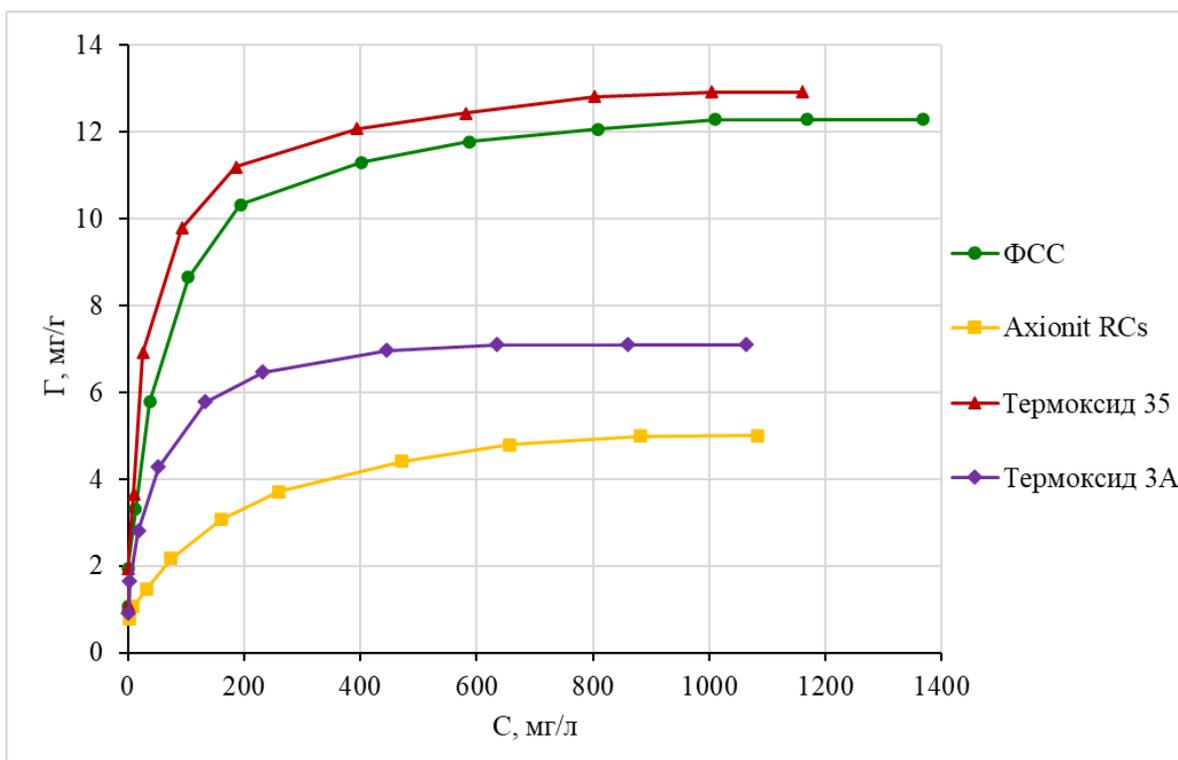
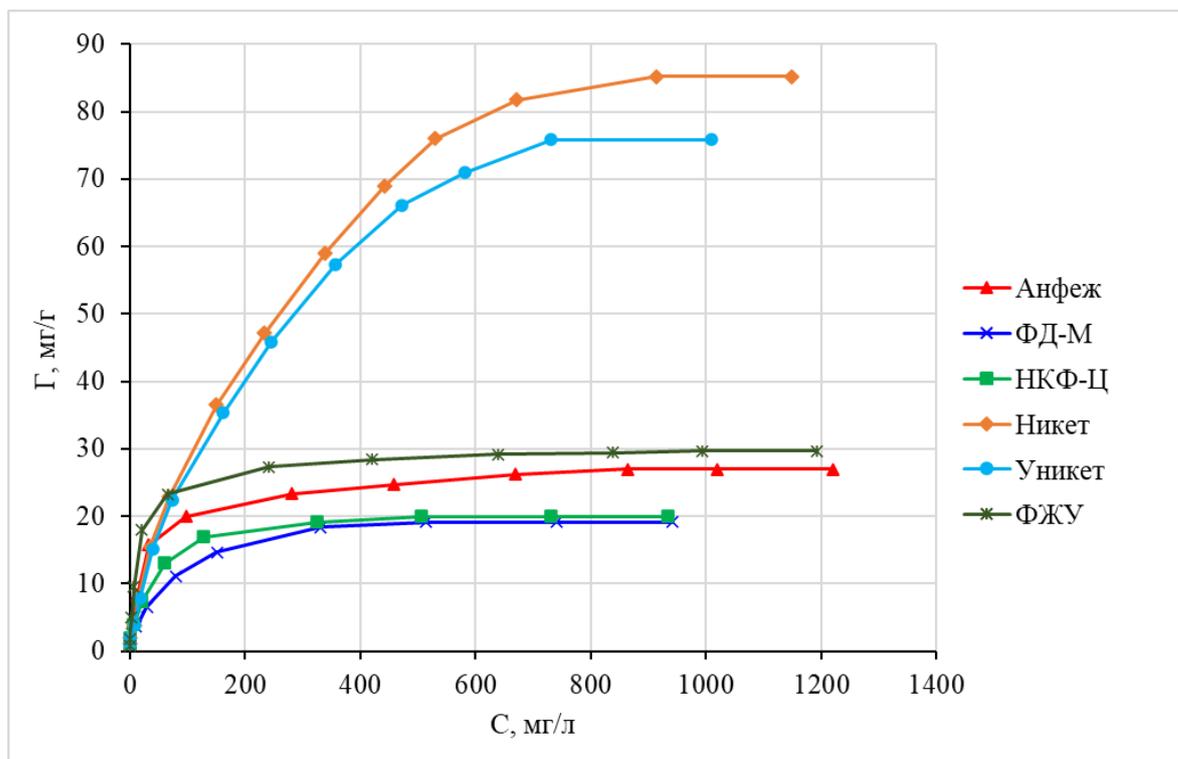


Рисунок 5.2 – Изотермы сорбции цезия из морской воды

Установлено, что максимальная емкость большинства сорбентов для извлечения цезия достигается при равновесной концентрации цезия в растворе более 800 мг/л [267, 281]. Наибольшую емкость по цезию > 75 мг/г имеют

сорбенты Никет и Уникет, сорбенты ФЖУ и Анфеж > 25 мг/г, сорбенты НКФ-Ц и ФД-М > 19 мг/г, остальные < 14 мг/г [282].

Полученные экспериментальные параметры извлечения цезия обрабатывались с помощью линеаризации по уравнениям:

– Ленгмюра в координатах  $1/q_e - 1/C_e$  [283, 286, 287, 290]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m \cdot C_e} - \frac{1}{q_m}, \quad (5.5)$$

где  $q_m$  – максимальная емкость сорбента, мг/г;

$C_e$  – равновесная концентрация, мг/л;

$K_L$  – константа равновесия адсорбции Ленгмюра, л/мг.

– Фрейндлиха в координатах  $\lg q_e - \lg C_e$  [283, 284, 286, 287, 290]:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e, \quad (5.6)$$

где  $K_F$  – константа Фрейндлиха, мг/г;

$n$  – эмпирический показатель неоднородности обменных центров.

– Дубинина – Радускевича в координатах  $\ln q_e - \varepsilon^2$  [283, 287, 291, 292]:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2, \quad (5.7)$$

где  $\beta$  – константа, связанная с энергией сорбции, моль<sup>2</sup>/кДж<sup>2</sup>;

$\varepsilon$  – потенциал Поляни, кДж/моль, отражающий изотермическую работу переноса одного моля иона из объема равновесного раствора на поверхность сорбента и определяемый из выражения:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right), \quad (5.8)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $8,314 \cdot 10^{-3}$  кДж/(моль·К);

$T$  – абсолютная температура, К;

$C_e$  – равновесная концентрация, моль/м<sup>3</sup>.

Согласно статье [292], имеется явное заблуждение относительно уравнения (5.8), на которое необходимо указать. Величина сорбционного потенциала  $\varepsilon$  зависела от единицы равновесной концентрации  $C_e$ . В большинстве сорбционных исследований в качестве единицы  $C_e$  использовали либо моль/л, либо мг/л. Сорбционный потенциал, полученный при использовании моль/л, будет отличаться от полученного при использовании мг/л. Таким образом, вычисление средней свободной энергии  $E$  с использованием параметра  $\beta$ , полученного из уравнения (5.8), может быть некорректным, так как соответствующая средняя свободная энергия может дать неверное объяснение механизмов сорбции [292].

При этом следует отметить, что корректно подставлять концентрацию в единицах Международной системы единиц (СИ) – моль/м<sup>3</sup>, так как потенциал Поляни является физической величиной, а полученные значения максимальной емкости по модели Дубинина-Радускевича совпадают со значениями максимальной емкости, полученными по модели Ленгмюра (таблица 5.3).

Модель Дубинина-Радускевича указывает на характер сорбции сорбата на сорбенте и может быть использована для расчета средней свободной энергии сорбции:

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{0.5}}. \quad (5.9)$$

Существуют разные мнения об использовании модели Дубинина-Радускевича. Некоторые исследователи считают, что при  $E$  менее 8 речь идет о

физической сорбции, от 8 до 16 – о хемосорбции [293 – 295]. Однако другие исследователи считают, что эта изотерма не дает никакой информации о механизме сорбции [292], так как не учитывает влияние растворителя, особенно рН раствора, на химические формы растворенных веществ, а также заряда поверхности и диссоциации функциональных групп сорбентов в сорбционной системе твердое вещество/раствор. Таким образом, модель изотермы Дубинина-Радушкевича может не точно давать среднюю свободную энергию, чтобы различать физическую или химическую сорбцию в системе сорбции твердое вещество/раствор. Одно и то же уравнение можно было вывести при различных наборах взаимоисключающих гипотез о механизме сорбции. В результате изотерма сорбции не имела ничего общего с моделируемыми ею химическими равновесиями. Иными словами, изотерма сорбции, полученная простой подгонкой кривой, не давала никакой информации о механизмах сорбции [292].

Были определены параметры изотерм сорбции, представленные в таблице 5.3. Установлено, что полученные экспериментальные данные извлечения цезия всеми изученными сорбентами хорошо описываются уравнением изотермы сорбции Ленгмюра [281].

Значения константы интенсивности  $n$  больше 1, что указывает на благоприятные условия для сорбции цезия даже при высокой концентрации ионов [286, 287].

Таблица 5.3 – Параметры изотерм сорбции цезия из морской воды

Сорбент	Изотерма Ленгмюра			Изотерма Фрейндлиха			Изотерма Дубинина-Радушкевича			
	$q_m$ , МГ/Г	$K_L$ , Л/МГ	$r^2$	$K_F$ , МГ/Г	$n$	$r^2$	$q_m$ , МГ/Г	$\beta$ , МОЛЬ <sup>2</sup> /КДЖ <sup>2</sup>	$E$ , КДЖ/МОЛЬ	$r^2$
Анфеж	27,3	0,035	0,999	3,66	3,20	0,879	25,1	0,029	4,15	0,990
Никет	85,5	0,006	0,999	1,35	1,56	0,985	57,8	0,060	2,89	0,891
Уникет	76,3	0,006	0,999	1,19	1,53	0,989	54,2	0,062	2,84	0,888
ФСС	12,3	0,027	0,996	1,91	3,46	0,914	11,6	0,040	3,54	0,961
ФД-М	19,2	0,020	0,991	1,63	2,48	0,944	17,1	0,043	3,41	0,940
Axionit RCs	5,02	0,012	0,981	0,471	2,82	0,971	4,40	0,076	2,56	0,886
Термоксид 35	13,0	0,039	0,998	2,67	4,05	0,879	12,3	0,029	4,15	0,988
Термоксид 3А	7,23	0,033	0,991	1,44	3,80	0,941	6,71	0,035	3,78	0,961
НКФ-Ц	20,2	0,032	0,995	2,18	2,60	0,929	18,4	0,032	3,95	0,973
ФЖУ	29,9	0,067	0,999	4,18	3,18	0,901	25,4	0,011	6,65	0,959

## **5.2 Физико-химические закономерности сорбции стронция из морской воды**

Проведение исследования кинетики стронция было выполнено на морской воде, содержащей около 6 мг/л природных изотопов стронция, для изучения изотермы в морскую воду дополнительно вносили навески твердого хлорида стронция. Эффективность концентрирования стронция определяли по содержанию стронция в исходной и конечной пробе.

Изучение физико-химических закономерностей (изотермы, кинетики) извлечения стронция из морской воды проводили сорбентами на основе оксида марганца (ПАН-MnO<sub>2</sub>, Модикс, МДМ, ДММ), фосфата целлюлозы (ФД), гидроксида циркония (Термоксид ЗК), силиката бария (СРМ-Sr).

### **5.2.1 Кинетика сорбции стронция**

Результаты исследования кинетики сорбции стронция представлены на рисунке 5.3 и в таблице 5.4.

Из полученных данных видно, что при извлечении стронция сорбентами ФД, ДММ и ПАН-MnO<sub>2</sub> равновесие достигается за 40 ч, остальными сорбентами – за 48 ч [281]. Сорбент Модикс извлекает > 95 % стронция из раствора, сорбенты МДМ и СРМ-Sr > 86 %, остальные сорбенты < 80 % [282].

Полученные экспериментальные параметры извлечения стронция описывали с помощью кинетических моделей (таблица 5.5) внутримолекулярной диффузии [283], псевдо-первого порядка [284 – 286], псевдо-второго порядка [283 – 285], Еловича [285 – 287].

Как и в случае сорбции цезия, процесс сорбции стронция лучше описывается теоретическими зависимостями механизма псевдовторого порядка [284, 288].

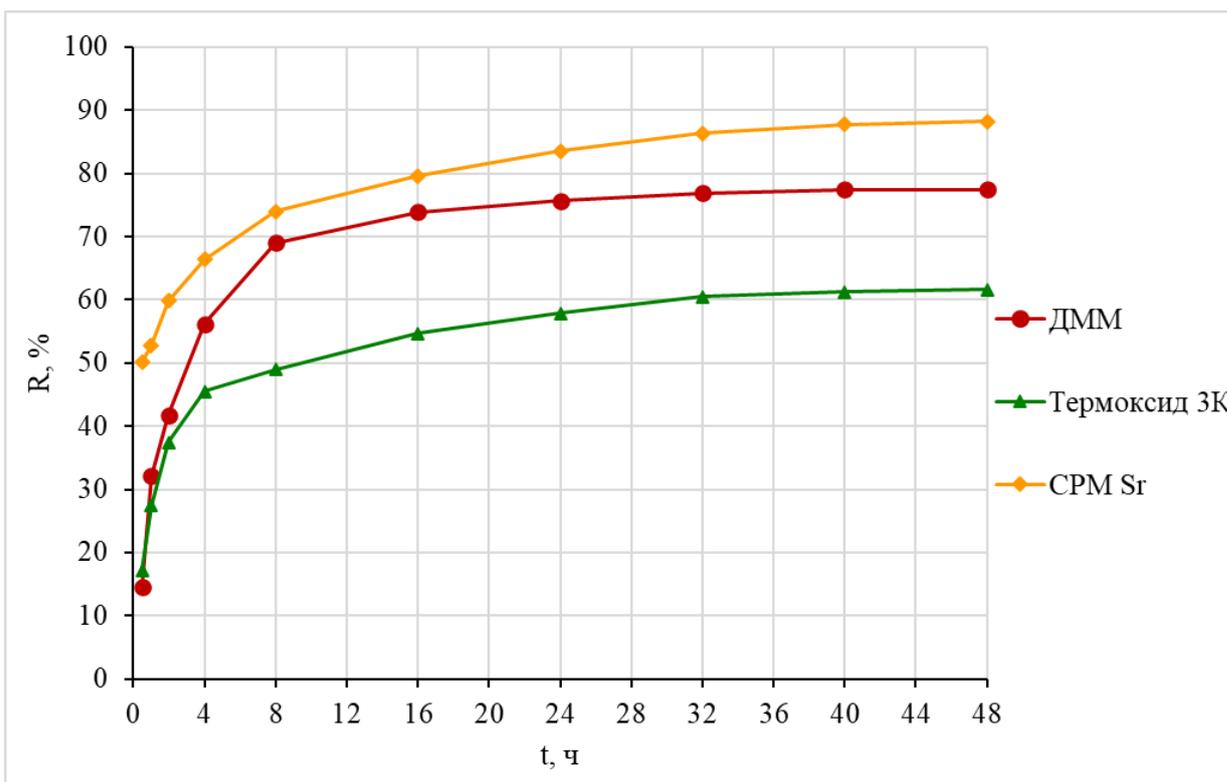
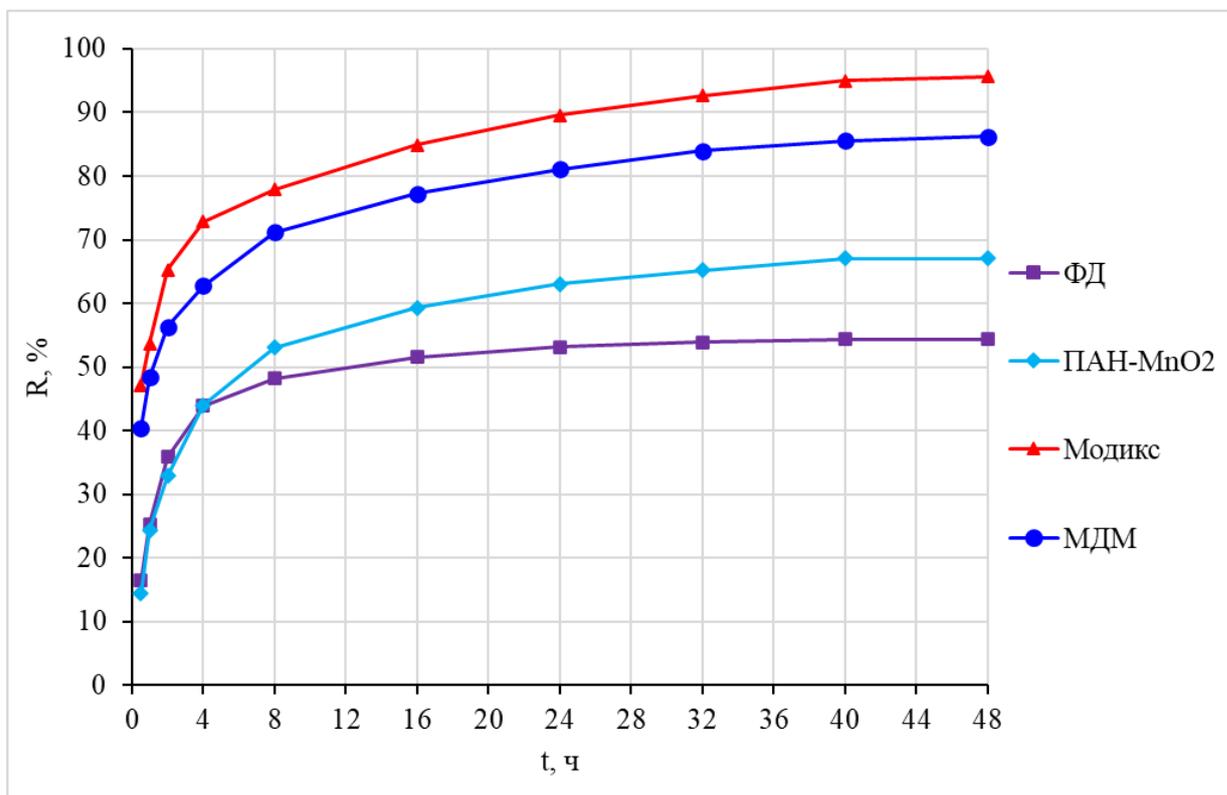


Рисунок 5.3 – Кинетические кривые извлечения стронция из морской воды

Таблица 5.4 – Результаты исследования кинетики сорбции стронция из морской воды

Сорбент	Параметр	Время, ч									
		0,5	1	2	4	8	16	24	32	40	48
Модикс	$R, \%$	47,2	53,7	65,3	72,8	77,9	84,9	89,6	92,7	95,0	95,7
	$\Gamma, \text{мг/г}$	0,296	0,337	0,409	0,456	0,488	0,531	0,561	0,580	0,595	0,599
МДМ	$R, \%$	40,4	48,4	56,3	62,8	71,2	77,2	81,0	84,0	85,6	86,2
	$\Gamma, \text{мг/г}$	0,253	0,303	0,352	0,393	0,446	0,484	0,508	0,526	0,536	0,540
ФД	$R, \%$	16,4	25,3	35,9	43,9	48,2	51,5	53,1	53,9	54,3	54,3
	$\Gamma, \text{мг/г}$	0,103	0,158	0,225	0,275	0,302	0,323	0,333	0,338	0,340	0,340
ДММ	$R, \%$	14,5	32,1	41,8	56,2	69,1	73,8	75,6	76,9	77,4	77,4
	$\Gamma, \text{мг/г}$	0,091	0,201	0,262	0,352	0,433	0,463	0,474	0,481	0,485	0,485
Термоксид ЗК	$R, \%$	17,2	27,5	37,5	45,5	49,0	54,7	57,9	60,5	61,3	61,6
	$\Gamma, \text{мг/г}$	0,108	0,172	0,235	0,285	0,307	0,343	0,363	0,379	0,384	0,386
СРМ Sr	$R, \%$	50,1	52,8	59,8	66,4	74,0	79,6	83,5	86,3	87,8	88,2
	$\Gamma, \text{мг/г}$	0,314	0,331	0,375	0,416	0,464	0,499	0,523	0,541	0,550	0,552
ПАН-MnO <sub>2</sub>	$R, \%$	14,4	24,4	32,9	44,0	53,1	59,3	63,0	65,2	67,1	67,1
	$\Gamma, \text{мг/г}$	0,090	0,153	0,206	0,276	0,332	0,371	0,395	0,408	0,420	0,420

Таблица 5.5 – Полученные параметры кинетических моделей сорбции стронция из морской воды

Сорбент	Внутричастичная диффузия			Псевдопервый порядок			Псевдовторой порядок			Модель Еловича			$q_{e, exp}$ , мг/г
	$K_I$ , мг/г·ч <sup>0,5</sup>	$c$	$r^2$	$K_1$ , ч <sup>-1</sup>	$q_e$ , мг/г	$r^2$	$K_2$ , г/мг·ч	$q_e$ , мг/г	$r^2$	$\alpha$ , г/мг·ч	$\beta$ , г/мг	$r^2$	
Модикс	0,045	0,325	0,899	0,092	0,267	0,969	1,25	0,608	0,999	12,4	15,0	0,994	0,600
ФД	0,036	0,151	0,758	0,133	0,161	0,967	2,39	0,350	1,00	1,31	19,0	0,936	0,340
МДМ	0,043	0,281	0,902	0,097	0,251	0,981	1,34	0,550	0,999	7,64	15,7	0,997	0,540
ДММ	0,061	0,165	0,785	0,141	0,277	0,968	1,11	0,508	1,00	0,813	11,3	0,951	0,485
Термоксид ЗК	0,038	0,159	0,831	0,110	0,221	0,978	1,45	0,398	0,999	1,19	17,1	0,972	0,386
СРМ-Sr	0,038	0,319	0,926	0,104	0,240	0,973	1,51	0,561	0,999	24,4	17,8	0,995	0,552
ПАН-MnO <sub>2</sub>	0,054	0,122	0,876	0,100	0,260	0,977	0,999	0,438	0,999	0,59	13,2	0,990	0,420

Рассчитанные значения констант скорости псевдо-второго порядка ( $K_2$ , г/мг·ч) приведены в таблице 5.5. Самое высокое значение константы скорости при сорбции стронция установлено для сорбента ФД – 2,39 г/мг·ч, время достижения сорбционного равновесия 40 ч [282]. Повышенные кинетические параметры сорбции, достигаемые при использовании этого материала, вероятно, связаны с высокой ионной проницаемостью и большой удельной поверхностью целлюлозного носителя, что обеспечивает высокую доступность сорбционных центров.

В целом изменения значений констант скорости сорбции трех моделей (внутричастичной диффузии, псевдовторого порядка, Еловича) имеют общие для сорбентов на основе  $MnO_2$  закономерности:

$$\text{Модикс} > \text{МДМ} > \text{ДММ} > \text{ПАН-MnO}_2$$

Кроме того, необходимо отметить, что значения константы десорбции Еловича  $\beta$  максимальны при быстрой скорости установления сорбционного равновесия

### 5.2.2 Изотерма сорбции стронция

Результаты исследования изотермы сорбции стронция представлены на рисунке 5.4.

Установлено, что максимальная емкость большинства сорбентов для извлечения стронция достигается при равновесной концентрации стронция в растворе более 40 мг/л. Наибольшую емкость по стронцию  $\approx 8$  мг/г имеет сорбент Модикс, сорбент МДМ  $\approx 6$  мг/г, сорбент СРМ-Sr  $> 4,5$  мг/г, остальные  $< 3,5$  мг/г [281].

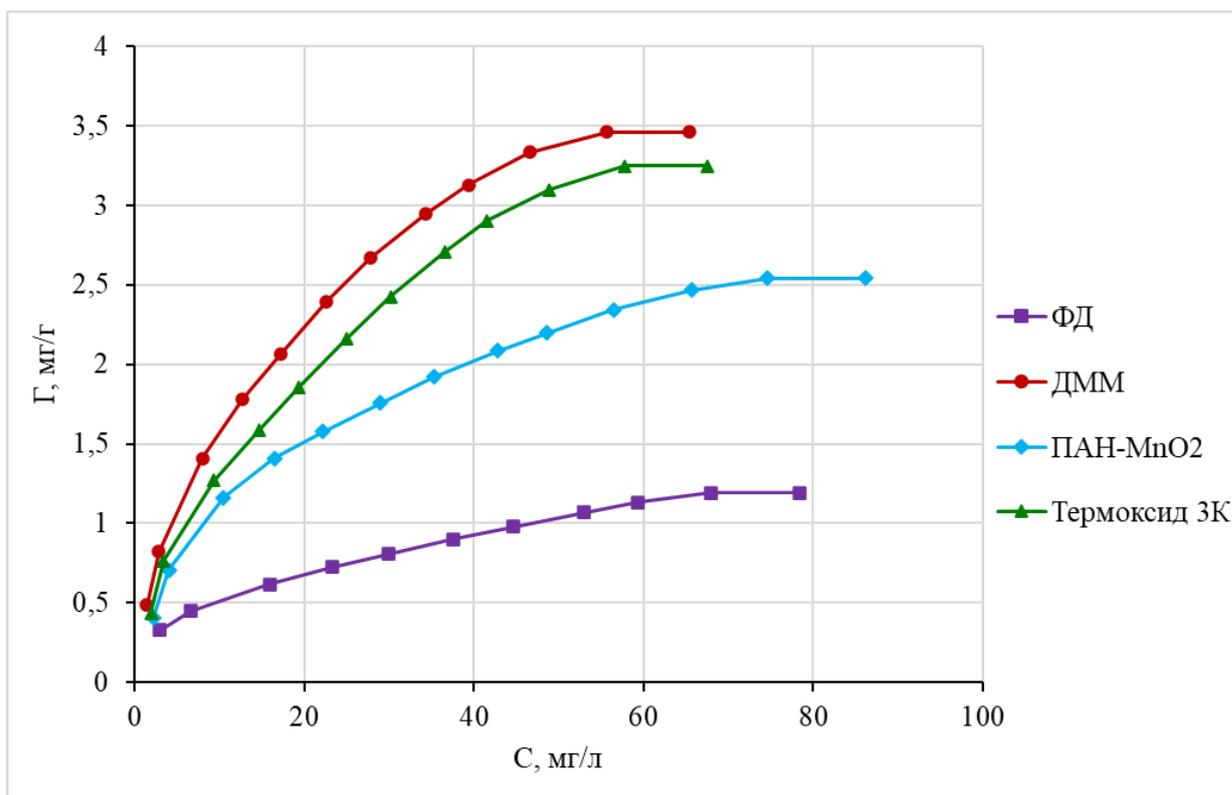
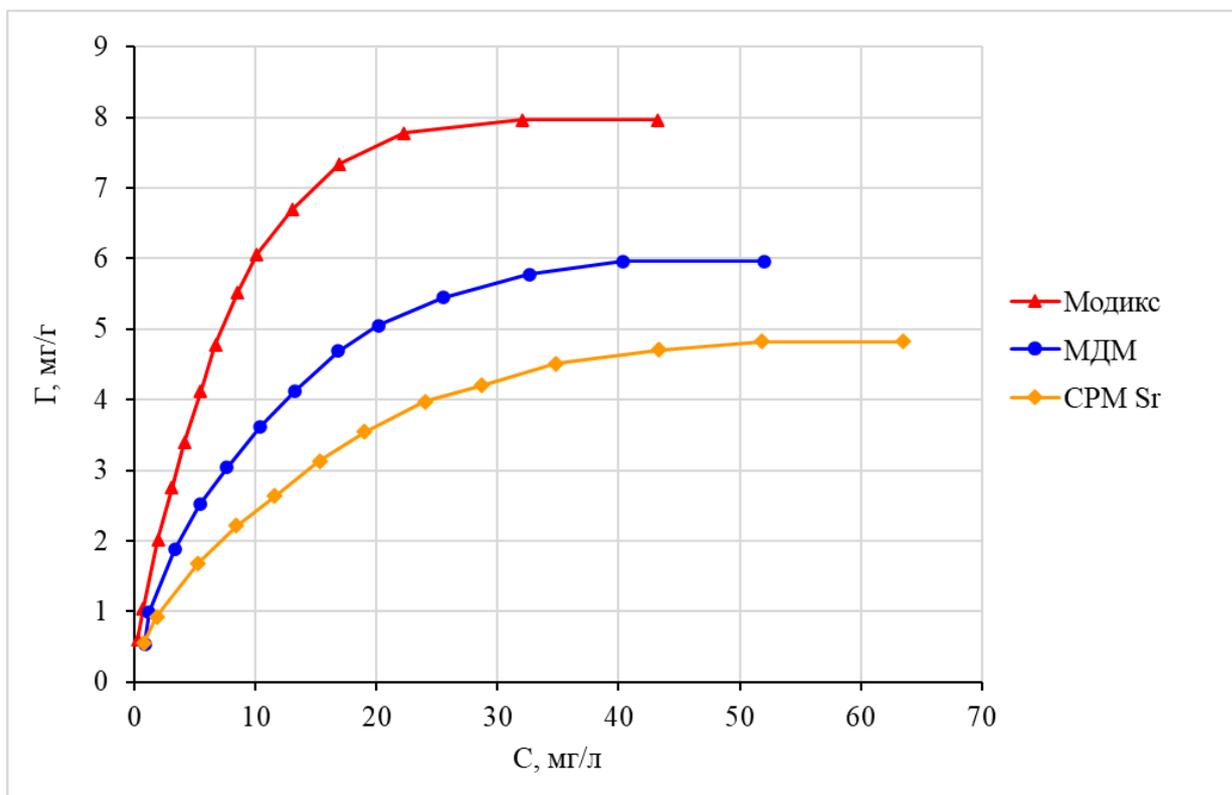


Рисунок 5.4 – Изотермы сорбции стронция из морской воды

Полученные экспериментальные параметры извлечения стронция обрабатывались с помощью линейризации по уравнениям Ленгмюра в координатах  $1/q_e - 1/C_e$  [283, 286, 287, 290], Фрейндлиха в координатах  $\lg q_e - \lg C_e$  [283, 284,

286, 287, 290], Дубинина-Радужкевича в координатах  $\ln q_{e-\varepsilon^2}$  [283, 287, 291, 292].

Были определены параметры изотерм сорбции, представленные в таблице 5.6. Установлено, что полученные экспериментальные данные извлечения стронция сорбентами Модикс и МДМ хорошо описываются уравнением изотермы сорбции Ленгмюра, а извлечения остальными сорбентами – уравнением изотермы сорбции Фрейндлиха.

Значения константы интенсивности  $n$  больше 1, что указывает на благоприятные условия для сорбции стронция даже при высокой концентрации ионов [286, 287].

Низкие значения емкости сорбента по стронцию обусловлены следующими причинами: сорбенты на основе диоксида марганца обладают высокой емкостью, но низкой селективностью. Из морской воды сорбируются макрокомпоненты: ионы кальция, стронция, переходных металлов, в т.ч. как в растворенном, так и в гидролизованном виде. Многие радионуклиды ( ${}^7\text{Be}$ , изотопы тория, радиевый квартет, изотопы плутония, свинца) эффективно сорбируются [183, 215]. Из-за большого количества конкурирующих компонентов и высокой концентрации некоторых из них и самого стронция (4,46 – 6,05 мг/л [228, 229]) стронциевая емкость сорбентов на порядок ниже емкости цезиевых сорбентов, достаточно селективно извлекающих только цезий из морской воды.

Таблица 5.6 – Параметры изотерм сорбции стронция из морской воды

Сорбент	Изотерма Ленгмюра			Изотерма Фрейндлиха			Изотерма Дубинина-Радушкевича			
	$q_m$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$r^2$	$K_F$ , мг/г	$n$	$r^2$	$q_m$ , мг/г	$\beta$ , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	$E$ , кДж/моль	$r^2$
Модикс	8,10	0,208	0,984	1,48	1,79	0,966	9,60	0,016	5,59	0,986
ФД	1,22	0,081	0,939	0,192	2,33	0,995	1,17	0,025	4,47	0,911
МДМ	6,02	0,161	0,986	1,01	1,92	0,982	6,54	0,018	5,27	0,984
ДММ	3,57	0,099	0,975	0,496	2,01	0,997	3,53	0,022	4,77	0,959
Термоксид-3К	3,31	0,084	0,963	0,393	1,89	0,998	3,23	0,024	4,56	0,935
СРМ-Sr	4,96	0,121	0,980	0,736	1,96	0,984	5,11	0,020	5,00	0,973
ПАН-MnO <sub>2</sub>	2,58	0,089	0,978	0,402	2,29	0,996	2,48	0,023	4,66	0,956

### **5.3 Физико-химические закономерности сорбции фосфора из морской воды**

Для изучения физико-химических закономерностей извлечения фосфора в морскую воду вносили добавку дигидроортофосфата калия. Эффективность концентрирования фосфора определяли по содержанию фосфора в исходной и конечной пробе.

Изучение физико-химических закономерностей (изотермы, кинетики) извлечения фосфора из морской воды проводили сорбентами на основе гидроксида железа(III) ПАН- $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и ФЖУ А, а также гранулированным оксидом алюминия.

#### **5.3.1 Кинетика сорбции фосфора**

Результаты исследования кинетики сорбции фосфора представлены на рисунке 5.5 и в таблице 5.7.

Установлено, что время достижения сорбционного равновесия при извлечении фосфора для большинства сорбентов составляет 40 – 48 ч [217, 267].

Полученные экспериментальные параметры извлечения фосфора описывали с помощью кинетических моделей (таблица 5.8) внутричастичной диффузии [283], псевдо-первого порядка [284 – 286], псевдо-второго порядка [283 – 285], Еловича [285 – 287].

Аналогично сорбции цезия и стронция, процесс сорбции фосфора лучше описывается теоретическими зависимостями механизма псевдовторого порядка [284, 288].

Расчитанные значения констант скорости псевдо-второго порядка ( $K_2$ , г/мг·ч) приведены в таблице 5.8. Самое высокое значение константы скорости при сорбции фосфора установлено для сорбентов Fe-SF, Fe-H и  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 100$  г/мг·ч (время достижения сорбционного равновесия 40 ч) [217].

Таблица 5.7 – Результаты исследования кинетики сорбции фосфора из морской воды

Сорбент	Параметр	Время, ч							
		1	4	8	16	24	32	40	48
Fe-NH	<i>R</i> , %	72,5	77,0	81,2	84,9	87,3	89,8	91,4	91,6
	<i>Г</i> , мг/г	0,0090	0,0096	0,0101	0,0106	0,0109	0,0112	0,0114	0,0114
Fe-EGSF	<i>R</i> , %	67,8	75,8	83,6	89,9	92,0	93,8	94,4	94,4
	<i>Г</i> , мг/г	0,0084	0,0094	0,0104	0,0112	0,0114	0,0117	0,0117	0,0117
Fe-SF	<i>R</i> , %	74,6	81,0	87,8	93,1	95,4	96,7	97,5	97,5
	<i>Г</i> , мг/г	0,0090	0,0098	0,0106	0,0113	0,0116	0,0117	0,0118	0,0118
Fe-H	<i>R</i> , %	66,1	83,3	91,5	97,2	98,7	99,1	99,9	99,9
	<i>Г</i> , мг/г	0,0084	0,0105	0,0116	0,0123	0,0125	0,0125	0,0126	0,0126
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>R</i> , %	58,7	70,1	75,9	80,2	82,4	83,8	84,5	84,5
	<i>Г</i> , мг/г	0,0073	0,0087	0,0094	0,0100	0,0102	0,0104	0,0105	0,0105
ФЖУ А	<i>R</i> , %	52,3	72,1	86,3	89,4	91,2	92,8	93,8	94,0
	<i>Г</i> , мг/г	0,0129	0,0225	0,0269	0,0278	0,0284	0,0289	0,0292	0,0293

Таблица 5.8 – Полученные параметры кинетических моделей сорбции фосфора из морской воды

Сорбент	Внутричастичная диффузия			Псевдопервый порядок			Псевдовторой порядок			Модель Еловича			$q_e, \text{exp}$ , МГ/Г
	$K_I, \text{МГ/Г}\cdot\text{ч}^{0,5}$	$c$	$r^2$	$K_1, \text{ч}^{-1}$	$q_e, \text{МГ/Г}$	$r^2$	$K_2, \text{Г/МГ}\cdot\text{ч}$	$q_e, \text{МГ/Г}$	$r^2$	$\alpha, \text{Г/МГ}\cdot\text{ч}$	$\beta, \text{Г/МГ}$	$r^2$	
Fe-NH	0,0004	0,0088	0,975	0,096	0,0032	0,906	89,8	0,0115	0,999	1410	1670	0,981	0,0114
Fe-EGSF	0,0006	0,0084	0,892	0,215	0,0095	0,775	88,2	0,0120	0,999	10,2	1110	0,982	0,0117
Fe-SF	0,0006	0,0084	0,892	0,108	0,0030	0,998	106	0,0119	0,999	61,5	1250	0,982	0,0118
Fe-H	0,0007	0,0088	0,797	0,122	0,0034	0,965	104	0,0129	1,00	3,28	909	0,940	0,0126
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0005	0,0076	0,848	0,203	0,0073	0,788	107	0,0107	0,999	9,43	1250	0,980	0,0105
ФЖУ А	0,0030	0,0124	0,805	0,130	0,0147	0,959	34,8	0,0298	0,999	0,218	256	0,952	0,0293

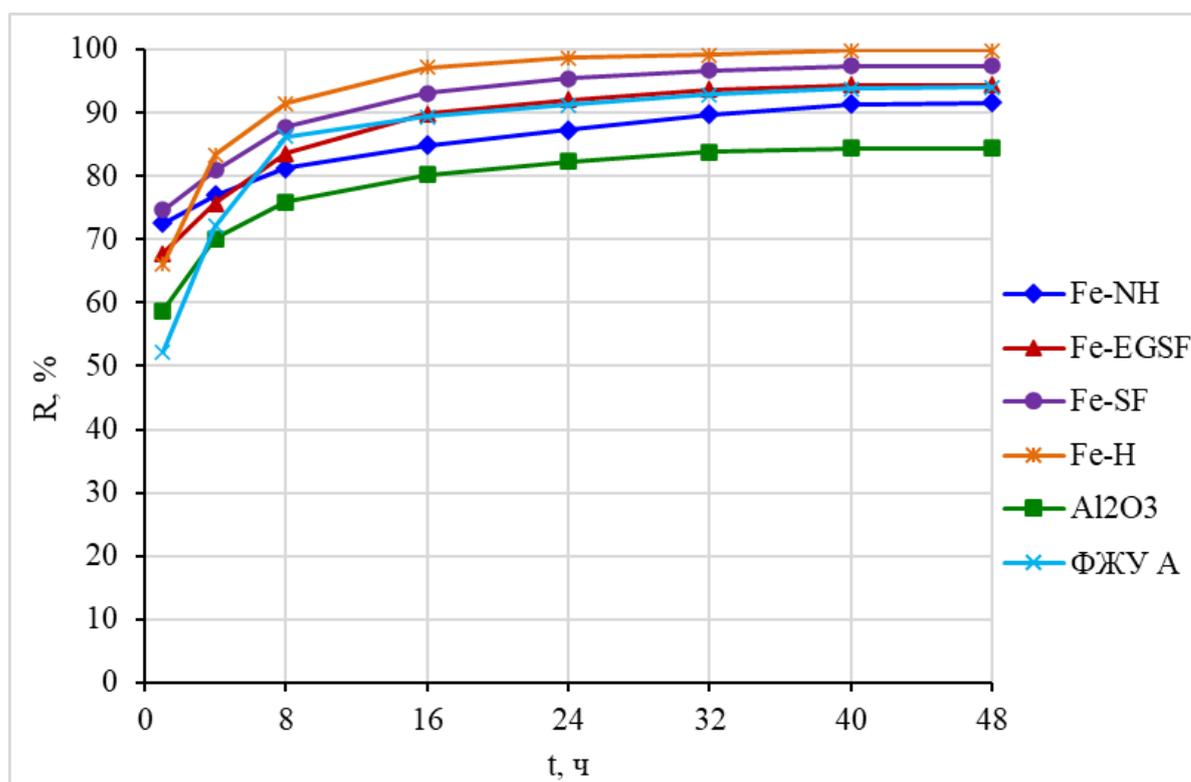


Рисунок 5.5 – Кинетические кривые сорбции фосфора из морской воды

В целом изменения значений констант скорости сорбции трех моделей (внутричастичной диффузии, псевдвторого порядка, Еловича) имеют общие для сорбентов на основе  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  закономерности при сорбции фосфора:

$$\text{Fe-SF} > \text{Fe-H} > \text{Fe-NH} > \text{Fe-EGSF} > \text{ФЖУ А.}$$

### 5.3.2 Изотерма сорбции фосфора

Результаты исследования изотермы сорбции фосфора представлены на рисунке 5.6.

Установлено, что максимальная емкость сорбентов по фосфору устанавливается при равновесной концентрации фосфора в растворе более 0,4 мг/л. Наибольшую емкость по фосфору имеет сорбент Fe-H [217].

Полученные экспериментальные параметры извлечения фосфора обрабатывались с помощью линейризации по уравнениям Ленгмюра в координатах  $1/q_e - 1/C_e$  [283, 286, 287, 290], Фрейндлиха в координатах  $\lg q_e - \lg C_e$  [283, 284,

286, 287, 290], Дубинина-Радужкевича в координатах  $\ln q_{e-\varepsilon^2}$  [283, 287, 291, 292]. Были определены параметры изотерм сорбции, представленные в таблице 5.9.

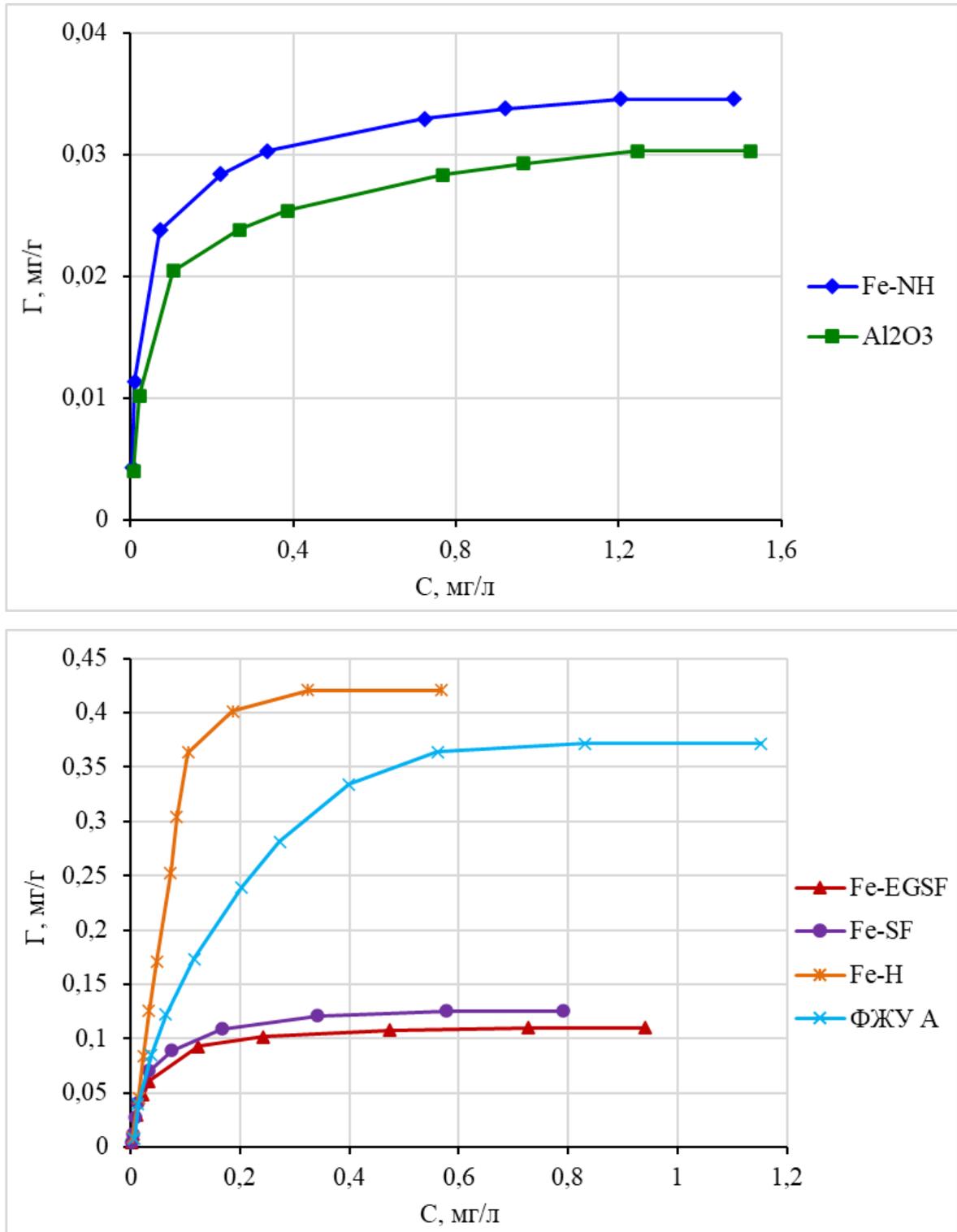


Рисунок 5.6 – Изотермы сорбции фосфора из морской воды

Таблица 5.9 – Параметры изотерм сорбции фосфора из морской воды

Сорбент	Изотерма Ленгмюра			Изотерма Фрейндлиха			Изотерма Дубинина-Радускевича			
	$q_m$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$r^2$	$K_F$ , мг/г	$n$	$r^2$	$q_m$ , мг/г	$\beta$ , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	$E$ , кДж/моль	$r^2$
Fe-NH	0,035	39,3	0,995	0,040	3,10	0,888	0,050	0,0043	10,8	0,946
Fe-EGSF	0,111	38,8	0,999	0,195	2,14	0,896	0,218	0,0055	9,53	0,957
Fe-SF	0,126	34,7	0,999	0,260	1,95	0,908	0,273	0,0059	9,21	0,961
Fe-H	0,425	6,02	0,997	1,40	1,28	0,884	1,96	0,0100	7,07	0,951
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,030	20,6	0,999	0,034	2,76	0,904	0,046	0,0052	9,81	0,958
ФЖУ А	0,384	8,32	0,996	0,468	1,94	0,949	0,976	0,0096	7,22	0,957

Установлено, что полученные экспериментальные данные извлечения фосфора всеми изученными сорбентами хорошо описываются уравнением изотермы сорбции Ленгмюра.

Значения константы интенсивности  $n$  больше 1, что указывает на благоприятные условия для сорбции фосфора даже при высокой концентрации ионов [286, 287].

#### **5.4 Физико-химические закономерности сорбции бериллия из морской воды**

Для изучения физико-химических закономерностей извлечения бериллия в морскую воду вносили добавку сульфата бериллия. Эффективность концентрирования бериллия определяли по содержанию бериллия в исходной и конечной пробе.

Изучение физико-химических закономерностей (изотермы, кинетики) извлечения бериллия из морской воды проводили сорбентами на основе диоксида марганца (Модикс, МДМ, ДММ), фосфата целлюлозы (ФД), гидроксида железа(III) (ФЖУ А), гранулированным оксидом алюминия, а также полученными сорбентами на основе гидроксида железа(III) ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub> и диоксида марганца MnO<sub>2</sub> (ПАН-MnO<sub>2</sub>).

##### **5.4.1 Кинетика сорбции бериллия**

Результаты исследования кинетики сорбции бериллия представлены на рисунке 5.7 и в таблице 5.10.

Установлено, что время достижения сорбционного равновесия при извлечении бериллия для сорбента Модикс составляет 32 ч, для большинства других сорбентов – 40 – 48 ч, а для сорбента Fe-Н при извлечении бериллия – 10 минут [217, 238]. Данные для сорбента Fe-Н при извлечении бериллия

экстремально отличаются от всех изученных сорбентов, поэтому для их верификации эксперимент повторяли несколько раз [217, 267].

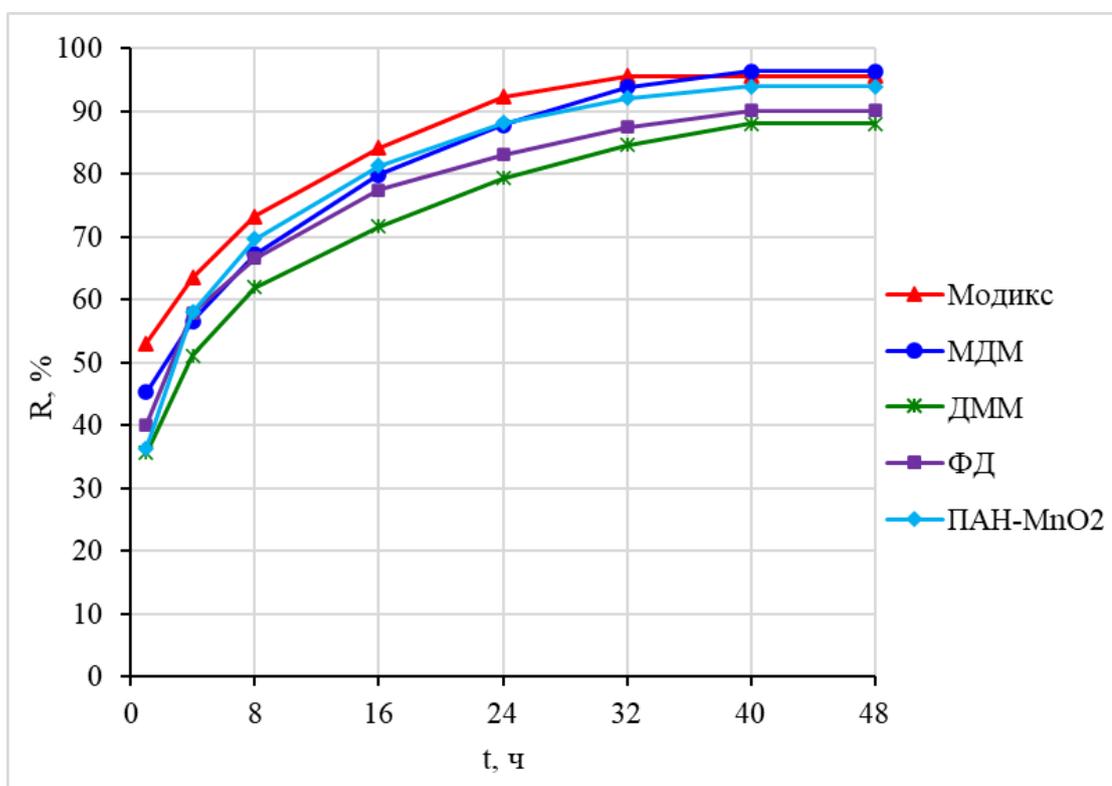
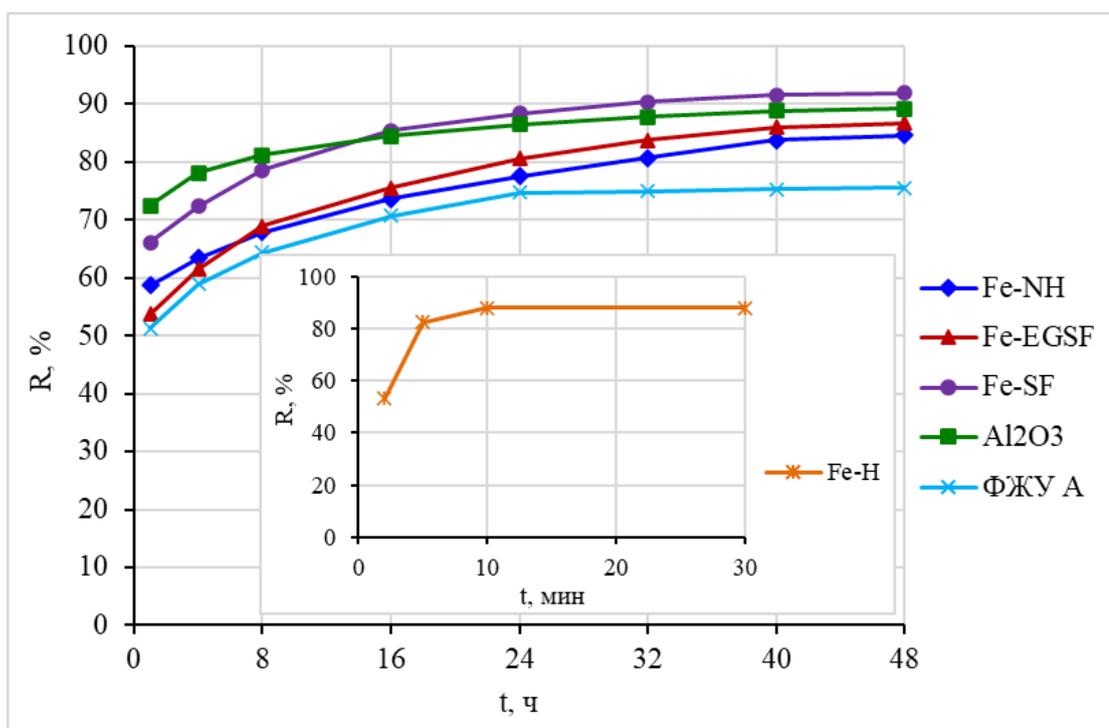


Рисунок 5.7 – Кинетические кривые сорбции бериллия из морской воды

Полученные экспериментальные параметры извлечения бериллия описывали с помощью кинетических моделей (таблица 5.11) внутричастичной диффузии [283], псевдо-первого порядка [284 – 286], псевдо-второго порядка [283 – 285], Еловича [285 – 287].

Аналогично сорбции цезия, стронция и фосфора, процесс сорбции бериллия лучше описывается теоретическими зависимостями механизма псевдovторого порядка [284, 288].

Рассчитанные значения констант скорости псевдо-второго порядка ( $K_2$ , г/мг·ч) приведены в таблице 5.11. Самое высокое значение константы скорости при сорбции бериллия установлено для сорбента Fe-H 3040 г/мг·ч (время достижения сорбционного равновесия 10 мин) [217].

В целом изменения значений констант скорости сорбции трех моделей (внутричастичной диффузии, псевдovторого порядка, Еловича) имеют общие закономерности:

– для сорбентов на основе  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



– для сорбентов на основе  $\text{MnO}_2$ :



Таблица 5.10 – Результаты исследования кинетики сорбции бериллия из морской воды

Сорбент	Параметр	Время, ч							
		1	4	8	16	24	32	40	48
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fe-NH	<i>R</i> , %	58,7	63,4	67,9	73,7	77,5	80,7	83,8	84,7
	<i>Г</i> , мг/г	0,0147	0,0159	0,0170	0,0184	0,0194	0,0202	0,0210	0,0212
Fe-EGSF	<i>R</i> , %	53,8	61,5	69,0	75,5	80,6	83,8	86,1	86,7
	<i>Г</i> , мг/г	0,0135	0,0154	0,0173	0,0189	0,0202	0,0210	0,0215	0,0217
Fe-SF	<i>R</i> , %	66,1	72,4	78,6	85,4	88,4	90,4	91,6	91,9
	<i>Г</i> , мг/г	0,0171	0,0187	0,0203	0,0221	0,0228	0,0234	0,0237	0,0238
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>R</i> , %	72,5	78,2	81,2	84,5	86,5	87,9	88,9	89,2
	<i>Г</i> , мг/г	0,0181	0,0196	0,0203	0,0211	0,0217	0,0220	0,0222	0,0223
ФЖУ А	<i>R</i> , %	51,3	59,0	64,3	70,7	74,7	74,9	75,4	75,6
	<i>Г</i> , мг/г	0,0083	0,0095	0,0104	0,0114	0,0120	0,0121	0,0121	0,0122
Модикс	<i>R</i> , %	53,1	63,6	73,3	84,3	92,4	95,6	95,6	95,6
	<i>Г</i> , мг/г	0,0137	0,0164	0,0190	0,0218	0,0239	0,0247	0,0247	0,0247
МДМ	<i>R</i> , %	45,3	56,6	67,3	79,9	87,8	93,9	96,4	96,4
	<i>Г</i> , мг/г	0,0117	0,0146	0,0174	0,0207	0,0227	0,0243	0,0249	0,0249

Продолжение табл. 5.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ДММ	<i>R</i> , %	35,7	51,2	62,0	71,7	79,4	84,7	88,0	88,0
	<i>Г</i> , мг/г	0,0092	0,0132	0,0160	0,0185	0,0205	0,0219	0,0228	0,0228
ФД	<i>R</i> , %	40,2	58,0	66,6	77,5	83,1	87,6	90,1	90,1
	<i>Г</i> , мг/г	0,0104	0,0150	0,0172	0,0200	0,0215	0,0226	0,0233	0,0233
ПАН-MnO <sub>2</sub>	<i>R</i> , %	36,4	58,1	69,7	81,4	88,2	92,1	94,0	94,0
	<i>Г</i> , мг/г	0,0094	0,0150	0,0180	0,0210	0,0228	0,0238	0,0243	0,0243
Fe-H	<i>t</i> , мин	2		5		10		30	
	<i>R</i> , %	53,0		82,39816		87,90289		88,0131	
	<i>Г</i> , мг/г	0,0140		0,0218		0,0233		0,0233	

Таблица 5.11 – Полученные параметры кинетических моделей сорбции бериллия из морской воды

Сорбент	Внутричастичная диффузия			Псевдопервый порядок			Псевдовторой порядок			Модель Еловича			$q_e, \text{exp}$ , МГ/Г
	$K_I, \text{МГ/Г}\cdot\text{ч}^{0,5}$	$c$	$r^2$	$K_1, \text{ч}^{-1}$	$q_e, \text{МГ/Г}$	$r^2$	$K_2, \text{Г/МГ}\cdot\text{ч}$	$q_e, \text{МГ/Г}$	$r^2$	$\alpha, \text{Г/МГ}\cdot\text{ч}$	$\beta, \text{Г/МГ}$	$r^2$	
Fe-NH	0,0011	0,0137	0,994	0,078	0,0082	0,927	23,2	0,0224	0,998	4,06	556	0,954	0,0212
Fe-EGSF	0,0014	0,0127	0,968	0,092	0,0102	0,960	25,9	0,0216	0,998	0,627	435	0,983	0,0217
Fe-SF	0,0011	0,0167	0,942	0,095	0,0048	0,957	35,3	0,0242	0,999	12,5	526	0,984	0,0238
Fe-H	0,0403	0,0079	0,840	43,6	0,0453	0,996	3040	0,0241	0,999	16,7	313	0,698	0,0233
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0007	0,0181	0,941	0,105	0,0084	0,971	62,9	0,0225	0,999	15400	909	0,998	0,0223
ФЖУ А	0,0008	0,0075	0,897	0,126	0,0047	0,985	109	0,0123	0,999	4,45	1000	0,987	0,0122
Модикс	0,0019	0,0129	0,933	0,108	0,0132	0,980	18,3	0,0259	0,998	0,136	313	0,974	0,0247
МДМ	0,0023	0,0103	0,965	0,093	0,0158	0,973	11,8	0,0264	0,996	0,065	270	0,975	0,0249
ДММ	0,0023	0,0086	0,954	0,083	0,0142	0,988	12,0	0,0242	0,996	0,039	270	0,992	0,0228
ФД	0,0021	0,0103	0,930	0,090	0,0132	0,990	15,3	0,0245	0,998	0,066	286	0,997	0,0233
ПАН- MnO <sub>2</sub>	0,0024	0,0098	0,904	0,104	0,0156	0,991	13,8	0,0257	0,999	0,044	250	0,994	0,0243

### 5.4.2 Изотерма сорбции бериллия

Результаты исследования изотермы сорбции бериллия представлены на рисунке 5.8.

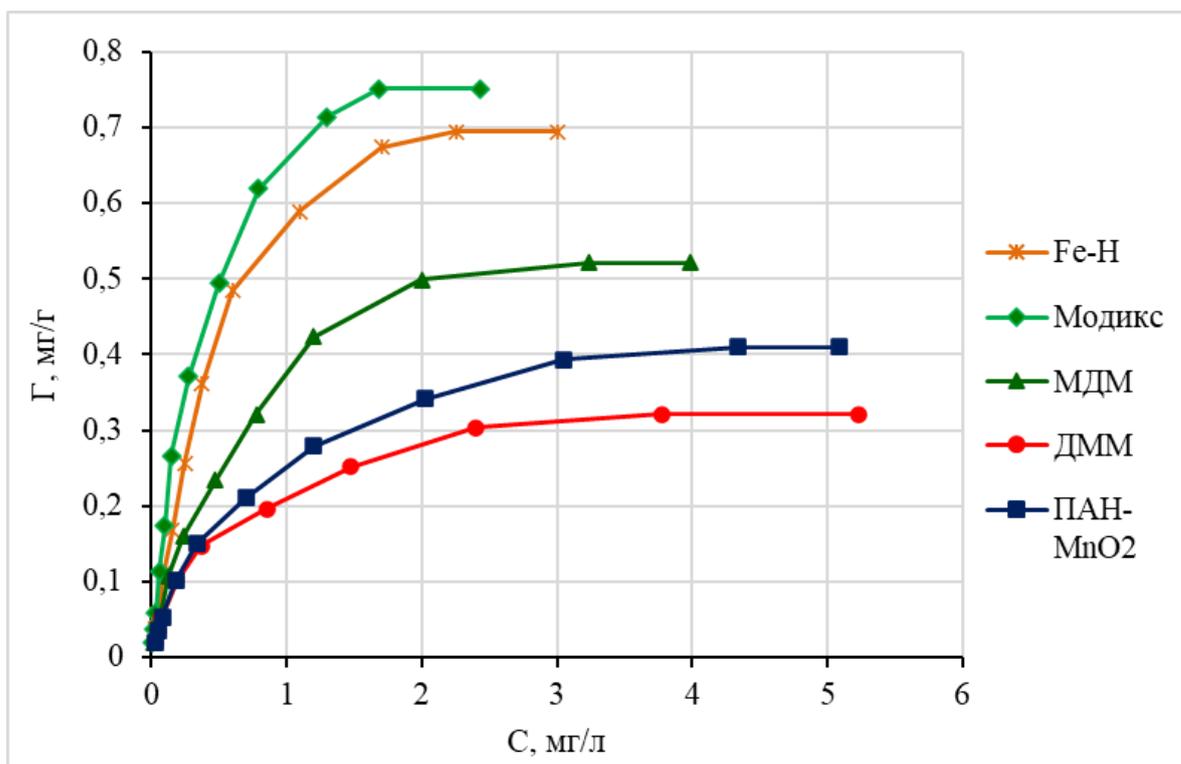
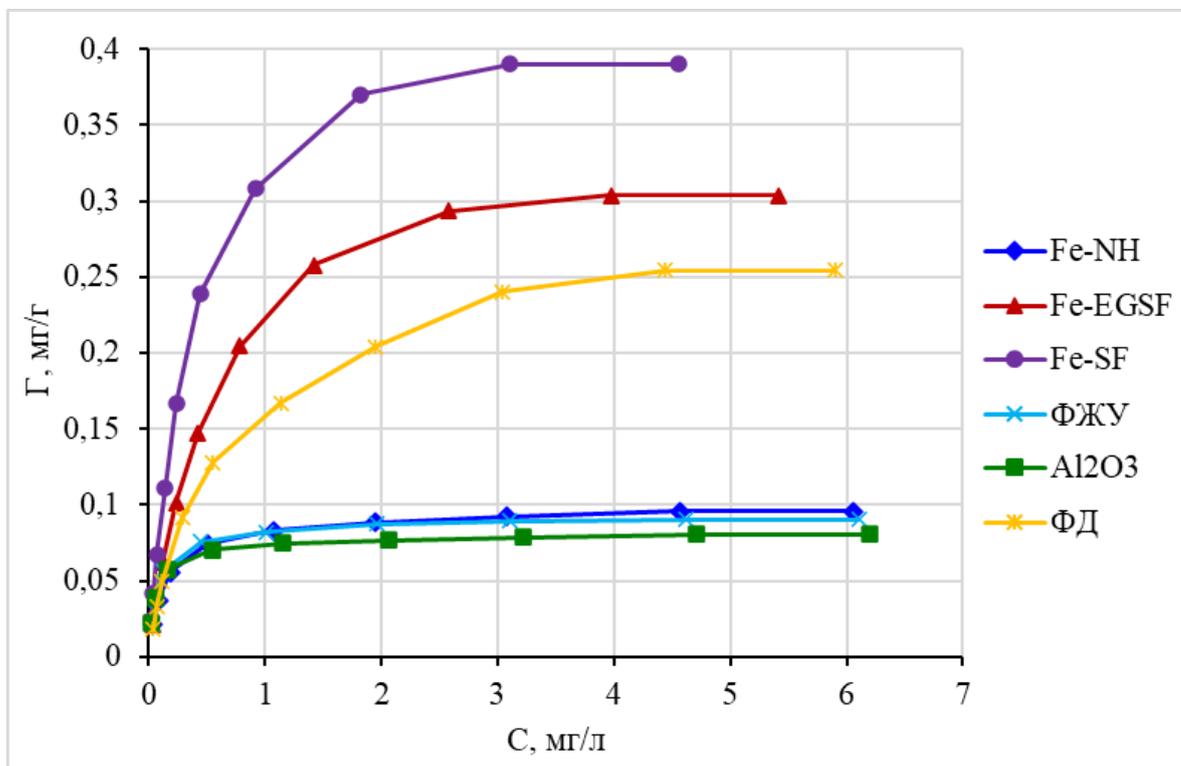


Рисунок 5.8 – Изотермы сорбции бериллия из морской воды

Установлено, что максимальная емкость сорбентов по бериллию устанавливается при равновесной концентрации бериллия в растворе более 2 мг/л. Наибольшую емкость по бериллию имеют сорбенты Модикс (0,752 мг/г) и Fe-Н (0,712 мг/г) [217, 238].

Полученные экспериментальные параметры извлечения бериллия обрабатывались с помощью линеаризации по уравнениям Ленгмюра в координатах  $1/q_e - 1/C_e$  [283, 286, 287, 290], Фрейндлиха в координатах  $\lg q_e - \lg C_e$  [283, 284, 286, 287, 290], Дубинина-Радускевича в координатах  $\ln q_e - \varepsilon^2$  [283, 287, 291, 292]. Были определены параметры изотерм сорбции, представленные в таблице 5.12.

Установлено, что полученные экспериментальные данные извлечения бериллия всеми изученными сорбентами хорошо описываются уравнением изотермы сорбции Ленгмюра.

Значения константы интенсивности  $n$  больше 1, что указывает на благоприятные условия для сорбции бериллия даже при высокой концентрации ионов [286, 287].

Таблица 5.12 – Параметры изотерм сорбции бериллия из морской воды

Сорбент	Изотерма Ленгмюра			Изотерма Фрейндлиха			Изотерма Дубинина-Радушкевича			
	$qg_m$ , МГ/Г	$K_L$ , Л/МГ	$r^2$	$K_F$ , МГ/Г	$n$	$r^2$	$q_m$ , МГ/Г	$\beta$ , МОЛЬ <sup>2</sup> /КДЖ <sup>2</sup>	$E$ , КДЖ/МОЛЬ	$r^2$
Fe-NH	0,096	7,48	0,999	0,073	3,47	0,886	0,105	0,0080	7,91	0,979
Fe-EGSF	0,304	2,28	0,999	0,192	1,78	0,956	0,349	0,0146	5,85	0,998
Fe-SF	0,392	3,04	0,999	0,290	1,75	0,948	0,471	0,0133	6,13	0,997
Fe-H	0,712	2,24	0,999	0,506	1,50	0,962	0,871	0,0148	5,81	0,995
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,081	14,3	0,998	0,067	4,56	0,842	0,088	0,0059	9,21	0,955
ФЖУ А	0,091	13,1	0,999	0,075	5,95	0,866	0,101	0,0068	8,57	0,940
Модикс	0,761	2,91	0,997	0,646	1,50	0,956	1,01	0,0138	6,02	0,996
МДМ	0,530	1,95	0,999	0,314	1,60	0,963	0,600	0,0152	5,74	0,997
ДММ	0,323	2,58	0,999	0,186	1,94	0,952	0,353	0,0135	6,09	0,998
ФД	0,256	2,07	0,999	0,136	1,96	0,954	0,272	0,0146	5,85	0,999
ПАН-MnO <sub>2</sub>	0,415	1,83	0,999	0,215	1,75	0,963	0,441	0,0152	5,74	0,998

## 5.5 Выводы по разделу 5

Таким образом, изучены физико-химические характеристики извлечения цезия, стронция, фосфора и бериллия сорбентами различных типов из морской воды.

Установлено время достижения сорбционного равновесия для каждого сорбента. При извлечении цезия сорбентами Никет, Уникет, ФСС, ФЖУ, ФД-М, Термоксид 35 и НКФ-Ц равновесие достигается менее чем за 24 ч, сорбентами Анфеж, Термоксид 3А и Axionit RCs – за 40 – 48 ч. При извлечении стронция сорбентами ФД, ДММ и ПАН-MnO<sub>2</sub> равновесие достигается за 40 ч, остальными сорбентами – за 48 ч. Наиболее высокие кинетические характеристики сорбции фосфора и бериллия были получены при использовании сорбента Fe-Н.

Полученные кинетические зависимости описаны с помощью моделей внутримолекулярной диффузии, псевдо-первого и псевдо-второго порядка, Еловича.

Определены зависимости емкостных характеристик сорбентов от равновесной концентрации элемента в растворе. Полученные данные описаны с помощью изотерм сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радускевича. Наибольшую емкость по цезию имеют сорбенты Никет и Уникет, по стронцию – сорбент Модикс, по фосфору – сорбенты Fe-Н, ФЖУ А, по бериллию – сорбенты Модикс и Fe-Н.

На основании проведенных лабораторных исследований и обзора литературных данных были выбраны эффективные сорбционные системы для выделения радионуклидов из больших объемов (200 – 6000 л) морской воды в экспедиционных условиях:

– <sup>137</sup>Cs – ферроцианидные сорбенты Анфеж, Никет, Уникет, ФЖУ, ФСС, Термоксид 35;

–  $^{90}\text{Sr}$  и природных радионуклидов  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  – сорбционно-реагентный материал на основе силиката бария (СРМ-Sr) и сорбенты на основе диоксида марганца (Модикс, МДМ, ДММ, ПАН-MnO<sub>2</sub>);

– космогенного радионуклида  $^7\text{Be}$  и природных радионуклидов  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{234}\text{Th}$  – сорбенты на основе диоксида марганца (Модикс, МДМ, ДММ, ПАН-MnO<sub>2</sub>) и гидроксида железа(III) (Fe-SF, Fe-H);

– космогенных радионуклидов  $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  – сорбенты на основе гидроксида железа(III) (Fe-SF, Fe-H, ФЖУ А), а также гранулированный оксид алюминия.

## ГЛАВА 6. МАСШТАБИРОВАНИЕ, ОПТИМИЗАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

### 6.1 Масштабирование и оптимизация систем сорбционного концен- трирования радионуклидов из морской воды

#### 6.1.1 Масштабирование и оптимизация извлечения $^{137}\text{Cs}$ из морской воды различными сорбентами

В ходе экспедиционных исследований проведена оценка возможности и эффективности извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды сорбентами различных типов.

Результаты изучения влияния объема сорбента на эффективность извлечения  $^{137}\text{Cs}$  представлены в таблице 6.1. Показано, что с увеличением объема сорбента эффективность извлечения  $^{137}\text{Cs}$  возрастает, что связано с увеличением площади контакта фаз. Так, например, при использовании 50 мл сорбента ФЖУ эффективность сорбции составляет 60%, а при использовании 100 мл – 91,6% [237].

Таблица 6.1 – Зависимость эффективности извлечения ( $E$ , %)  $^{137}\text{Cs}$  от объема (массы) сорбента (скорость пропускания морской воды 4 к.о./мин)

Сорбент	Объем, мл	Масса, г	$E$ , %	Объем, мл	Масса, г	$E$ , %
Никет	50	46,5	93,0	100	93,0	99,3
Уникет		34,5	78,9		69,0	94,8
Термоксид 35		60,0	67,4		120	96,5
ФЖУ		17,5	60,0		35,0	91,6
ФСС		25,0	27,3		50,0	42,1
Анфеж		29,6	26		59,2	41,7

Результаты изучения влияния скорости пропускания морской воды на эффективность извлечения  $^{137}\text{Cs}$  50 мл сорбентов представлена на рисунке 6.1 [296 – 298]. Наглядно видно, что с увеличением скорости пропускания эффективность извлечения  $^{137}\text{Cs}$  падает, что связано с уменьшением времени контакта морской воды с сорбентом.

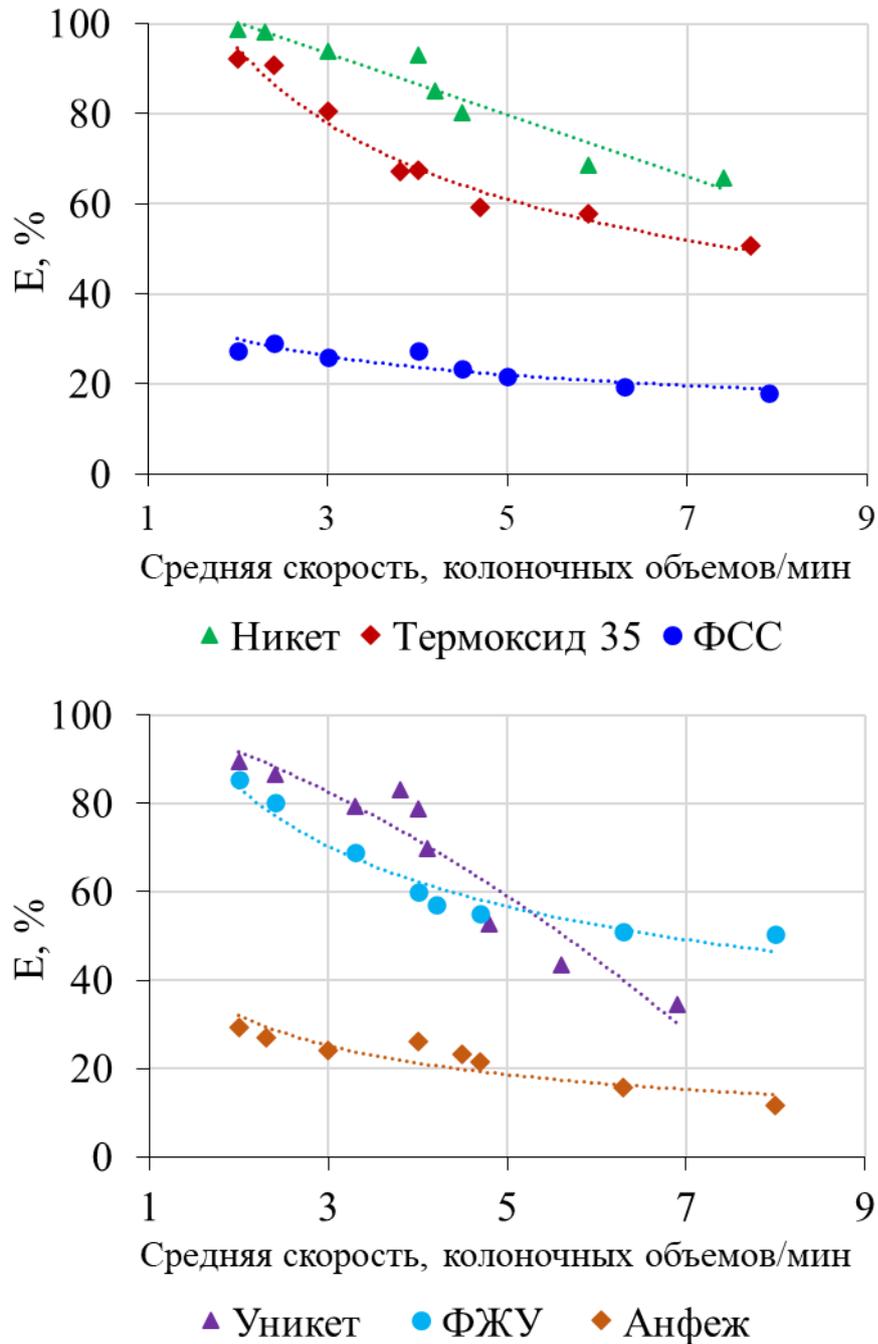


Рисунок 6.1 – Зависимость эффективности извлечения (E, %)  $^{137}\text{Cs}$  от скорости пропускания морской воды (объем сорбентов – 50 мл, объем морской воды – 250 л)

Оптимальной скоростью пропускания морской воды для изученных сорбентов является 2 к.о./мин (диаметр колонки к высоте слоя сорбента  $3 \times 9$  см). При данной скорости сорбция цезия на сорбентах Никет, Уникет и Термоксид 35 протекает с эффективностью 90 – 100% [237, 299].

При работе в экспедиционных условиях важной технической задачей является достижение высокой скорости перколяции морской воды через неподвижный слой сорбента для снижения времени анализа. Данному требованию в наилучшей степени будут отвечать сорбенты марки Уникет, ФСС, ФЖУ и Термоксид 35 с зерном крупного размера. Использование высокодисперсных сорбентов, таких как Анфеж и Никет с ростом скорости перколяции становится затруднительным [230, 281].

По полученным результатам разработана методика извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды с использованием коммерчески доступного ферроцианидного сорбента Термоксид 35, т.к. из трех наилучших сорбентов он имеет наименьшее гидродинамическое сопротивление и наиболее удобен с практической точки зрения при засыпке и освобождении колонки (рисунок 6.2):

1. Отбирают 250 л морской воды в емкость на борту судна, одновременно фильтруя морскую воду через полипропиленовый фильтр с диаметром пор 0,5 мкм.

2. В отобранную морскую воду добавляют навеску нитрата цезия до концентрации 2 мг/л по цезию для оценки эффективности извлечения и оставляют на 5 – 6 ч для уравнивания концентрации цезия во всем объеме емкости.

3. В колонку загружают 50 мл сорбента Термоксид 35.

4. Через колонку с сорбентом пропускают 250 л подготовленной морской воды со скоростью 2 к.о./мин.

5. Периодически (каждые 10 – 20 л) отбирают пробу пропущенной морской воды для оценки эффективности извлечения по природному цезию.

6. После сорбции сорбент высушивают в сушильном шкафу при температуре 70 – 80°C и помещают в чашку Петри.

7. Определяют активность  $^{137}\text{Cs}$  в сорбенте на сцинтилляционном гамма-спектрометре с экспозицией не менее 24 ч для достижения погрешности измерения не более 10 %.

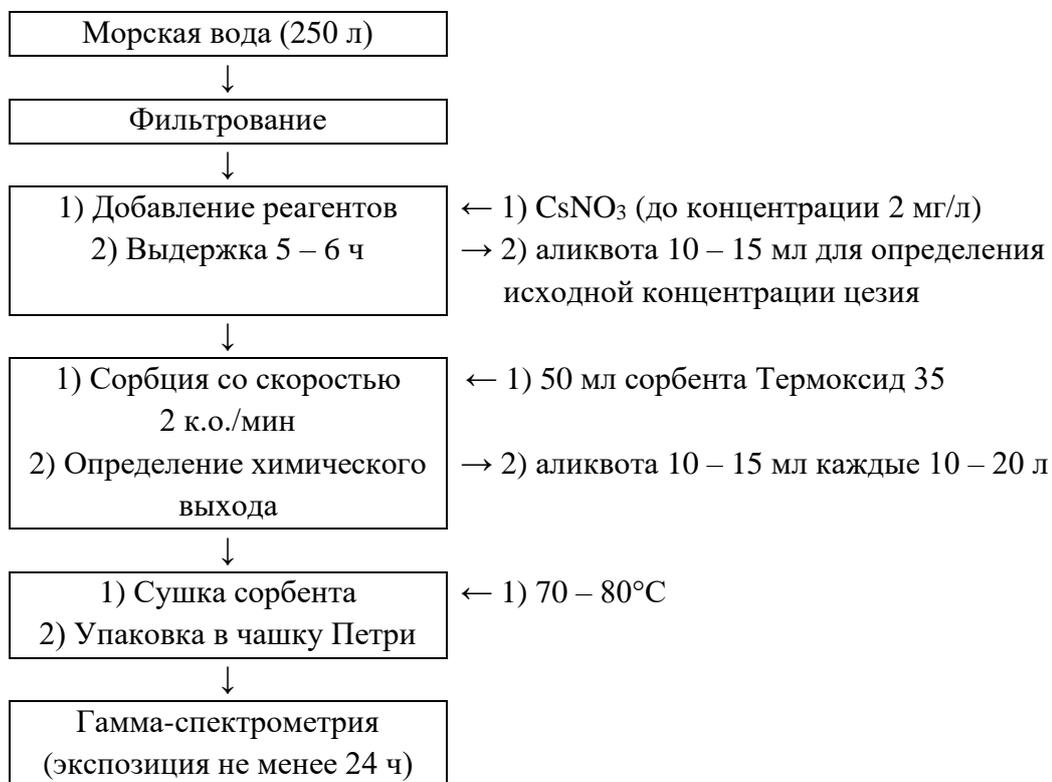


Рисунок 6.2 – Разработанная методика извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды

Дальнейшие исследования по концентрированию  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды выполнялись по разработанной методике.

### 6.1.2 Масштабирование и оптимизация извлечения природных и космогенных радионуклидов из морской воды различными сорбентами

В ходе экспедиционных исследований была проведена оценка возможности и эффективности извлечения природных и космогенных радионуклидов из морской воды сорбентами различных типов.

Результаты изучения влияния скорости пропускания морской воды на эффективность извлечения природных радионуклидов различными сорбентами представлены на рисунке 6.3.

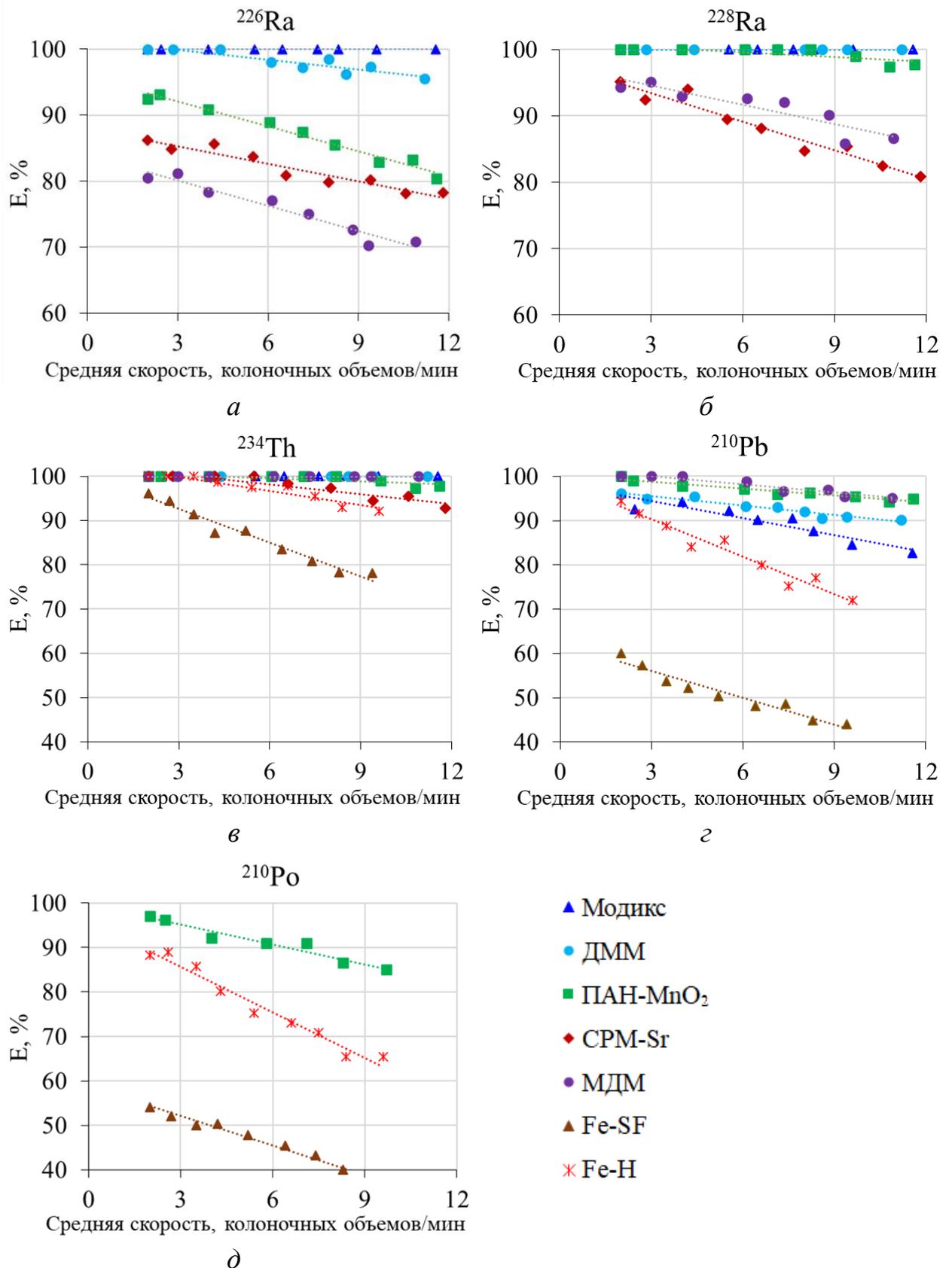


Рисунок 6.3 – Зависимость эффективности извлечения (E, %) природных радионуклидов (а –  $^{226}\text{Ra}$ ; б –  $^{228}\text{Ra}$ ; в –  $^{234}\text{Th}$ ; г –  $^{210}\text{Pb}$ ; д –  $^{210}\text{Po}$ ) от скорости пропускания морской воды (двухколоночный метод, две колонки с сорбентами по 50 мл, объем морской воды – 250 л)

Наглядно видно, что изотопы  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  эффективно извлекаются сорбентами на основе диоксида марганца (Модикс, ДММ, ПАН- $\text{MnO}_2$ ) при скорости пропускания морской воды 2 – 6 к.о./мин. Для извлечения  $^{234}\text{Th}$  эффективными являются практически все изученные сорбенты, а именно сорбенты на основе диоксида марганца (Модикс, МДМ, ДММ, ПАН- $\text{MnO}_2$ ) и гидроксида железа(III) (Fe-Н), а также сорбент СРМ-Sr, во всем изученном диапазоне скоростей пропускания морской воды [240, 300, 301].

$^{210}\text{Pb}$  наиболее эффективно извлекается сорбентами Модикс, МДМ, ДММ, ПАН- $\text{MnO}_2$  и Fe-Н при скорости пропускания морской воды 2 – 4 к.о./мин [302].

Однако для оценки параметров седиментации взвешенного вещества необходимо комплексное определение  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$ . Поэтому для волокнистых сорбентов была исследована эффективность извлечения  $^{210}\text{Po}$ , благодаря возможности его смывки с данных сорбентов согласно [54, 172] и определению  $\alpha$ -спектрометрически после радиохимической подготовки по методике [242]. Наглядно видно, что для комплексного определения  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  наилучшим образом подходят синтезированные нами сорбенты ПАН- $\text{MnO}_2$  и Fe-Н.

Результаты изучения влияния скорости пропускания морской воды на эффективность извлечения космогенных радионуклидов  $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  представлены на рисунке 6.4. В морскую воду в качестве добавок вносили сульфат бериллия и дигидрофосфат калия для оценки выхода космогенных радионуклидов.

Установлено, что наибольшая эффективность сорбции фосфора достигается при использовании сорбента Fe-Н при скорости пропускания морской воды 2 – 4 к.о./мин.

Оптимальной скоростью пропускания морской воды для извлечения  $^7\text{Be}$  является 2 – 3 к.о./мин. Наилучшую эффективность сорбции  $^7\text{Be}$  из морской воды показывают сорбенты Модикс, МДМ и Fe-Н.

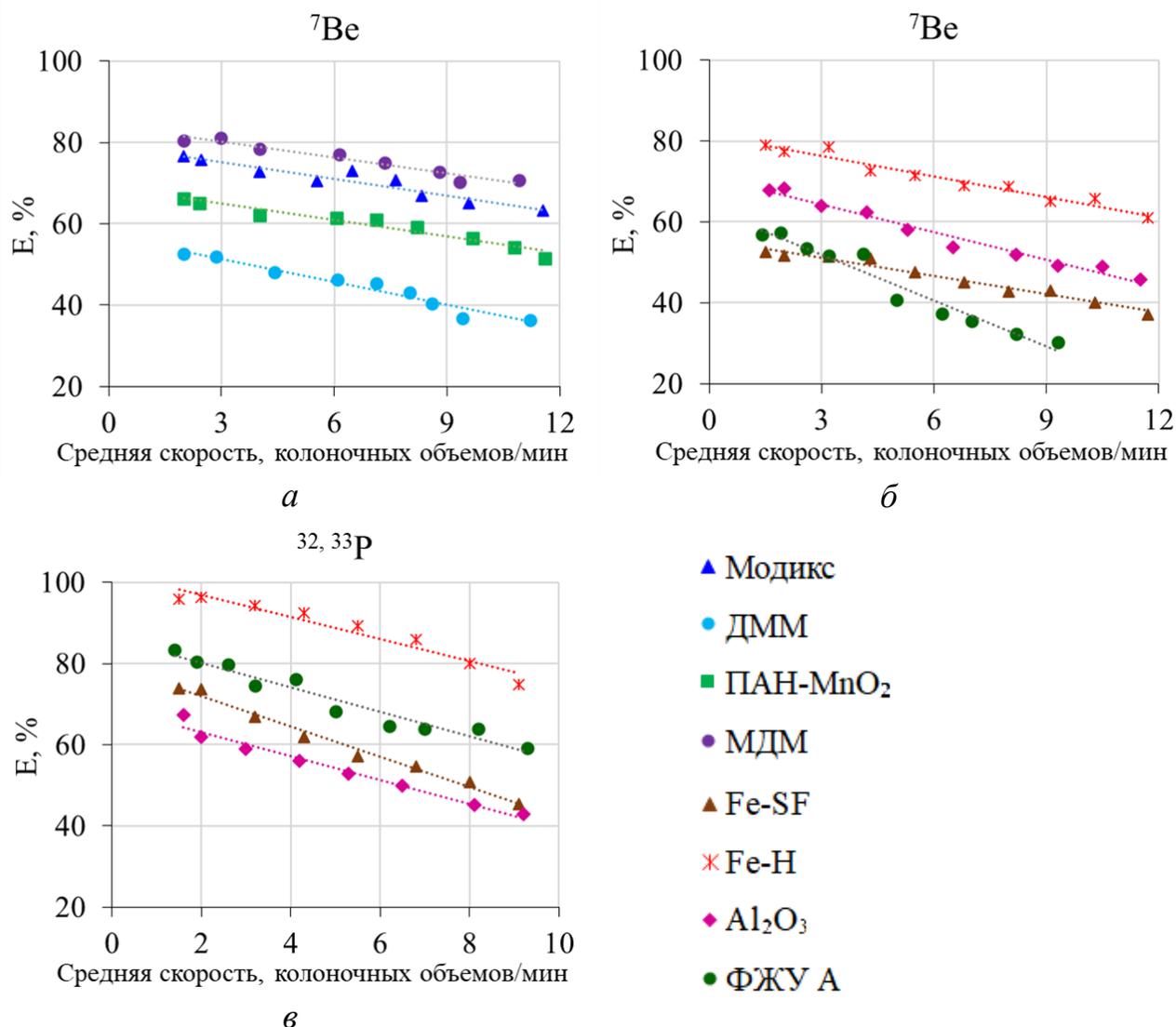


Рисунок 6.4 – Зависимость эффективности извлечения ( $E$ , %) космогенных радионуклидов ( $a$ ,  $б$  –  ${}^7\text{Be}$ ;  $в$  –  ${}^{32,33}\text{P}$ ) от скорости пропускания морской воды от скорости пропускания морской воды (одноколоночный метод, объем сорбента 50 мл, объем морской воды – 250 л)

Одновременное извлечение ряда радионуклидов сорбентами дает возможность их комплексного определения в одной пробе. Так в результате измерения пробы сорбента на гамма-спектрометре концентрации радионуклидов  ${}^7\text{Be}$ ,  ${}^{210}\text{Pb}$ ,  ${}^{226}\text{Ra}$  и  ${}^{228}\text{Ra}$ ,  ${}^{234}\text{Th}$  определяются по разным пикам.

Однако необходимо отметить, что эффективно и достоверно разделить пики бериллия и радия в образцах сорбентов на диоксиде марганца возможно только на гамма-спектрометрическом оборудовании с детектором из особо чистого германия, что для ряда лабораторий бывает затруднительно [267]. Для

сорбентов на основе гидроксида железа(III) отсутствуют проблемы по разделению пиков бериллия и радия, т.к. радий данными сорбентами не извлекается, что позволяет использовать для эффективного анализа  $^7\text{Be}$  даже сцинтилляционные гамма-спектрометры.

По полученным результатам разработаны методики извлечения природных и космогенных радионуклидов из морской воды с использованием синтезированных нами сорбентов на основе ПАН-волокна. Выбор данных сорбентов объясняется практическим отсутствием для них гидродинамического сопротивления, что позволяет пропускать морскую воду с большой скоростью, а также простотой работы с ними в экспедиционных условиях [272, 281]. Основные параметры разработанных методик представлены в таблице 6.2.

Методика извлечения  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$  из морской воды (рисунок 6.5) [240]:

1. Отбирают 200 – 250 л морской воды в емкость на борту судна, одновременно фильтруя морскую воду через полипропиленовый фильтр с диаметром пор 0,5 мкм.

2. В две колонки загружают по 50 мл сорбента ПАН- $\text{MnO}_2$ .

4. Через колонки с сорбентами пропускают 200 – 250 л морской воды со скоростью 2 – 6 к.о./мин.

5. После сорбции сорбент высушивают в сушильном шкафу при температуре 70 – 80°C.

6. При использовании гранулированных сорбентов после сушки сорбент помещают в чашки Петри и запаивают. При использовании волокнистого сорбента ПАН- $\text{MnO}_2$  сорбент после сушки озоляют в муфельной печи при 700°C в течение 8 часов, золу помещают в чашки Петри и запаивают.

7. Измерение активности  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$  проводят через 3 недели после запайки (для достижения равновесия  $^{226}\text{Ra}$  с  $^{214}\text{Pb}$ ) на полупроводниковом гамма-спектрометре с экспозицией не менее 12 ч для достижения погрешности измерения не более 10 %.

8. Эффективность сорбции  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$  рассчитывают по формуле (1.2) для двух адсорберов.

Таблица 6.2 – Параметры разработанных методик извлечения природных и космогенных радионуклидов из морской воды

Извлекаемые радионуклиды	Природные					Космогенные		
	<sup>226</sup> Ra	<sup>228</sup> Ra	<sup>234</sup> Th	<sup>210</sup> Pb	<sup>210</sup> Po	<sup>7</sup> Be	<sup>32</sup> P	<sup>33</sup> P
Период полураспада	1600 лет	5,75 лет	24,1 сут	22,2 года	138,4 сут	53,3 сут	14,3 сут	25,3 сут
Активность в Черном море, Бк/м <sup>3</sup>	0,3 – 2		8 – 22	0,5 – 3	0,2 – 1,5	1 – 12	0,02 – 0,1	
Схема сорбционного концен- трирования	двухколоночная		двухколо- ночная	двухколоночная		одноколоночная или двухколоночная	одноколо- ночная	
Необходимый объем морской воды, л	200 – 250		250 – 1000	200 – 250		250 – 1000	1000 – 3000	
Скорость пропускания морской воды, колоночных объемов/мин	2 – 6		4 – 8	2 – 4		2 – 3	1 – 4	
Выбранный сорбент	ПАН-MnO <sub>2</sub>		Fe-H	Fe-H		Fe-H	Fe-H	
Объем сорбента (в одной колонке), мл	50		50 – 200	50		50 – 200	200 – 500	

Также необходимо отметить, что возможно определение активности  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$  альфа-бета радиометрическим методом, путем смывки диоксида марганца совместно с сорбированными радионуклидами и дальнейшей радиохимической подготовкой по методике [239].

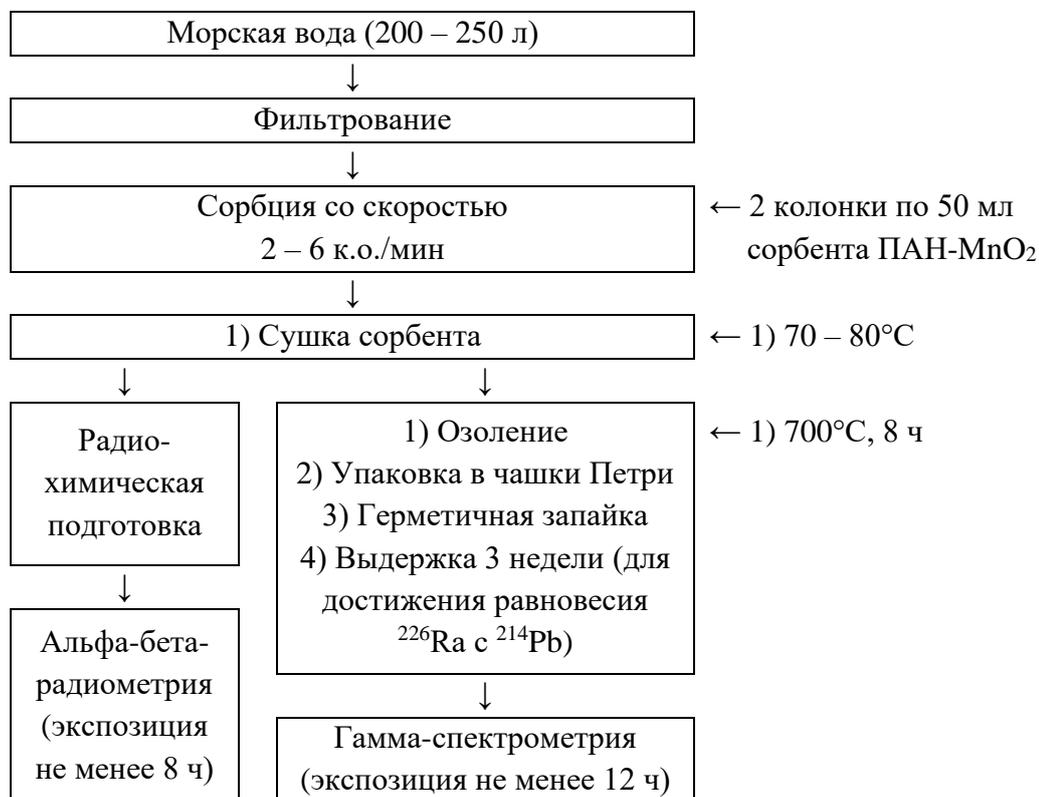


Рисунок 6.5 – Разработанная методика извлечения  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$  из морской воды

Методика извлечения  $^{234}\text{Th}$  из морской воды (рисунок 6.6):

1. Отбирают 250 – 1000 л морской воды в емкость на борту судна, одновременно фильтруя морскую воду через полипропиленовый фильтр с диаметром пор 0,5 мкм. Объем пробы зависит от величины временного интервала между концентрированием и измерением проб, т.к. период полураспада  $^{234}\text{Th}$  составляет всего 24,1 дня [67] (при участии в длительной экспедиции временной интервал между концентрированием и измерением проб может составить более месяца и тогда необходимы пробы большего объема).

2. В две колонки загружают по 50 – 200 мл сорбента (в зависимости от объема морской воды) Fe-H.

4. Через колонки с сорбентами пропускают 250 – 1000 л морской воды со скоростью 4 – 8 к.о./мин.

5. После сорбции сорбент высушивают в сушильном шкафу при температуре 70 – 80°C.

6. При использовании гранулированных сорбентов после сушки сорбент помещают в чашки Петри и запаивают. При использовании волокнистых сорбентов ПАН-MnO<sub>2</sub>, Fe-SF, Fe-H сорбент после сушки озоляют в муфельной печи при 700°C в течение 8 часов, золу помещают в чашки Петри и запаивают.

7. Измерение активности <sup>234</sup>Th проводят на полупроводниковом гамма-спектрометре с экспозицией не менее 24 ч для достижения погрешности измерения не более 10 %.

8. Эффективность сорбции <sup>234</sup>Th рассчитывают по формуле (1.2) для двух адсорберов.

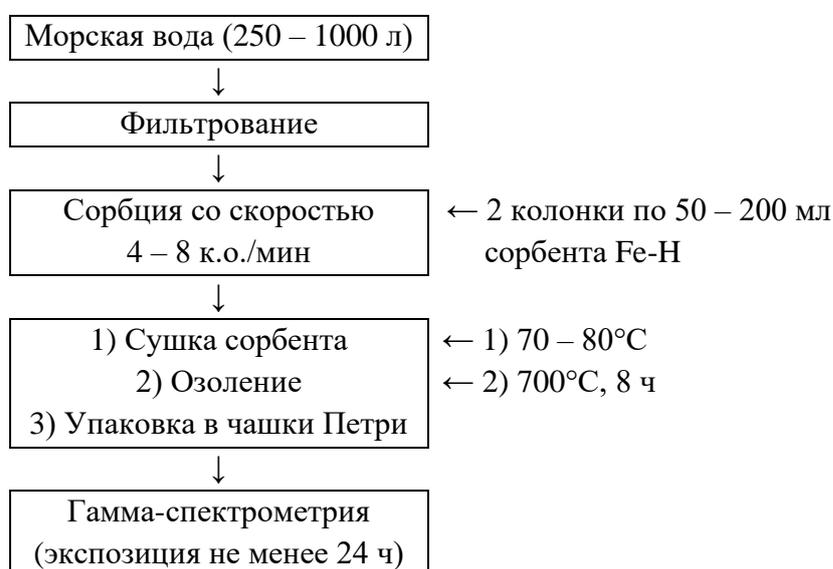


Рисунок 6.6 – Разработанная методика извлечения <sup>234</sup>Th из морской воды

Методика извлечения  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  из морской воды (рисунок 6.7):

1. Отбирают 200 – 250 л морской воды в емкость на борту судна, одновременно фильтруя морскую воду через полипропиленовый фильтр с диаметром пор 0,5 мкм.

2. В две колонки загружают по 50 мл сорбента Fe-H.

4. Через колонки с сорбентами пропускают 200 – 250 л морской воды со скоростью 2 – 4 к.о./мин.

5. После сорбции сорбент высушивают в сушильном шкафу при температуре 70 – 80°C.

6. При использовании гранулированных сорбентов после сушки сорбент помещают в чашки Петри и запаивают. При использовании волокнистых сорбентов ПАН-MnO<sub>2</sub> и Fe-H сорбент после сушки озоляют в муфельной печи при 700°C в течение 8 часов, золу помещают в чашки Петри и запаивают.

7. Измерение активности  $^{210}\text{Pb}$  проводят на полупроводниковом гамма-спектрометре с экспозицией не менее 48 ч для достижения погрешности измерения не более 10 %.

8. Эффективность сорбции  $^{210}\text{Pb}$  рассчитывают по формуле (1.2) для двух адсорберов.

Также возможно совместное определение  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$ . После сорбции смывают гидроксид железа(III) совместно с сорбированными радионуклидами согласно [172], после чего проводят радиохимическую подготовку по методике [242]. Активность  $^{210}\text{Po}$  измеряют на альфа-спектрометре, а  $^{210}\text{Pb}$  – на бета-радиометре с экспозициями не менее 8 ч.

Методика извлечения  $^7\text{Be}$  из морской воды (рисунок 6.8) двухколоночным методом:

1. Отбирают 250 – 1000 л морской воды в емкость на борту судна, одновременно фильтруя морскую воду через полипропиленовый фильтр с диаметром пор 0,5 мкм. Объем пробы зависит от величины временного интервала между концентрированием и измерением проб, т.к. период полураспада  $^7\text{Be}$  составляет всего 53,3 дня [67] (при участии в длительной экспедиции

временной интервал между концентрированием и измерением проб может составить более месяца и тогда необходимы пробы большего объема).

2. В две колонки загружают по 50 – 200 мл сорбента (в зависимости от объема морской воды) Fe-H.

4. Через колонки с сорбентами пропускают 250 – 1000 л морской воды со скоростью 2 – 3 к.о./мин.

5. После сорбции сорбент высушивают в сушильном шкафу при температуре 70 – 80°C.

6. При использовании гранулированных сорбентов после сушки сорбент помещают в чашки Петри и запаивают. При использовании волокнистого сорбента Fe-H сорбент после сушки озоляют в муфельной печи при 700°C в течение 8 часов, золу помещают в чашки Петри и запаивают.

7. Измерение активности  ${}^7\text{Be}$  проводят на полупроводниковом гамма-спектрометре с экспозицией не менее 24 ч для достижения погрешности измерения не более 10 %.

8. Эффективность сорбции  ${}^7\text{Be}$  рассчитывают по формуле (1.2) для двух адсорберов.

Методика извлечения  ${}^7\text{Be}$  из морской воды (рисунок 6.9) одноколоночным методом кроме использования одной колонки с сорбентом отличается необходимостью добавления стабильного бериллия как трассера в пробу и периодическим отбором проб для определения концентрации бериллия в пропущенном растворе с целью оценки выхода  ${}^7\text{Be}$ .

Методика извлечения  ${}^{32}\text{P}$  и  ${}^{33}\text{P}$  из морской воды (рисунок 6.10) [208, 303]:

1. Отбирают 1000 – 3000 л морской воды в емкость на борту судна, одновременно фильтруя морскую воду через полипропиленовый фильтр с диаметром пор 0,5 мкм. Большие объемы проб обусловлены низкими значениями активности  ${}^{32}\text{P}$  и  ${}^{33}\text{P}$  в морской воде 0,01 – 0,1 Бк/м<sup>3</sup> [65, 77] и малыми периодами полураспада 14,27 и 25,35 суток [67] соответственно.

2. В отобранную морскую воду добавляют навеску дигидроортофосфата калия до концентрации 0,5 мкмоль/л по фосфору для оценки эффективности

извлечения и оставляют на 5 – 6 ч для уравнивания концентрации фосфора во всем объеме емкости.

3. В колонку загружают 200 – 500 мл сорбента (в зависимости от объема морской воды) Fe-H.

4. Через колонку с сорбентом пропускают 1000 – 3000 л подготовленной морской воды со скоростью 1 – 4 к.о./мин.

5. Периодически (каждые 10 – 50 л) отбирают пробу пропущенной морской воды для оценки эффективности извлечения природному фосфору.

6. После сорбции сорбент высушивают в сушильном шкафу при температуре 70 – 80°C.

7. Определение активности  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  проводят альфа-бета спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой по методике, описанной в [256 – 258].



Рисунок 6.7 – Разработанная методика извлечения  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  из морской воды

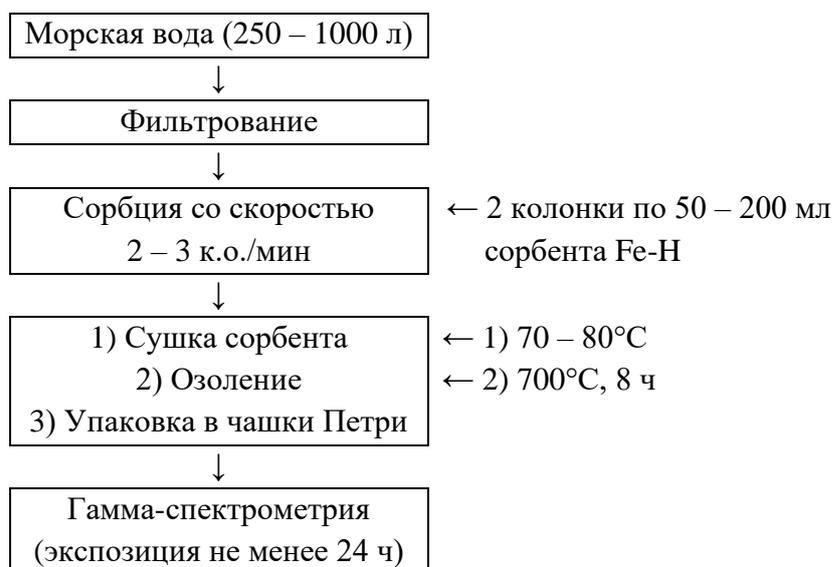


Рисунок 6.8 – Разработанная методика извлечения  $^7\text{Be}$  из морской воды  
двухколоночным методом

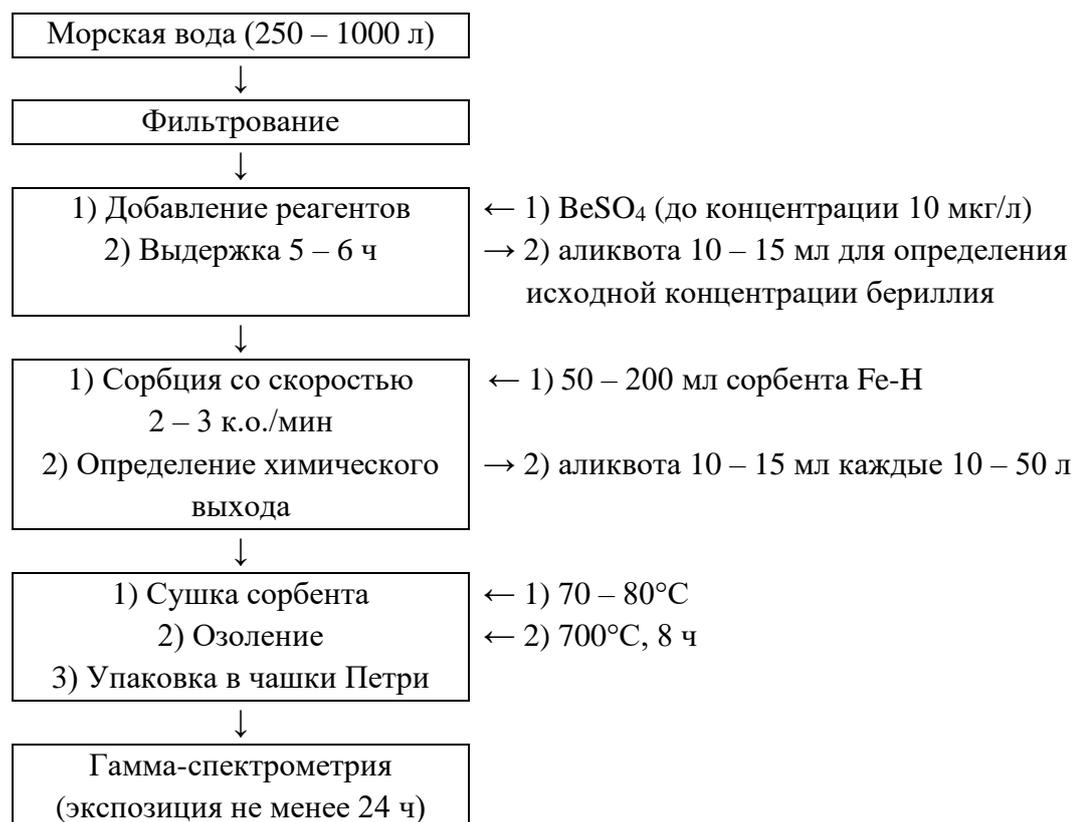


Рисунок 6.9 – Разработанная методика извлечения  $^7\text{Be}$  из морской воды  
одноколоночным методом

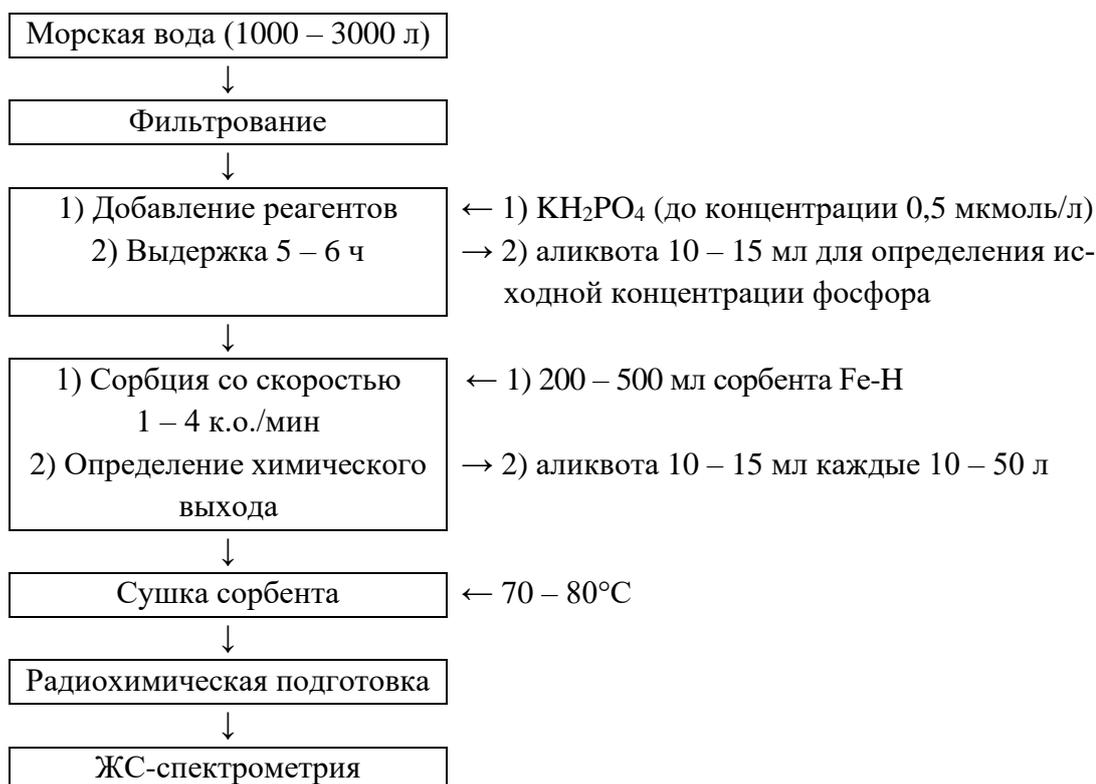


Рисунок 6.10 – Разработанная методика извлечения  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  из морской воды

Кроме того, на основе полученных данных была разработана комплексная методика [304], позволяющая извлекать широкий спектр радионуклидов из морской воды путем последовательной установки трех сорбентов (рисунок 6.11):

1) Fe-N – для извлечения и определения  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{234}\text{Th}$ , либо  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$ , либо  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  (из-за разности в пробоподготовке данные определить все радионуклиды одновременно в одном образце не представляется возможным, однако после гамма-спектрометрического определения  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{234}\text{Th}$  возможна последующая обработка счетного образца для определения  $^{210}\text{Po}$  альфа-спектрометрически;

2) ПАН- $\text{MnO}_2$  – для извлечения и определения  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$ ;

3) Термоксид 35 – для извлечения и определения  $^{137}\text{Cs}$ .

Дальнейшие исследования по концентрированию природных и космогенных радионуклидов из морской воды выполнялись по разработанным методикам.

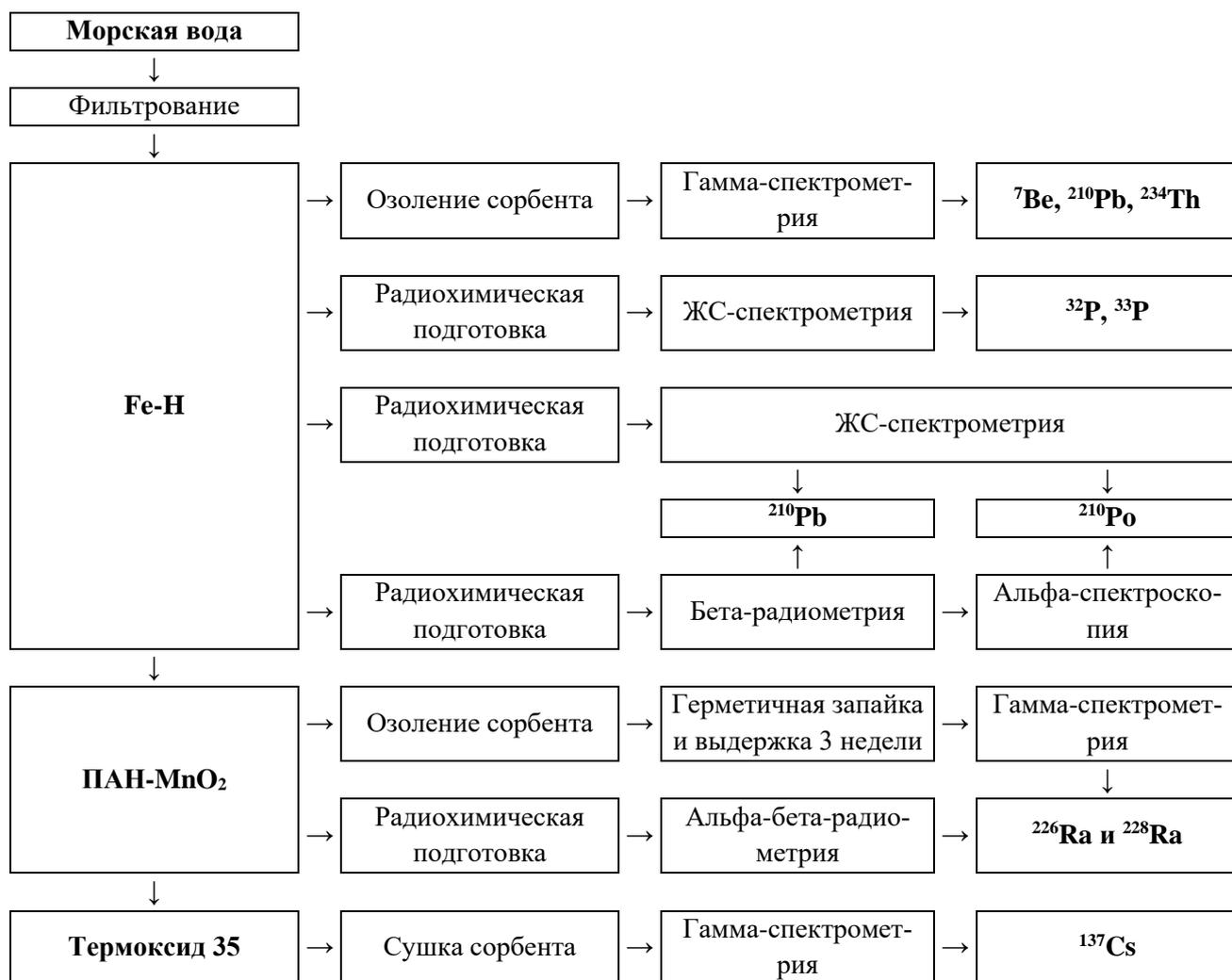


Рисунок 6.11 – Комплексная методика концентрирования и определения радионуклидов в морской воде

### 6.1.3 Извлечение $^{90}\text{Sr}$ из морской воды различными сорбентами

В ходе экспедиционных исследований проведена оценка возможности и эффективности извлечения  $^{90}\text{Sr}$  из морской воды сорбентами различных типов.

Результаты изучения влияния скорости пропускания морской воды на эффективность извлечения  $^{90}\text{Sr}$  различными сорбентами представлена на рисунке 6.12.

Наглядно видно, что изученные сорбенты показывают низкую эффективность извлечения  $^{90}\text{Sr}$  из морской воды в экспедиционных условиях, что объясняется высоким общим солесодержанием и высокой концентрации ближайшего аналога стронция – кальция и ряда других микрокомпонентов,

например изотопов радия, которые сорбируются на этих материалах лучше, чем стронций.

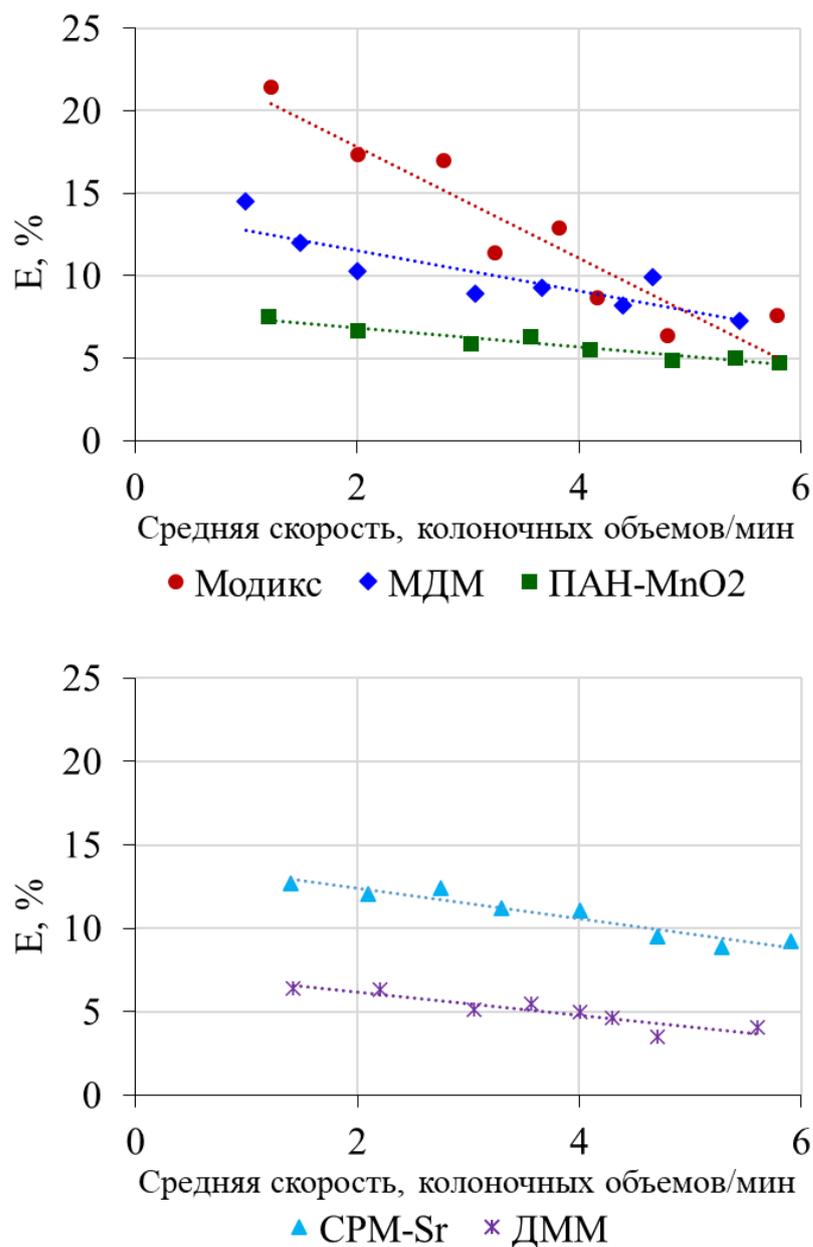


Рисунок 6.12 – Зависимость эффективности извлечения (E, %)  $^{90}\text{Sr}$  от скорости пропускания морской воды (объем сорбентов – 50 мл, объем морской воды – 250 л)

При увеличении в два раза до 100 мл объема сорбента Модикс, показавшего наилучшую эффективность извлечения стронция, последняя при

скорости пропускания 100 мл/мин (1 к.о/мин) увеличивается до 32,5 %, что также является низким показателем.

Однако необходимо отметить, что по результатам сорбции микроколичеств  $^{90}\text{Sr}$  из морской воды в статических условиях (таблица 4.3), сорбенты СРМ-Sr, Модикс и МДМ могут быть использованы для извлечения  $^{90}\text{Sr}$  из радиоактивных отходов, содержащих морскую воду, в статических условиях [272 – 274].

## 6.2 Распределение $^{137}\text{Cs}$ в поверхностном слое Черного моря

Для анализа современного радиоэкологического состояния Черного моря, а также его загрязнения  $^{137}\text{Cs}$  после Чернобыльской аварии, необходим постоянный мониторинг  $^{137}\text{Cs}$  в морской акватории.

Результаты исследования распределения  $^{137}\text{Cs}$  в поверхностном слое Черного и Азовского морей, полученные в ходе 113 (4 – 29 июня 2020 г.) и 116 (22 апреля 2021 г. – 17 мая 2021 г.) рейсов ЦКП «НИС «Профессор Водяницкий», приведены в таблице 6.3 и на рисунке 6.13 [237, 305].

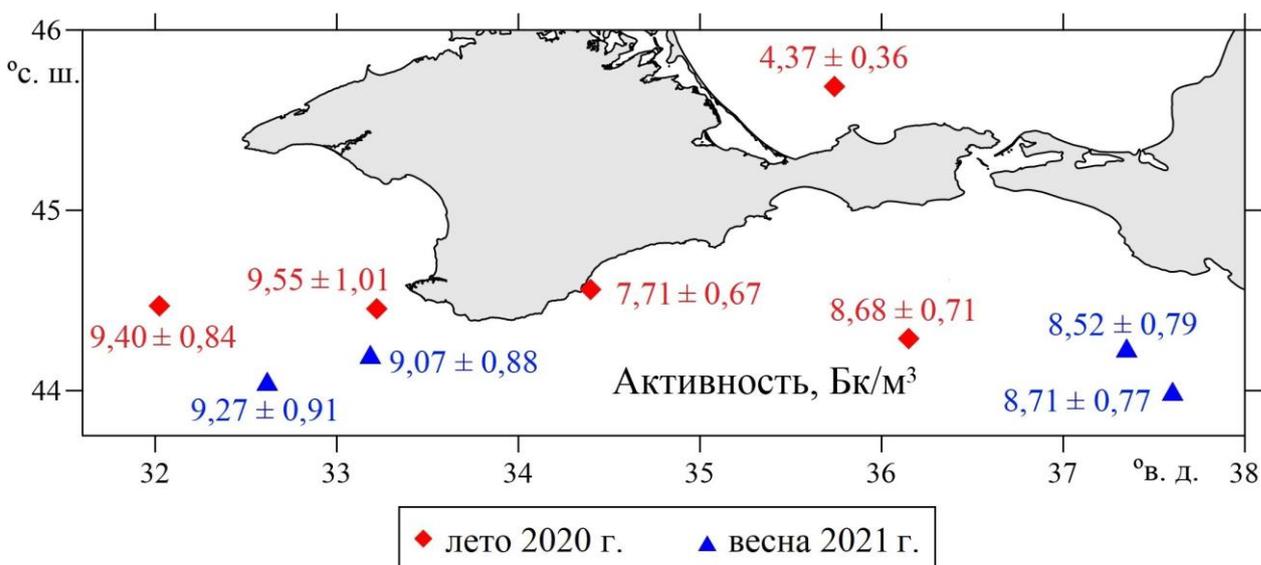


Рисунок 6.13 – Значения удельной активности  $^{137}\text{Cs}$  в поверхностном слое Черного и Азовского морей, полученные летом 2020 г. и весной 2021 г.

Таблица 6.3 – Параметры проб и станций при исследовании распределения  $^{137}\text{Cs}$ , полученные летом 2020 г. и весной 2021 г.

Время отбора проб	Номер станции	Координаты точки отбора		Соленость, г/л	$A_{\text{уд}} \text{ } ^{137}\text{Cs}$ , Бк/м <sup>3</sup>
		С.Ш.	В.Д.		
Лето 2020	1	44.45497	33.22142	18,44	9,55 ± 1,01
	2	44.47147	32.02333	17,05	9,40 ± 0,84
	3	44.56183	34.39767	18,38	7,71 ± 0,67
	4	44.28767	36.14938	18,31	8,68 ± 0,71
	5	45.68728	35.73947	14,77	4,37 ± 0,36
Весна 2021	1	44.20027	33.18336	18,45	9,07 ± 0,88
	2	44.05022	32.61691	18,63	9,27 ± 0,91
	3	44.23636	37.34957	18,34	8,52 ± 0,79
	4	43.99646	37.60139	18,19	8,71 ± 0,77

Повышенные величины объемной активности  $^{137}\text{Cs}$  наблюдались в западной части исследуемого района, пониженные – в восточной. Такая пространственная изменчивость может быть связана с различием в удаленности от источника поступления – р. Днепр [30].

Необходимо отметить, что определение активности  $^{137}\text{Cs}$  в Черном море проводилось многими научными группами с момента аварии на Чернобыльской АЭС. Однако проведенные исследования отличаются точностью [31, 39, 110, 306], детальное исследование распределения  $^{137}\text{Cs}$  с отбором большого количества проб не проводилось. В ряде исследований использовались малоэффективные сорбенты [31, 110].

Поэтому весной 2022 г. в ходе 121 рейса ЦКП «НИС «Профессор Водяницкий» (19 апреля – 14 мая 2022 г.) было отобрано и обработано 28 проб морской воды на 28 станциях. Схема расположения станций представлена на рисунке 6.14.

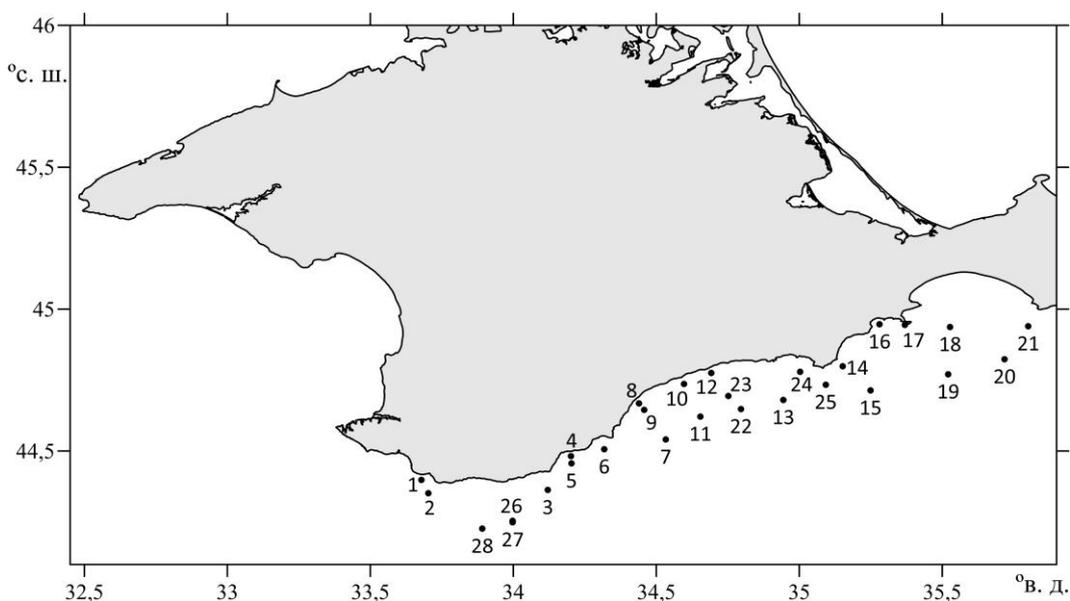


Рисунок 6.14 – Расположение станций отбора проб при исследовании распределения  $^{137}\text{Cs}$  весной 2022 г.

Полученные результаты приведены в таблице 6.4. Подробное распределение  $^{137}\text{Cs}$  в поверхностном слое Черного моря вдоль Южного берега Крыма показано на рисунке 6.15.

Таблица 6.4 – Параметры проб и станций при исследовании распределения  $^{137}\text{Cs}$  весной 2022 г.

№ станции	Координаты точки отбора		Соленость, г/л	$A_{y\delta}^{137}\text{Cs}$ , Бк/м <sup>3</sup>
	С.Ш.	В.Д.		
1	2	3	4	5
1	44,39808	33,67864	18,58	8,73 ± 0,89
2	44,35120	33,70265	18,52	8,73 ± 0,88
3	44,36246	34,12065	18,52	9,75 ± 0,79
4	44,48178	34,20170	18,59	10,0 ± 0,98
5	44,45617	34,20333	18,57	9,50 ± 0,95
6	44,50590	34,31795	18,58	9,62 ± 1,27
7	44,54041	34,53309	18,53	9,04 ± 1,07
8	44,66783	34,43950	18,54	8,41 ± 0,79

1	2	3	4	5
9	44,64467	34,45784	18,54	9,06 ± 0,94
10	44,73593	34,59710	18,53	8,57 ± 0,83
11	44,62115	34,65419	18,55	9,13 ± 0,75
12	44,77496	34,69233	18,53	7,60 ± 0,86
13	44,67979	34,94443	18,55	9,12 ± 0,96
14	44,79867	35,15200	18,62	8,85 ± 0,75
15	44,71315	35,24935	18,50	7,33 ± 0,68
16	44,94662	35,28064	18,60	8,62 ± 0,81
17	44,94445	35,36925	18,62	9,21 ± 1,01
18	44,93706	35,52754	18,10	9,03 ± 0,75
19	44,77019	35,52102	18,45	9,03 ± 0,92
20	44,82319	35,71791	18,38	8,62 ± 0,83
21	44,93957	35,80088	18,35	9,66 ± 0,90
22	44,64783	34,79639	18,44	9,09 ± 0,80
23	44,69392	34,75217	18,47	10,4 ± 0,91
24	44,77917	35,00317	18,31	9,69 ± 0,84
25	44,73351	35,09265	18,39	9,09 ± 0,85
26	44,25389	33,99746	18,43	9,07 ± 0,76
27	44,24846	33,99762	18,34	9,07 ± 0,82
28	44,22626	33,89136	18,45	8,28 ± 0,78

Величина активности  $^{137}\text{Cs}$  изменялась по пространству в интервале 7,33 – 10,4 Бк/м<sup>3</sup> и составляла в среднем  $9,01 \pm 0,87$  Бк/м<sup>3</sup> [237].

Согласно литературным данным, активность  $^{137}\text{Cs}$  в Черном море составляла  $20,0 \pm 1,1$  Бк/м<sup>3</sup> в 2007 году [306],  $17,1 \pm 0,9$  Бк/м<sup>3</sup> в 2013 году [110],  $14,4 \pm 1,3$  Бк/м<sup>3</sup> в 2015 году [31]. Полученные нами данные согласуются с литературными [31, 110, 306] с учетом периода полууменьшения активности  $^{137}\text{Cs}$ , который согласно [30] составляет 8,6 лет за период 1987 – 2011 гг.

Снижение активности  $^{137}\text{Cs}$  в поверхностном слое вод Черного моря связано с его радиоактивным распадом и проникновением в нижерасположенные слои [30].

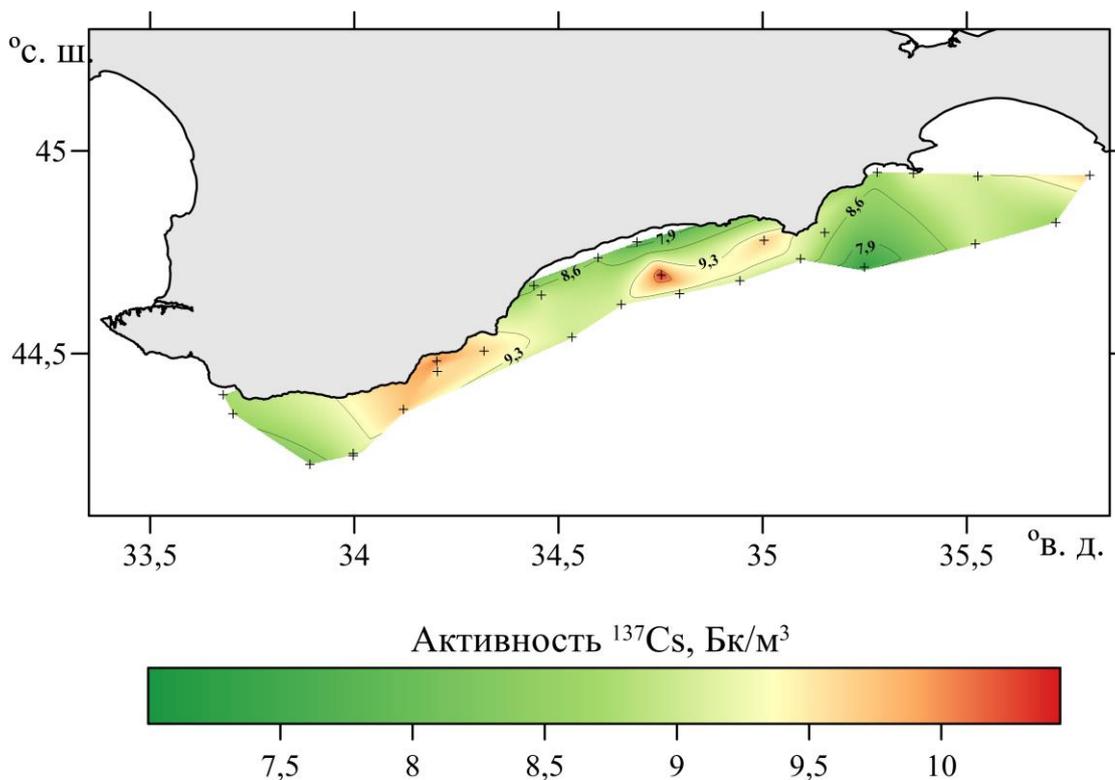


Рисунок 6.15 – Распределение  $^{137}\text{Cs}$  в поверхностном слое Черного моря, полученное весной 2022 г.

К сожалению, весной 2022 года, в связи с ограничением выхода в эти территории, к изучению была доступна ограниченная площадь Черного моря вдоль южного берега Крыма, не проводился отбор и измерения проб западной части Черного моря, где обычно наблюдаются повышенные значения активности  $^{137}\text{Cs}$  вследствие близости источника поступления последнего – р. Днепр [30].

Согласно Нормам радиационной безопасности-99/2009 [307], допустимые концентрации (уровни вмешательства)  $^{137}\text{Cs}$  в морской воде составляют 11 Бк/л. Таким образом, повышение активности  $^{137}\text{Cs}$  в изученном районе не были установлены. Однако постоянный мониторинг техногенных радионуклидов является актуальной и важной задачей.

### 6.3 Распределение $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ и $^{234}\text{Th}$ и в акватории Гераклеийского полуострова

Данные о концентрации  $^{228}\text{Ra}$  в Черном море практически отсутствуют. Данные, представленные в работе [51] для юго-западной части моря, получены интерполяцией от единственной станции в Мраморном море. Также можно отметить единичное измерение  $^{228}\text{Ra}$  в 60-х годах прошлого века [308].

Напротив, распределение  $^{226}\text{Ra}$  в глубоководных районах Черного моря изучалось достаточно широко. Однако представленные в литературе данные неоднозначны. Полученные в 60-х [308, 309] и 90-х [310 – 312] годах значения концентрации  $^{226}\text{Ra}$  в поверхностном слое отличаются в 3 раза (3,08 – 4,10 Бк/м<sup>3</sup> и 0,83 – 1,47 Бк/м<sup>3</sup> соответственно). Авторы работ [310 – 312] связывают это с увеличением первичной продукции вследствие промышленного и сельскохозяйственного стока, а также уменьшением количества речных наносов из-за зарегулирования рек. Однако нам кажется, что методы, используемые в 60-х годах содержали методические ошибки [240]. В статье [309] указывается, что концентрация  $^{226}\text{Ra}$  на поверхности и на 2000 м была одинакова. Но современные работы [311] показали, что концентрация  $^{226}\text{Ra}$  на поверхности Черного моря и на глубине отличается в 2 – 3 раза. Также концентрация  $^{226}\text{Ra}$  в речной воде отличается примерно в 3 раза в ранних и современных работах [240]. Поэтому различие данных заключается не в протекании природных процессов, а развитии методов концентрирования и измерения радионуклидов. В тоже время авторы работ [310 – 312] отмечают межгодовую изменчивость концентрации  $^{226}\text{Ra}$  в поверхностном слое вод Черного моря. Этот факт заслуживает внимание, поскольку определение концентрации проводилось одним методом, а количество выполненных станций является достаточно репрезентативным [240].

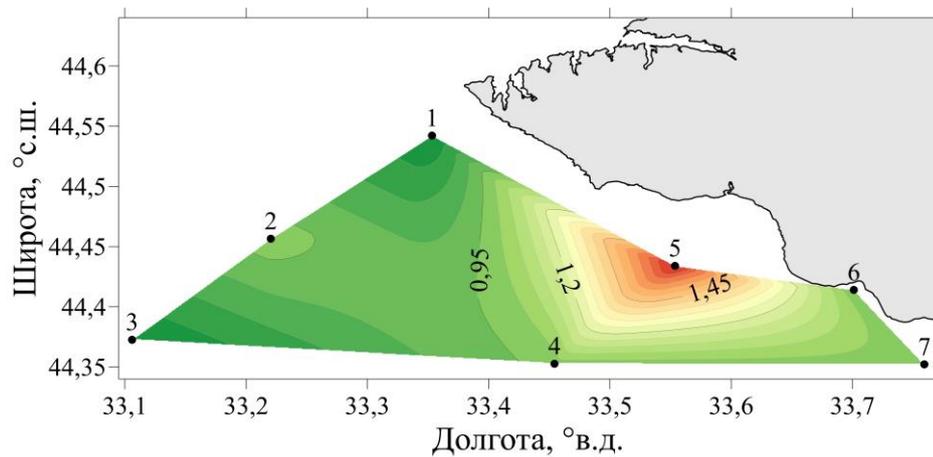
Необходимо отметить, что согласно литературным данным [313, 314] концентрация  $^{226}\text{Ra}$  увеличивается с глубиной, а  $^{228}\text{Ra}$  уменьшается, это связано с различными периодами полураспада данных изотопов и их

соотношением в источниках поступления. Поэтому их отношение и его пространственное изменение является важной характеристикой для оценки поступления подземных вод [241]. Кроме того, важную роль в вертикальном переносе изотопов радия играют коллоиды, содержащие марганец и железо, на которых адсорбируются изотопы радия, а также протекание окислительно-восстановительных процессов в субкислородной зоне. Таким образом, факторы, обуславливающие внутри- и межгодовую изменчивость концентрации  $^{226}\text{Ra}$  в Черном море изучены недостаточно, практически нет данных о концентрации  $^{228}\text{Ra}$  в Черном море, не изучен вклад различных источников поступления изотопов радия в Черное море.

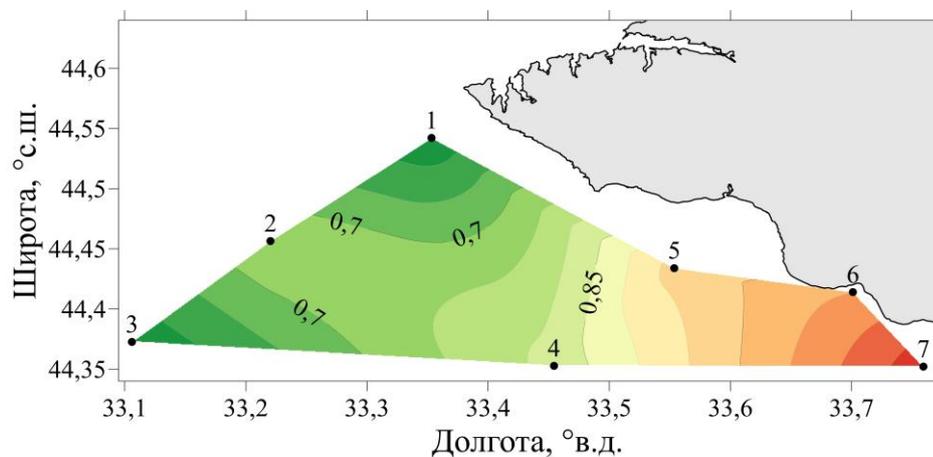
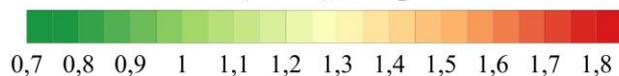
Работы по изучению потоков  $^{234}\text{Th}$  в Черном море последний раз проводились более 20 лет назад [49]. Количество измерений в данной работе невелико, отбирались четыре поверхностных пробы на протяжении нескольких сезонов. Также следует упомянуть работу, в которой проводилось изучение зависимости между соленостью морской воды и концентрацией урана и нарушение равновесия между  $^{238}\text{U}$  и  $^{234}\text{Th}$  [315]. В данном исследовании проводилось глубоководное профилирование на двух станциях. Вместе с тем радиотрассерный метод, основанный на нарушении равновесия в морской воде между  $^{238}\text{U}$  и  $^{234}\text{Th}$ , является важнейшим инструментом для оценки седиментации и потоков взвешенного углерода.

Весной 2019 г. в ходе 106 рейса ЦКП «НИС «Профессор Водяницкий» (18 апреля – 13 мая 2019 г.) нами проведена оценка распределение  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{234}\text{Th}$  (таблица 6.5, рисунок 6.16) в поверхностном слое акватории Гераклеяского полуострова с использованием сорбента ПАН- $\text{MnO}_2$  [316 – 318].

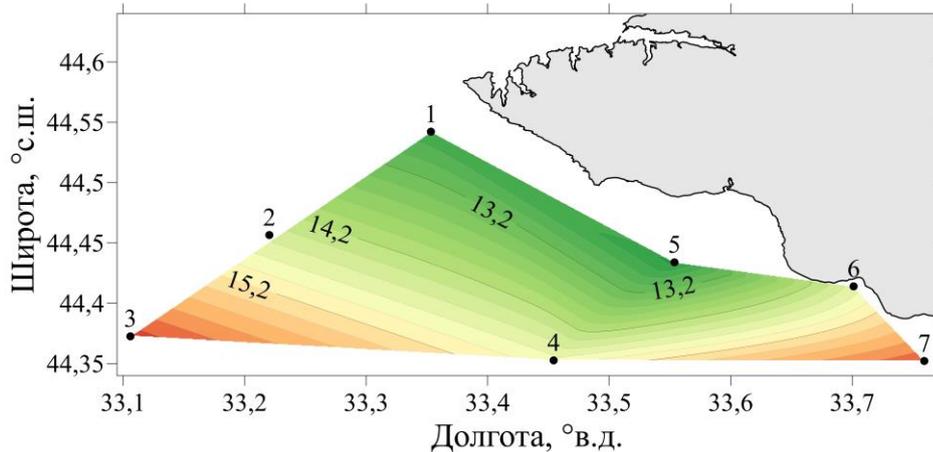
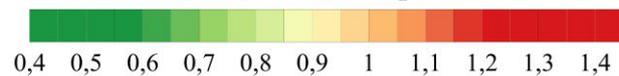
Наиболее высокие значения  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  наблюдаются в прибрежных районах: выходе из Балаклавской бухты и обусловлены выбросом канализационных вод Балаклавы в открытое море (более 3 млн.  $\text{м}^3/\text{год}$ ) [319], а также в районе м. Айя и обусловлены наличием в этом районе известных источников субмаринной разгрузки подземных вод [235].



Активность  $^{226}\text{Ra}$  (Бк/м<sup>3</sup>) в апреле – мае 2019 г.



Активность  $^{228}\text{Ra}$  (Бк/м<sup>3</sup>) в апреле – мае 2019 г.



Активность  $^{234}\text{Th}$  (Бк/м<sup>3</sup>) в апреле – мае 2019 г.

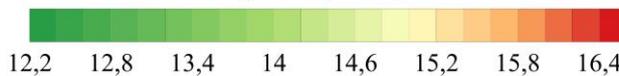


Рисунок 6.16 – Распределение  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{234}\text{Th}$  в районе Гераклеийского полуострова, полученное весной 2019 г.

Таблица 6.5 – Параметры проб и станций при исследовании распределения  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{234}\text{Th}$  весной 2019 г.

№ станции	Координаты точки отбора		Соленость, г/л	$A_{\text{уд}}^{234}\text{Th}$ , Бк/м <sup>3</sup>	$A_{\text{уд}}^{226}\text{Ra}$ , Бк/м <sup>3</sup>	$A_{\text{уд}}^{228}\text{Ra}$ , Бк/м <sup>3</sup>
	С.Ш.	В.Д.				
1	44,54217	33,35333	18,29	12,6 ± 1,3	0,75 ± 0,08	0,56 ± 0,06
2	44,45650	33,22033	18,36	–	0,98 ± 0,10	0,75 ± 0,08
3	44,37267	33,10600	18,43	16,3 ± 1,6	0,75 ± 0,08	0,56 ± 0,06
4	44,35267	33,45433	18,25	14,9 ± 1,5	0,97 ± 0,10	0,82 ± 0,08
5	44,43400	33,55367	18,21	12,3 ± 1,2	1,78 ± 0,18	0,97 ± 0,10
6	44,41400	33,70117	18,17	14,7 ± 1,5	0,94 ± 0,09	1,05 ± 0,11
7	44,35217	33,75934	18,10	16,2 ± 1,6	0,98 ± 0,10	1,18 ± 0,12

Согласно данным статей [49, 315] концентрация  $^{238}\text{U}$  в морской воде составляет 24 – 25 Бк/м<sup>3</sup> для различных районов Черного моря. В ряде работ были предложены зависимости концентрации  $^{238}\text{U}$  от солености.  $^{234}\text{Th}$  находится в радиоактивном равновесии с  $^{238}\text{U}$ , однако адсорбируется на взвешенном веществе, что уменьшает его концентрацию в морской воде. Полученные нами результаты распределения  $^{234}\text{Th}$  коррелируют с данными по распределению взвешенного вещества [215, 320]. Наглядно видно, что с удалением от берега и жилых прибрежных районов активность тория увеличивается в связи с уменьшением количества взвешенного вещества.

#### 6.4 Изучение субмаринной разгрузки подземных вод с помощью изотопов $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$

Изучение субмаринной разгрузки подземных вод (СРПВ) является одним из актуальных вопросов, ей посвящен ряд международных проектов. В том числе Научного комитета исследования океанов SCOR – рабочая группа

112 «Интенсивность субмаринной разгрузки подземных вод и ее влияние на прибрежные океанографические процессы» [321] и МАГАТЭ [15].

СРПВ вносит значительный вклад в миграцию биогенных элементов в прибрежных районах [322 – 324]. Многочисленные субмаринные источники известны в Средиземноморском регионе [51, 325], однако в Черном море субмаринная разгрузка изучена слабо [51, 326].

В современных работах [15, 321, 327], для поиска субмаринных источников предлагается использовать методы дистанционного зондирования земли, аэросъемку, гидрологические (по данным солености) и радиохимические (радоновая съемка) методы. Для определения дебита субмаринных источников широкое распространение получили радиотрассерные методы.

Радиотрассерные методы достаточно давно используются для поиска очагов субмаринной разгрузки подземных вод [328] и рекомендованы МАГАТЭ для изучения субмаринной разгрузки подземных вод в прибрежных районах [15]. Наибольшее распространение для оценки дебита субмаринной разгрузки приобрели короткоживущие ( $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ) и долгоживущие ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ) изотопы радия терригенного происхождения.

Субмаринные воды карстового происхождения разрабатываются во многих странах для использования в качестве технической и питьевой воды [329, 330]. Разработка и каптаж субмаринных источников экономически обоснованы во многих регионах.

Поэтому нами впервые проведено исследование субмаринных источников с использованием долгоживущих изотопов радия  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$ .

Прибрежные экспедиции выполнялись нами в районе м. Айя в небольшой бухте, образованной м. Пелекетто на юго-западном побережье Крымского полуострова, 24 марта 2019 г. и 19 июля 2020 г. [331, 332]. Именно в этой области по данным ряда работ [333, 334] в «Екатерининском» гроте (карстовой полости, открытой к морю с одной стороны, под скальным обрывом у м. Айя) расположен основной субмаринный источник (рисунок 6.17).



Рисунок 6.17 – Карстовые полости в районе м. Пелекетто (а),  
отбор проб в карстовой полости (б).

Были выполнены гидрологические и гидрохимические измерения на 20 станциях (рисунок 6.18) в карстовой полости у м. Пелекетто и прилегающей к ней акватории, отобраны 6 проб для определения объемной активности изотопов  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  объемом 200 л [235].

Отбор проб пресной воды для определения концентрации биогенных элементов осуществлялся на роднике Айязьма-Чокрак (44,47079; 33,64395) 29 сентября 2019 г., для определения объемной активности изотопов  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  (100 л) осуществлялся на роднике Деспита (44,42201; 33,78410) по дороге на перевал Байдарские ворота 19 августа 2019 г. Данные родники выбраны с учетом данных геологических исследований [335] о формировании стока субмаринной разгрузки подземных вод у м. Айя в районе Байдарской долины (Скельский источник).

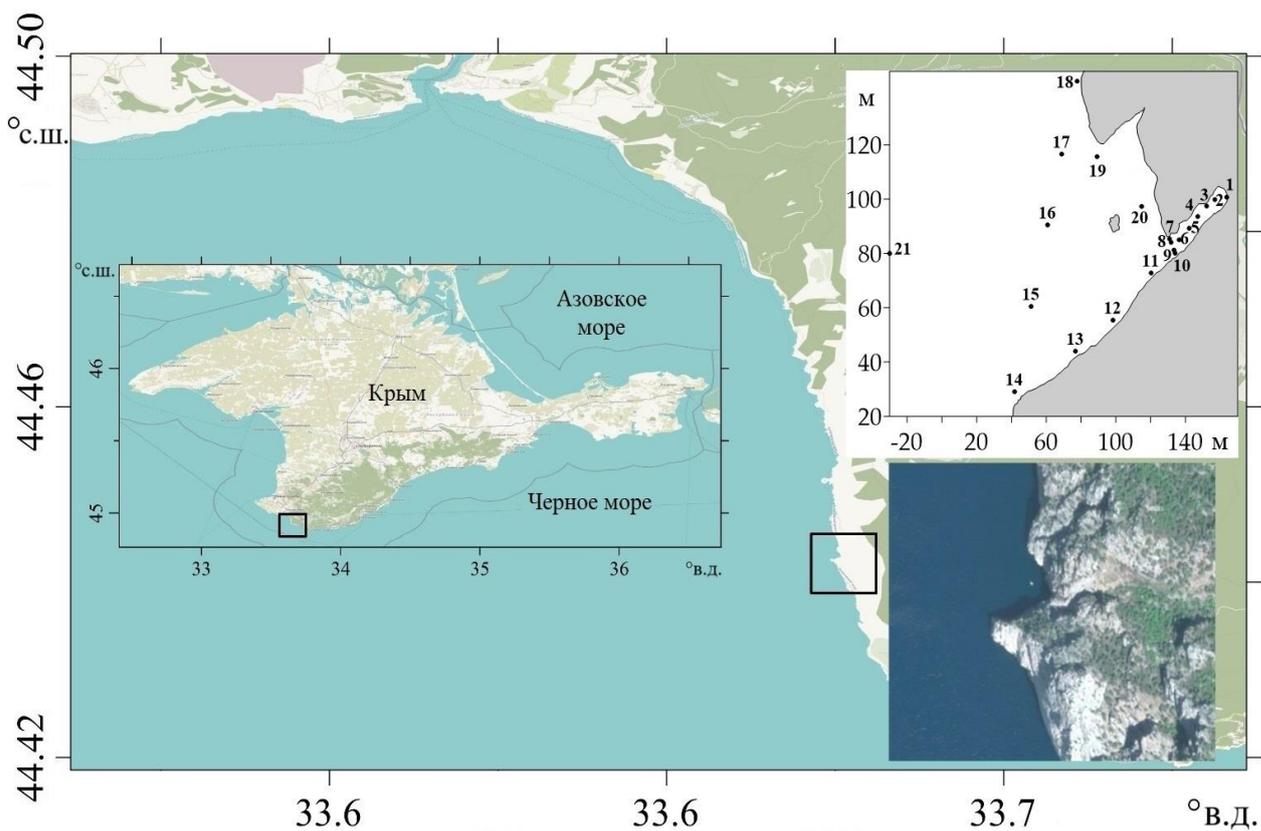


Рисунок 6.18 – Локализация и схема станций отбора проб

Полученные результаты распределения параметров в поверхностном слое у м. Айя представлены в таблице 6.6. Распределения солёности в пробах, отобранных в экспедициях, представлено на рисунке 6.19а, биогенных элементов – на рисунке 6.19 б, в, объемной активности изотопов  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  – на рисунке 6.19 г, д [325, 336 – 338]. Степень извлечения изотопов радия составляла  $90 \pm 6\%$  [215].

Выполненные измерения в поверхностном слое и вертикального распределения показали значительные градиенты солёности от 12 до 18,8‰. Также было показано, что более легкие распресненные воды распространяются узким слоем толщиной около 0,5 м (рисунке 6.19а), это было использовано при расчете потока (дебита) субмаринного источника [235, 332, 339].

Таблица 6.6 – Параметры станций и проб в поверхностном слое при исследовании субмаринной разгрузки подземных вод у мыса Айя 23 сентября 2019 г. и 19 июля 2020 г.

№ стан-ции	Координаты точки отбора		23 сентября 2019 г.						19 июля 2020 г.					
	С.Ш.	В.Д	S, ‰	DIP, мкМ	Si, мкМ	<sup>228</sup> Ra, Бк/м <sup>3</sup>	<sup>226</sup> Ra, Бк/м <sup>3</sup>	<sup>228</sup> Ra/ <sup>226</sup> Ra	S, ‰	DIP, мкМ	Si, мкМ	<sup>228</sup> Ra, Бк/м <sup>3</sup>	<sup>226</sup> Ra, Бк/м <sup>3</sup>	<sup>228</sup> Ra/ <sup>226</sup> Ra
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	44,44155	33,64293	11,99	0,23	44,1	–	–	–	14,61	0,08	27,6	1,71 ± 0,17	4,10 ± 0,41	0,42
2	44,44153	33,64289	13,39	0,23	38,6	–	–	–	14,55	0,16	30,1	–	–	–
3	44,4415	33,64285	16,50	0,14	26,4	0,96 ± 0,10	1,35 ± 0,14	0,71	14,55	0,13	32,9	1,97 ± 0,20	3,79 ± 0,38	0,52
4	44,44147	33,64279	15,54	0,16	36,4	–	–	–	13,74	0,20	36,0	–	–	–
5	44,44144	33,64274	15,12	0,17	29,1	–	–	–	13,86	0,23	33,7	–	–	–
6	44,44141	33,64269	17,42	0,15	42,8	1,14 ± 0,11	2,92 ± 0,29	0,39	14,90	0,04	29,7	2,26 ± 0,23	4,50 ± 0,45	0,50
7	44,44149	33,64266	17,34	0,14	40,1	–	–	–	17,71	0,19	34,5	–	–	–
8	44,44145	33,64267	17,30	0,14	39,8	–	–	–	13,36	0,21	37,8	–	–	–
9	44,4414	33,64272	15,01	0,20	35,6	–	–	–	13,04	0,21	16,0	–	–	–
10	44,44137	33,64273	16,02	0,12	14,7	–	–	–	17,68	0,15	33,4	–	–	–
11	44,44129	33,64257	15,51	0,12	34,8	–	–	–	18,12	0,00	5,8	–	–	–

Продолжение табл. 6.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
12	44,44114	33,64233	–	–	–	–	–	–	18,13	0,08	2,7	–	–	–
13	44,44096	33,64198	18,44	0,17	4,6	–	–	–	18,11	0,09	0,8	–	–	–
14	44,44076	33,64151	17,93	0,13	14,9	$1,10 \pm 0,11$	$3,49 \pm 0,35$	0,32	18,08	0,03	1,1	$1,27 \pm 0,13$	$1,79 \pm 0,18$	0,71
15	44,44104	33,64156	18,28	0,18	15,4	–	–	–	18,06	0,01	1,1	–	–	–
16	44,44118	33,64171	18,50	0,11	20,4	$0,84 \pm 0,08$	$1,30 \pm 0,13$	0,65	18,07	0,03	3,0	$1,24 \pm 0,12$	$2,29 \pm 0,23$	0,54
17	44,44139	33,64178	18,01	0,17	11,7	–	–	–	18,06	0,11	1,9	–	–	–
18	44,44173	33,64188	18,75	0,14	5,8	$1,29 \pm 0,13$	$2,44 \pm 0,24$	0,53	18,09	0,06	0,9	$0,89 \pm 0,09$	$2,63 \pm 0,26$	0,34
19	44,44158	33,64213	18,15	–	12,9				17,97	0,11	2,3	–	–	–
20	44,44152	33,64251	18,67	0,14	5,3	–	–	–	18,11	0,07	3,5	–	–	–
21	44,44083	33,64058	18,75	0,11	3,3	$0,80 \pm 0,08$	$1,05 \pm 0,11$	0,76	–	–	–	–	–	–

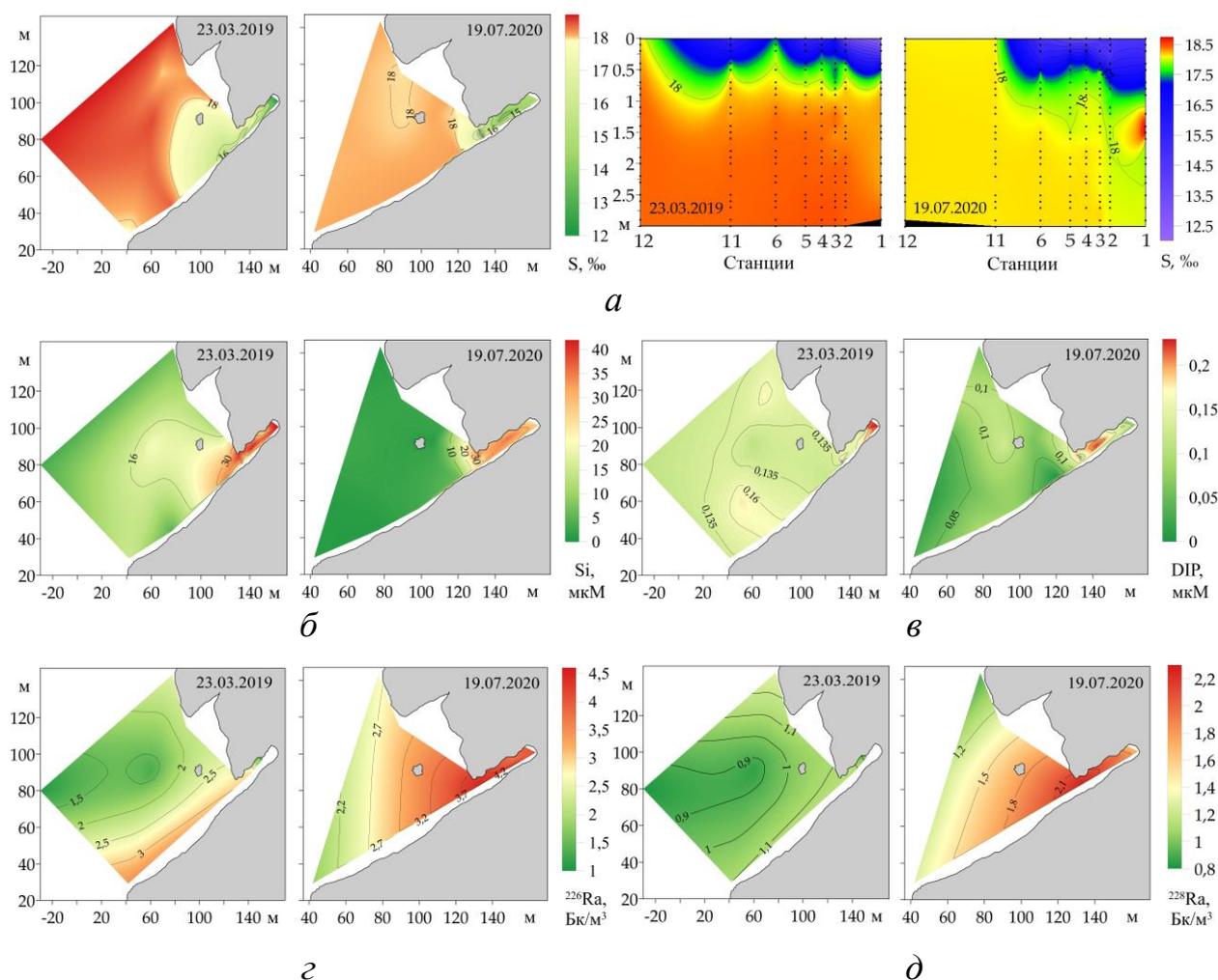


Рисунок 6.19 – Распределения в карстовой полости и прилегающих станциях:

*а* – солености в поверхностном слое и на разрезе станций 1 – 12;

*б* – кремниевой кислоты, *в* – растворенного неорганического фосфора (DIP); *г* –  $^{226}\text{Ra}$ ; *д* –  $^{228}\text{Ra}$ .

По данным активности изотопов  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{226}\text{Ra}$  по формуле (2.10) были рассчитаны значения потоков субмаринной разгрузки равные, приведенные в таблице 6.7 [235, 332, 340]. Эти результаты были получены при использовании средних значений фоновой активности изотопов  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{226}\text{Ra}$  равных  $0,83 \pm 0,25$  Бк/м<sup>3</sup> и  $1,02 \pm 0,35$  Бк/м<sup>3</sup> соответственно по данным 106-го рейса ЦКП «НИС «Профессор Водяницкий» [215], активности изотопов  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{226}\text{Ra}$  у карстовой полости на станции б, в которой расположены два выхода подземных вод – в кутовой части и у выхода, которые по данным экспедиции в весенний период 2019 г. составляли 1,15 и 2,92 Бк/м<sup>3</sup>, в летний период 2020 г. – 2,27

и 4,50 Бк/м<sup>3</sup>, а также активности изотопов <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra в пресной воде родника Деспита 2,25 и 10,1 Бк/м<sup>3</sup>.

Таблица 6.7 – Оценка потоков субмаринных подземных вод

Время года	Потоки субмаринных вод рассчитанные по			
	<sup>226</sup> Ra		<sup>228</sup> Ra	
	м <sup>3</sup> /с	м <sup>3</sup> /сут	м <sup>3</sup> /с	м <sup>3</sup> /сут
Весна 2019 г.	0,087	7530	0,092	7960
Лето 2020 г.	0,161	13920	0,166	14350

Вертикальное распределение скорости течений, используемое для расчета потоков СРПВ, полученное на станции 6 в экспедициях представлено в таблице 6.8.

Таблица 6.8 – Скорость течения в створе грота (на станции 6) на различных глубинах

23 марта 2019 г.		19 июля 2020 г.	
Н, м	v, см/с	Н, м	v, см/с
0,2	11,9	0,1	17,0
0,5	12,2	1,1	9,0
4	11,6	3,5	13,0
7,7	12,0	7,1	2,0

Выбор станции 6, расположенной в створе карстовой полости, для расчета дебита обусловлен следующими причинами. По литературным данным [248, 249, 333] и нашим наблюдениям в данной карстовой полости расположено два выхода подземных вод – в кутовой части и у выхода. Этим объясняется наличие двух зон распреснения (рисунок 6.19а) и двух зон с повышенными значениями концентраций биогенных элементов в полости (рисунок 6.19б, в). Между этим зонами на станциях 3 и 4 наблюдаются повышенные

значения солености (рисунок 6.19a), а концентрация биогенных элементов и радия на станции 3 меньше, чем на станции 6.

Полученные значения активности  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  плохо коррелируют с соленостью в силу следующих причин. Погрешность в измерение активности  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  имеет наибольшее значение из всех изучаемых параметров. Всего было отобрано шесть проб, разница в значениях солености на станциях отбора не достигла максимальных значений. Проб биогенных элементов было отобрано два десятка. Для всех измеряемых параметров в диапазоне солености 15 – 19 ‰ наблюдался ощутимый разброс. Для ряда элементов повышенные значения наблюдались на станциях, отдаленных от карстовой полости. В литературе [333] это объясняется наличием неизвестных очагов разгрузки, расположенных на дне, а также вдоль юго-западной стенки м. Айя.

Активность  $^{228}\text{Ra}$  или  $^{226}\text{Ra}$  в подземных водах составила 4,67 и 10,8 Бк/м<sup>3</sup>, эти значения получены путем экстраполяции зависимостей концентрации изотопов радия от солености по данным двух экспедиций (рисунок 6.20). Концентрация  $^{226}\text{Ra}$  в реках Черноморского региона составляет 0,42 – 3,9 Бк/м<sup>3</sup> [312], однако в подземных водах концентрация  $^{226}\text{Ra}$  обычно выше [186], в связи с более длительным временем контакта с горными породами.

Большой интерес вызывает анализ отношений  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ . Анализ литературных данных [186] показывает, что соотношение  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  больше для морской воды, поскольку в ней концентрация  $^{228}\text{Ra}$  выше, чем  $^{226}\text{Ra}$  и наоборот в пресной воде. Так средние отношения  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  0,76 были полученные для «мористых» проб, а 0,39 для проб, находящихся близко к субмаринному источнику. При этом необходимо отметить, что в статье [186] соленость в изучаемом регионе была океанической 33 – 36 ‰, что выше, чем в исследуемом нами регионе. Аналогично в нашей работе [215] пониженные значения  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  наблюдались на фоновой станции 5 (рисунок 6.16), находящейся напротив выхода из Балаклавской бухты, что обусловлено значительным сбросом пресных канализационных вод (около 3 млн. м<sup>3</sup> в год) [319], на станциях 6 у карстовой полости, обусловлено большой долей пресной воды в

отобранной пробе. Соответственно более высокие отношения  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  наблюдаются для проб с большей долей морской воды.

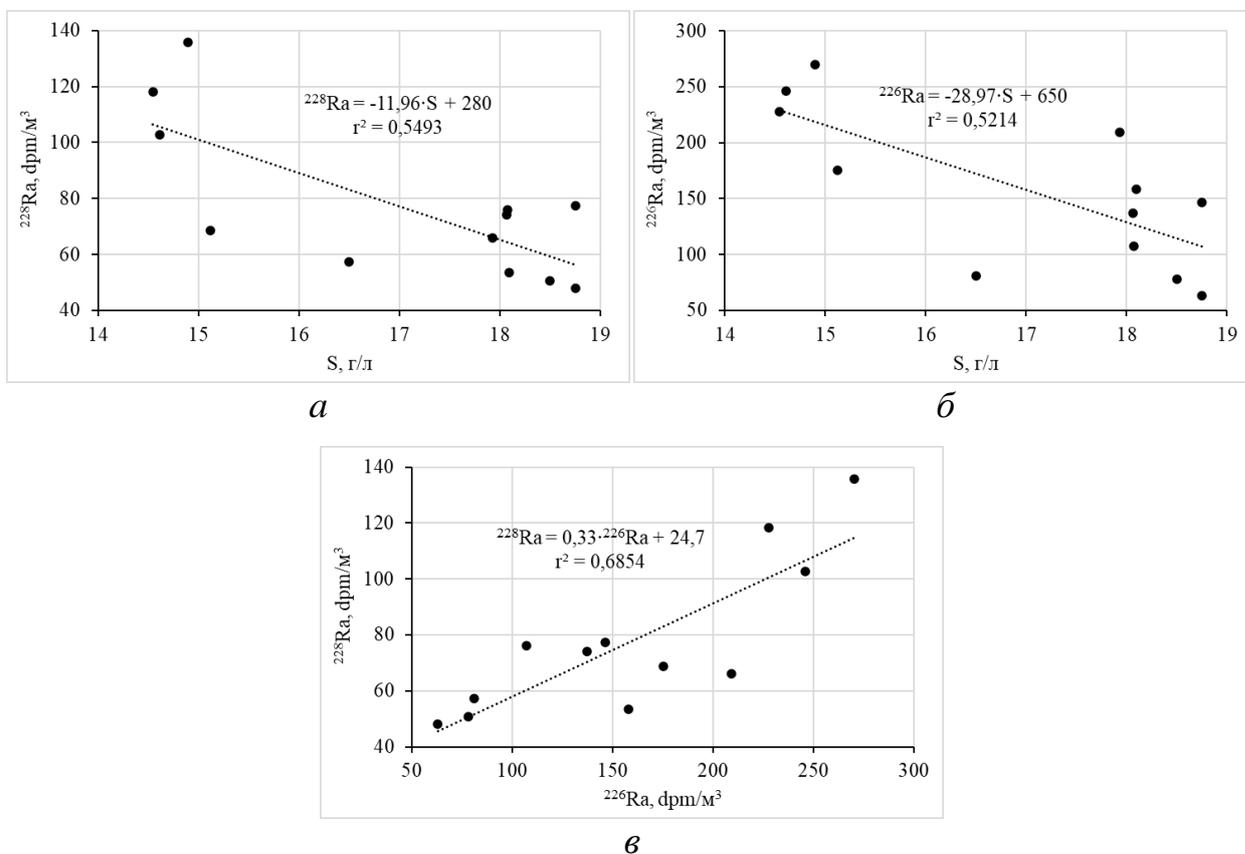


Рисунок 6.20 – Зависимость концентрации изотопов  $^{226}\text{Ra}$  (а),  $^{228}\text{Ra}$  (б), соотношение изотопов  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{226}\text{Ra}$  (в) по результатам двух экспедиций

Полученные с использованием изотопов  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{226}\text{Ra}$  данные по величине потоков субмаринной разгрузки у м. Айя (более 7000 м<sup>3</sup>/сут) указывают на возможность использования данного источника для хозяйственных нужд путем каптирования. Однако данный вопрос имеет как минимум три аспекта – экологический, экономический и технологический.

Экологический аспект включает в себя условие минимизации ущерба окружающей среде, поскольку м. Айя входит в особо охраняемую природную территорию и является одним из уникальных районов Крымского полуострова. Также известно, что зоны распреснения являются местами нереста рыб.

Поэтому разработка и эксплуатация субмаринных источников не должна вызывать ущерба району в целом.

Экономический и технологические аспекты связаны между собой. Данное количество пресной воды позволило бы улучшить ситуацию с водоснабжением в Севастопольском регионе. Однако одной из сложностей является удаленность источника от сетей водоснабжения и потребителей, что требует подвода трубопровода или со стороны Балаклавы, или со стороны бухты Ласпи. В качестве альтернативы подведения электрических сетей возможно использование ветрогенераторов или солнечных батарей в непосредственной близости от источника.

Поскольку из полученных результатов видно, что распресненные воды выходят из карстовой полости в поверхностном слое толщиной 1 м, возможно частичное перекрытие карстовой полости на выходе на уровне +0,5 - -1,5 м, что будет препятствовать попаданию морской воды в полость, но позволит заходить рыбам. В кутовой части необходимо установить еще одну дамбу от дна до уровня +0,5 м. В этой области будет происходить накопление пресной воды, после вытеснения соленой. Из этой части пресная вода насосом будет выкачиваться в трубопровод, проложенный в направлении Балаклавы или бухты Ласпи, для использования в качестве технической или подготовки к питьевой в соответствии с СанПиН. Еще одним вопросом, потенциально осложняющим разработку субмаринных источников, является возможность интрузии морской воды в карст до выхода источника [341]. В этом случае возможность получения пресной воды остается под вопросом.

### **6.5 Распределение $^{210}\text{Pb}$ и $^{210}\text{Po}$ в поверхностном слое Черного моря**

Ранее выполнялись только точечные определения  $^{210}\text{Po}$  в пробах поверхностных вод Черного моря [29, 342], усилия авторов были сконцентрированы на анализе концентрации  $^{210}\text{Po}$  в гидробионтах и донных осадках.

Определение распределение  $^{210}\text{Pb}$  в поверхностном слое Черного моря ранее не выполнялось.

Поэтому нами в ходе 116 (22 апреля 2021 г. – 17 мая 2021 г.) и 125.2 (2 – 27 декабря 2022 г.) рейсов ЦКП «НИС «Профессор Водяницкий» были отобраны пробы воды в поверхностном слое Черного моря и выполнено определение в них растворенных  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$ . Полученные данные представлены в таблице 6.9 и на рисунках 6.21 и 6.22 [343 – 346].

Таблица 6.9 – Параметры проб и станций при оценке распределения  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  весной 2021 г. и зимой 2022 г.

Время отбора проб	№ станции	Координаты точки отбора		$A_{y\delta}^{210}\text{Pb}$ , Бк/м <sup>3</sup>	$A_{y\delta}^{210}\text{Po}$ , Бк/м <sup>3</sup>
		С.Ш.	В.Д.		
Весна 2021	1	44,89210	35,57695	1,51 ± 0,24	–
	2	44,48005	35,50722	1,64 ± 0,26	–
	3	44,68945	36,42233	1,56 ± 0,27	–
	4	43,46058	36,39545	1,92 ± 0,32	–
Зима 2022	1	44,62070	34,65450	1,67 ± 0,17	0,62 ± 0,06
	2	44,48230	33,60350	1,74 ± 0,17	0,60 ± 0,06
	3	44,69880	34,75880	2,09 ± 0,21	0,62 ± 0,06
	4	44,74648	35,00133	2,01 ± 0,20	0,28 ± 0,03
	5	44,72580	35,09530	1,38 ± 0,14	0,88 ± 0,09
	6	44,74400	34,57450	1,55 ± 0,16	0,69 ± 0,07
	7	44,54168	34,53295	1,45 ± 0,15	0,72 ± 0,07
	8	44,33440	34,27380	1,08 ± 0,11	0,45 ± 0,05
	9	44,21683	33,68767	1,47 ± 0,15	0,70 ± 0,07
	10	44,97240	35,37380	1,72 ± 0,17	0,35 ± 0,04
	11	44,77950	35,51550	1,90 ± 0,19	0,33 ± 0,03

\*Определение  $A_{y\delta}^{210}\text{Po}$  весной 2021 г. не проводилось.

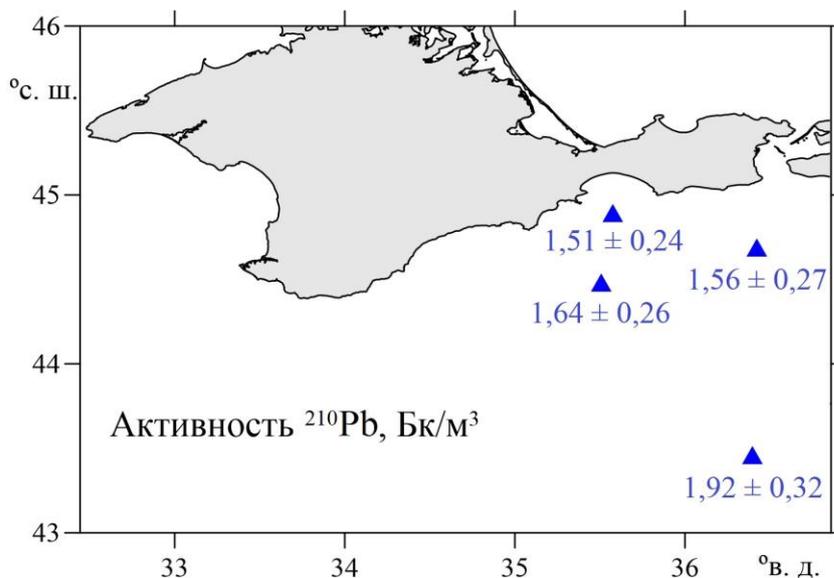


Рисунок 6.21 – Значения удельной активности растворенного  $^{210}\text{Pb}$  в поверхностном слое Черного моря, полученные весной 2021 г.

В результате анализа проб впервые для Черного моря выявлены особенности изменчивости поверхностного распределения концентраций  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  в растворенной форме на изученном полигоне в Чёрном море [244]. Наглядно видно, что с удалением от берега и жилых прибрежных районов активность растворенного  $^{210}\text{Po}$  увеличивается в связи с уменьшением количества взвешенного вещества [347, 348]. Эта тенденция прослеживается и для  $^{210}\text{Pb}$  в районе Балаклавского побережья и побережья Большой Ялты, однако нарушается в районе мыса Меганом, что может быть связано со штормовыми условиями работ в данном районе в декабре 2022 г. Кроме того необходимо отметить, что в морской воде  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  проявляют разные механизмы связывания со взвешенными частицами: в то время как  $^{210}\text{Pb}$  адсорбируется только на поверхности частиц,  $^{210}\text{Po}$  также ассимилируется клетками фитопланктона, вступая в биологический цикл живых организмов [44].

Полученная в декабре 2022 г. активность  $^{210}\text{Pb}$  в поверхностном слое лежала в диапазоне от 1,08 до 2,09 Бк/м<sup>3</sup> и составляла в среднем  $1,64 \pm 0,16$  Бк/м<sup>3</sup>, активность  $^{210}\text{Po}$  в поверхностном слое лежала в диапазоне от 0,28 до 0,88 Бк/м<sup>3</sup> и составляет в среднем  $0,57 \pm 0,06$  Бк/м<sup>3</sup> [244]. Полученные данные согласуются с литературными, полученными различными международными

группами в различных уголках Земного шара [349]. Вертикальные профили объемной активности  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  были получены на пяти станциях. Полученное отношение  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  лежит в пределах 0,2 – 0,6, что также согласуется с литературными данными [44, 350].

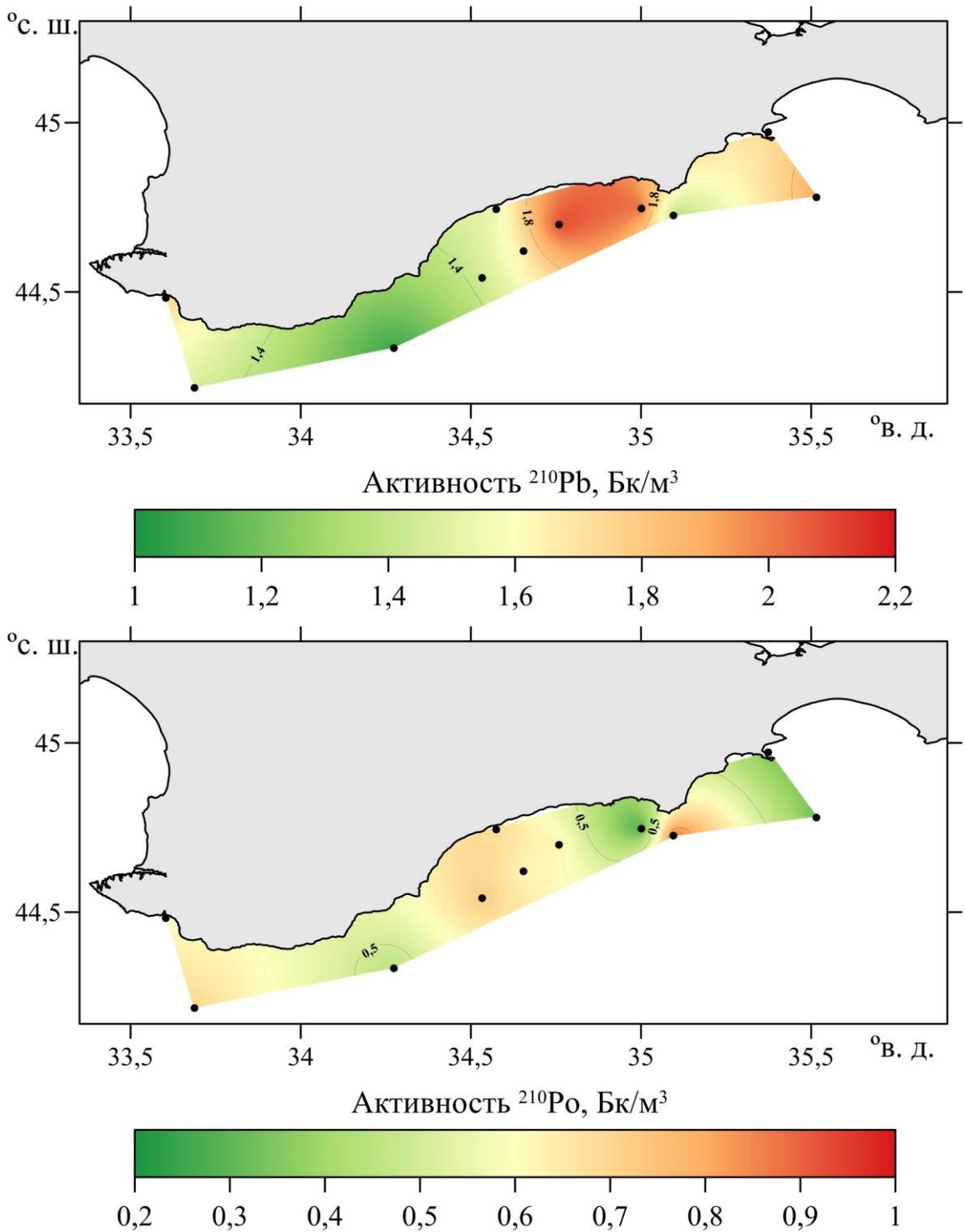


Рисунок 6.22 – Распределение  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  в поверхностном слое Черного моря, полученное в декабре 2022 г.

## 6.6 Вертикальное распределение природных радионуклидов в Черном море

Вертикальное распределение  $^{228}\text{Ra}$  в Черном море ранее не изучалось, вертикальное распределение  $^{226}\text{Ra}$  изучалось единожды в 1992 г. О Нейлом в юго-западной части Черного моря [311].

Вертикальное распределение  $^{234}\text{Th}$  в Черном море исследовалось на двух станциях более 30 лет назад [315], вертикальное распределение  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  изучалось чуть менее 30 лет назад той же группой на тех же двух станциях [351]. Однако данные исследования [315, 351] ограничивались только детальным глубоководным профилированием и изучением нарушения равновесия между радиоактивными парами.

Зимой 2022 года (20 декабря) для Черного моря нами получены вертикальные профили распределения  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$  [352 – 354], а также  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$  [355, 356] и  $^{234}\text{Th}$  [357] в растворенных и взвешенных формах (рисунок 6.23, таблица 6.10). Координаты точки отбора проб 44,62212; 34,65527.

Установленные результаты согласуются с литературными данными [44, 349, 358] полученными различными международными группами в различных уголках Земного шара.

По полученным данным была проведена оценка количественных характеристик седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя, представленная далее.

Таблица 6.10 – Вертикальное распределение природных радионуклидов ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , растворенных и взвешенных форм  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  полученные на станции №149 (44,62212; 34,65527) 20 декабря 2022 года в ходе 125.2 рейса ЦКП «НИС «Профессор Водяницкий» (2 – 27 декабря 2022 г.)

Глубина, м	Соленость, г/л	$A_{уд} \text{ } ^{226}\text{Ra}$ , Бк/м <sup>3</sup>	$A_{уд} \text{ } ^{228}\text{Ra}$ , Бк/м <sup>3</sup>	$A_{уд} \text{ } ^{234}\text{Th}_{\text{раст}}$ , Бк/м <sup>3</sup>	$A_{уд} \text{ } ^{234}\text{Th}_{\text{взв}}$ , Бк/м <sup>3</sup>	$A_{уд} \text{ } ^{210}\text{Pb}_{\text{раст}}$ , Бк/м <sup>3</sup>	$A_{уд} \text{ } ^{210}\text{Pb}_{\text{взв}}$ , Бк/м <sup>3</sup>	$A_{уд} \text{ } ^{210}\text{Po}_{\text{раст}}$ , Бк/м <sup>3</sup>	$A_{уд} \text{ } ^{210}\text{Po}_{\text{взв}}$ , Бк/м <sup>3</sup>
3	18,72	0,650 ± 0,065	0,403 ± 0,040	9,66 ± 0,97	1,64 ± 0,16	1,67 ± 0,17	0,050 ± 0,005	0,619 ± 0,062	0,021 ± 0,002
25	18,72	0,823 ± 0,082	0,392 ± 0,039	8,39 ± 0,84	2,46 ± 0,25	1,60 ± 0,16	0,071 ± 0,007	0,651 ± 0,065	0,030 ± 0,003
47	18,68	0,687 ± 0,069	0,345 ± 0,035	10,0 ± 1,0	2,62 ± 0,26	1,42 ± 0,14	0,064 ± 0,006	0,739 ± 0,074	0,025 ± 0,003
68	18,99	0,980 ± 0,098	0,433 ± 0,043	13,2 ± 1,3	3,29 ± 0,33	1,42 ± 0,14	0,058 ± 0,006	0,770 ± 0,077	0,030 ± 0,003
85	19,21	1,343 ± 0,134	0,410 ± 0,041	12,6 ± 1,3	3,63 ± 0,36	1,26 ± 0,13	0,064 ± 0,006	0,787 ± 0,079	0,029 ± 0,003

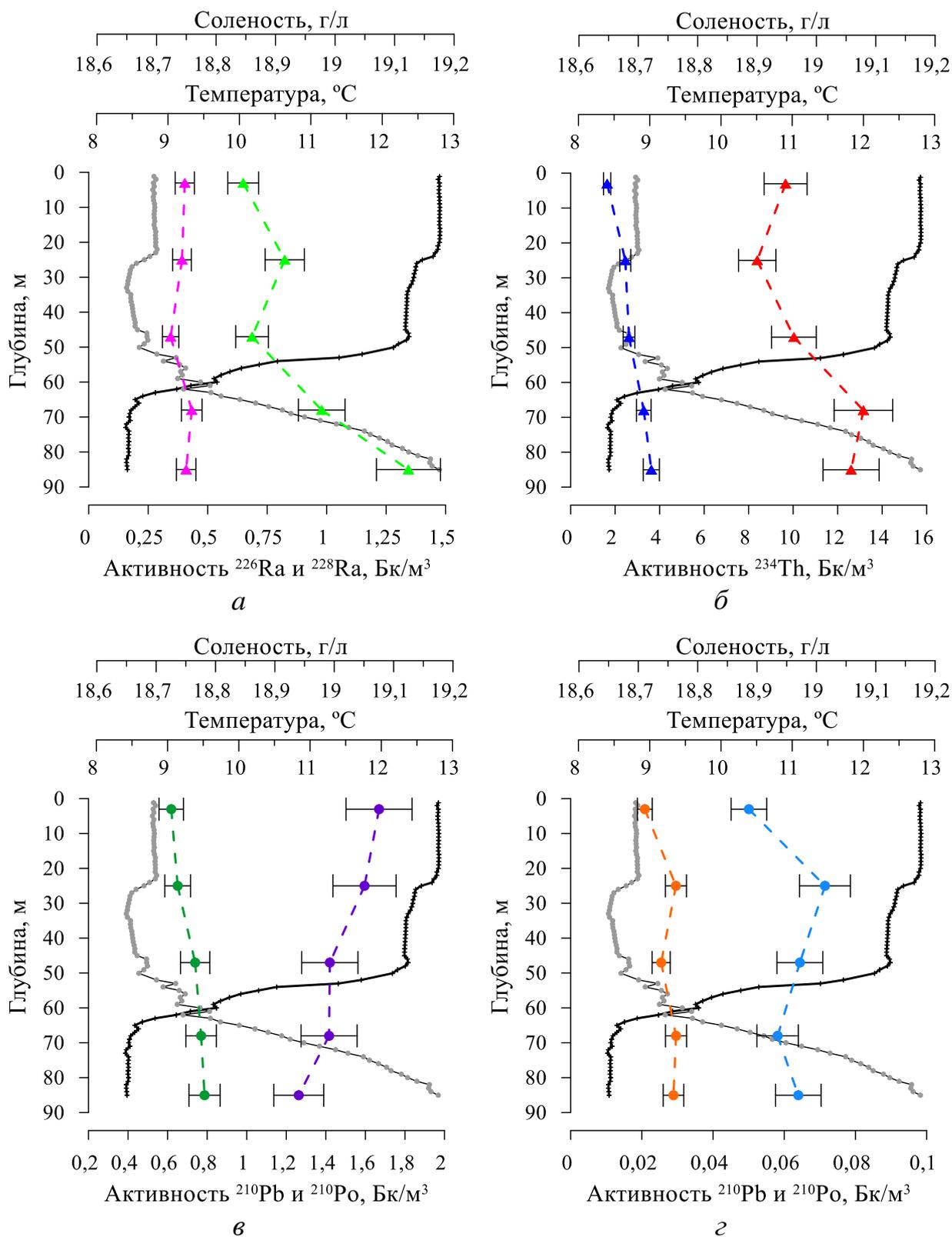


Рисунок 6.23 – Вертикальные профили природных радионуклидов:  
*a* –  $^{226}\text{Ra}$  ( $\blacktriangle$ ) и  $^{228}\text{Ra}$  ( $\blacktriangle$ ); *б* –  $^{234}\text{Th}$  в растворенной ( $\blacktriangle$ ) и взвешенной ( $\blacktriangle$ )  
 формах; *в* –  $^{210}\text{Pb}$  ( $\bullet$ ) и  $^{210}\text{Po}$  ( $\bullet$ ) в растворенной форме;  
*з* –  $^{210}\text{Pb}$  ( $\bullet$ ) и  $^{210}\text{Po}$  ( $\bullet$ ) во взвешенной форме  
 (соленость ( $\bullet$ ), температура ( $\bullet$ ))

## 6.7 Оценка количественных характеристик седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя с использованием $^{210}\text{Po}$ и $^{234}\text{Th}$

Процессы седиментации взвешенного вещества играют важную роль в обеспечении баланса первичной продукции и деструкции органического углерода в водной толще, а также в накоплении донных осадков, которые формируют современный облик океанского дна [359, 360]. Кроме того, совместно с процессами фотосинтеза фитопланктона, оседание биогенной взвеси из поверхностного слоя гидросферы является основным механизмом удаления избыточного количества углекислого газа из атмосферы, что приводит к влиянию на тепловой баланс планеты [360]. К тому же, седиментация взвешенного вещества играет ключевую роль в самоочищении водной среды морей и океанов от загрязняющих и эвтрофирующих веществ антропогенного происхождения [361].

Большая часть углекислого газа, который поглощается фитопланктоном, рециркулирует вблизи поверхности [362], образуя зону минерализации органического вещества, поэтому данная область является актуальной для оценки седиментации. Однако в отечественной науке для изучения седиментации в основном применяются седиментационные ловушки [363], недостатками которых является ограниченное их количеством число станций, сложность в эксплуатации, длительность эксперимента, ограничение минимальной глубиной залегания в 150 метров из-за морского судоходства. Таким образом слой морской воды до 150 метров как правило либо не изучается с использованием седиментационных ловушек, либо изучается на коротких промежутках времени.

В то же время в зарубежных исследованиях для определения параметров седиментации используют метод дисбаланса между парами  $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$  и  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  [43]. Классическая пара  $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$  позволяет получить информацию во временном масштабе 2 – 3 недели, в то время как данные, получаемые при изучении концентраций пары  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ , дают информацию о сезонных показателях во временном масштабе 2 – 3 месяца [44].

По полученным зимой 2022 года данным по вертикальному распределению изотопов  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  была проведена оценка количественных характеристик седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя.

Для расчета скорости седиментации взвешенного вещества была использована стационарная модель, предполагающая, что вклад турбулентной диффузии и вертикальной адвекции водных масс незначителен по сравнению со скоростью образования и распада  $^{234}\text{Th}$  [29, 251, 253] и  $^{210}\text{Po}$  [252, 253]. Определение количественных характеристик седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя с использованием  $^{210}\text{Po}$  и  $^{234}\text{Th}$  проводили по формулам (2.11 – 2.18). Активность  $^{238}\text{U}$  была рассчитана из данных по солености аналогично работе [49].

Полученные результаты приведены в таблице 6.11 [244]. Согласно [364] наблюдается незначительная тенденция уменьшения потоков взвешенного вещества с глубиной места отбора проб, что совпадает с полученными нами результатами.

При послойном интегрировании скорости седиментации, полученной на отдельных горизонтах, согласно [251 – 253] рассчитали суммарный поток взвеси из всего исследуемого нами 85-ти метрового слоя поверхностной водной толщи. Он составил около  $3,73 \text{ г/м}^2\cdot\text{сут}$  по  $^{234}\text{Th}$  и около  $3,93 \text{ г/м}^2\cdot\text{сут}$  по  $^{210}\text{Po}$ . В целом наглядно видно, что рассчитанные по изотопам  $^{234}\text{Th}$  и  $^{210}\text{Po}$  значения потоков, скорости седиментации и периода биогеохимического круговорота взвешенного вещества в исследуемом слое зимой 2022 г. совпадают.

Кроме того, полученные нами значения параметров седиментации соотносятся с параметрами, полученными с использованием седиментационных ловушек для Черного моря, представленными в работе [364].

Таблица 6.11 – Количественные характеристики седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя

Глубина, м	$P_{Th}$ , Бк/м <sup>3</sup> ·сут	$P_{Po}$ , Бк/м <sup>3</sup> ·сут	$C_{BB}$ , г/м <sup>3</sup>	$A_{^{234}Th(взв)}$ <sup>уд</sup> , Бк/г	$A_{^{210}Po(взв)}$ <sup>уд</sup> , Бк/г	$P_{BB}$ , мг/м <sup>3</sup> ·сут		$RT$ , сут	
						<sup>234</sup> Th	<sup>210</sup> Po	<sup>234</sup> Th	<sup>210</sup> Po
3	0,404	0,00540	1,16	1,415	0,0180	286	301	4,06	3,86
25	0,417	0,00493	2,03	1,211	0,0146	345	339	5,89	5,99
47	0,363	0,00360	2,22	1,182	0,0115	307	314	7,22	7,06
68	0,267	0,00338	1	3,287	0,0296	81	114	12,3	8,77
85	0,281	0,00256	1,32	2,747	0,0219	102	117	12,9	11,3

$P_{Th}$  и  $P_{Po}$  – скорость седиментации взвешенного <sup>234</sup>Th и <sup>210</sup>Po соответственно, Бк/м<sup>3</sup>·сут;

$C_{BB}$  – концентрация взвешенного вещества, г/м<sup>3</sup>;

$A_{^{234}Th(взв)}$ <sup>уд</sup> и  $A_{^{210}Po(взв)}$ <sup>уд</sup> – удельная концентрация взвешенной формы тория и полония во взвеси соответственно, Бк/г;

$P_{BB}$  – скорость седиментации взвешенного вещества, рассчитанная по <sup>234</sup>Th или <sup>210</sup>Po, мг/м<sup>3</sup>·сут;

$RT$  – период биогеохимического круговорота взвешенного вещества в исследуемом слое, рассчитанный по <sup>234</sup>Th или <sup>210</sup>Po, ·сут.

Таким образом, впервые для Черного моря рассчитаны параметры седиментации с использованием пары  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ . Показано, что радиотрассерные методы могут использоваться для оценки количественных характеристик седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря, к тому же они лишены недостатков седиментационных ловушек.

## 6.8 Изучение биодинамики фосфора с использованием $^{32}\text{P}$ и $^{33}\text{P}$

Космогенные короткоживущие изотопы фосфора являются важными трассерами природных процессов и могут применяться для оценки параметров биодинамики фосфора: времени, скорости и степени обращения [64].

Понимание круговорота фосфора в поверхностных водах океана, полученное с использованием соотношения  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ , может дать дополнительные важные сведения о динамике питательных веществ в морской экосистеме, так за счет высокой скорости обращения низкие концентрации фосфора могут поддерживать высокий уровень в ней первичной продукции, которая в свою очередь может быть связана с антропогенным воздействием [365].

Полученные параметры биодинамики совместно с результатами оценки динамики изменения содержания форм растворенного и взвешенного фосфора могут быть использованы при выполнении комплексной экологической оценки состояния прибрежных акваторий [208].

Для изучения биодинамики фосфора в районах бухты Ласпи и Балаклавского побережья с использованием  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  в различные сезоны выполнялись прибрежные экспедиции в районы (рисунок 6.24) бухты Ласпи (44,41302; 33,69380) 19 сентября 2018 г., 12 мая 2019 г., 28 июня 2020 г. и Балаклавского побережья (44,46749; 33,61543) 6 декабря 2021 г., 23 апреля 2022 г., 10 июля 2022 г., 8 октября 2022 г.



Рисунок 6.24 – Места отбора проб в районах бухты Ласпи и Балаклавского побережья

На рисунках 6.25 и 6.26 представлены гидрологические параметры (температура и соленость) станции отбора проб бухты Ласпи и Балаклавского побережья соответственно.

Полученные значения концентраций различных форм фосфора приведены в таблице 6.12 [208, 257, 258].

Установленные концентрации имеют типичный для данных сезонов и мест отбора проб (поверхностный слой, прибрежный район) однородный характер изменения. Концентрация общего взвешенного фосфора, как и концентрация взвеси уменьшаются с глубиной. При этом следует отметить высокие значения концентрации взвеси – более 1 мг/л, что объясняется для бухты Ласпи наличием хозяйственных стоков детских лагерей и санаториев, которые напрямую сбрасываются в бухту, а для Балаклавского побережья – относительной близостью выброса канализационных вод Балаклавы в открытое море (более 3 млн. м<sup>3</sup>/год) [319] и известных источников субмаринной разгрузки подземных вод [208].

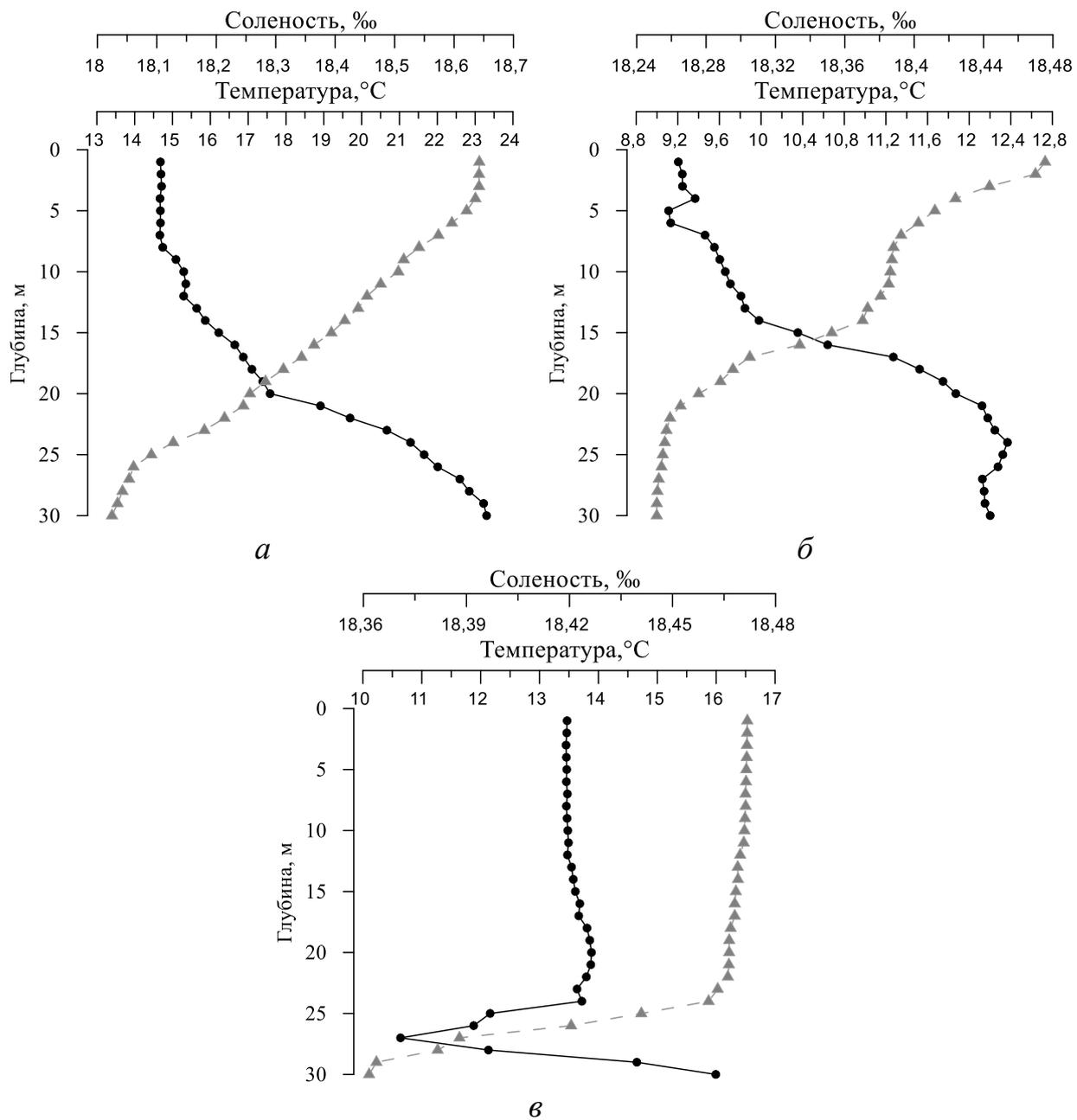


Рисунок 6.25 – Соленость и температура морской воды на разных горизонтах станции отбора бухты Ласпи:

*a* – сентябрь 2018 г.; *б* – май 2019 г.; *в* – июнь 2020 г.

(соленость (●), температура (▲))

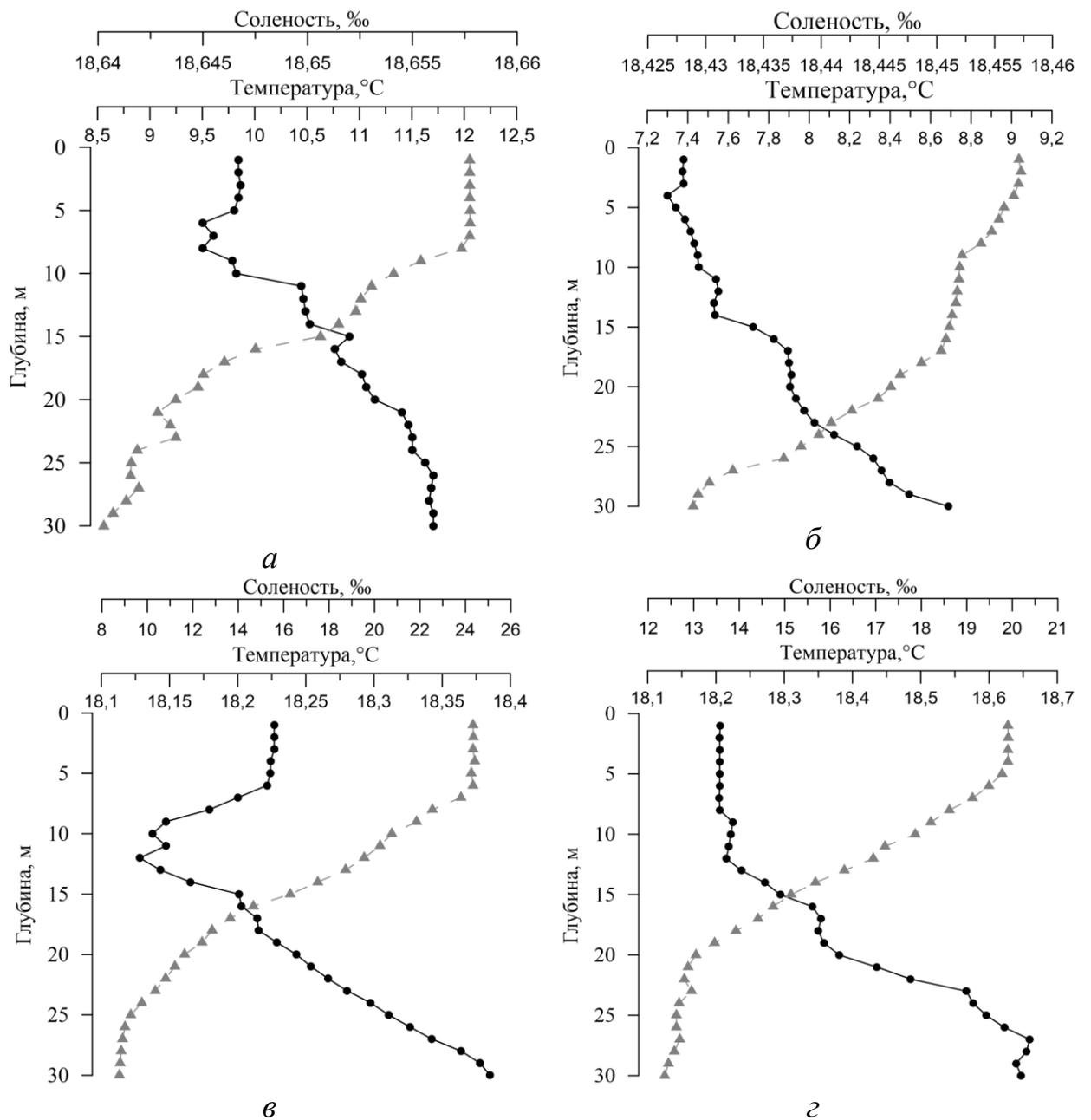


Рисунок 6.26 – Соленость и температура морской воды на разных

горизонтах станции отбора проб Балаклавского побережья:

*a* – декабрь 2021 г.; *б* – апрель 2022 г.; *в* – июль 2022 г.,

*г* – октябрь 2022 г. (соленость (●), температура (▲))

Таблица 6.12 – Значения концентрации для различных форм фосфора в различные сезоны в акватории бухты Ласпи и Балаклавского побережья

Исследуемый район	Дата	Глубина, м	Значения концентраций для различных форм фосфора, мкмоль/л				Концентрация взвеси, мг/л
			DIP	TDP	DOP	TSP	
бухта Ласпи	19 сентября 2018 г.	3	0,03	0,21	0,18	0,04	1,42
		15	0,03	0,27	0,24	0,03	1,52
		30	0,03	0,48	0,45	0,03	1,33
	12 мая 2019 г.	3	0,06	0,27	0,21	0,12	2,03
		12	0,05	0,26	0,22	0,09	1,53
		30	0,05	0,27	0,22	0,08	1,14
	28 июня 2020 г.	3	0,05	0,27	0,22	0,08	1,14
		12	0,06	0,31	0,25	0,08	1,00
	Балаклавское побережье	6 декабря 2021 г.	3	0,08	0,21	0,13	0,11
10			0,07	0,20	0,13	0,09	1,61
20			0,07	0,21	0,14	0,07	1,27
30			0,07	0,21	0,14	0,07	0,96
23 апреля 2022 г.		3	0,12	0,23	0,11	0,12	2,12
		10	0,11	0,23	0,12	0,1	1,76
		20	0,11	0,21	0,1	0,09	1,35
		30	0,1	0,22	0,12	0,07	1,05
10 июля 2022 г.		3	0,06	0,17	0,11	0,08	1,45
		10	0,06	0,16	0,1	0,07	1,51
		20	0,05	0,16	0,11	0,07	1,19
		30	0,05	0,15	0,1	0,06	0,89
8 октября 2022 г.		3	0,05	0,25	0,2	0,07	1,51
		10	0,05	0,24	0,19	0,06	1,56
		20	0,04	0,22	0,18	0,04	1,32
		30	0,03	0,22	0,19	0,04	1,01

Значения объемной активности изотопов  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  в растворенной и во взвешенной форме, а также отношение  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$  для различных горизонтов отбора проб морской воды, представлены в таблице 6.13 на рисунках 6.27, 6.28 (для бухты Ласпи) [257, 258] и 6.29, 6.30 (для Балаклавского побережья) [208, 366]. Значения объемной активности  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  в растворенной форме соотносятся с литературными данными [199], в то же время как полученные значения объемной активности во взвешенной форме  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  превышают литературные. Это связано с тем, что отбор проб в работе [199] осуществлялся в открытой части океана, в которой концентрация взвешенного органического вещества на порядок ниже. С другой стороны, в ряде работ [199, 367] для определения активности  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  во взвешенной форме использовали отдельные фракции (фито- и зоопланктон). В нашей работе мы отделяли взвешенное вещество размером более 0,5 мкм. Активности  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  во взвешенном веществе соответствует суммарной активности отдельных фракций по литературным данным.

На основании данных отношения  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$  в морской воде на различных горизонтах и в источнике – атмосферных выпадениях (1,05 – в сентябре 2018 г., 0,77 – в мае 2019 г.; 1,1 – в июне 2020 г.; 1,12 – в декабре 2021 г., 0,99 – в апреле 2022 г., 1,20 – в июле 2022 г., 1,08 – в октябре 2022 г. [303]) по формулам (1.1, 2.14, 2.15) были рассчитаны значения времени обращения, скорости обращения и степени извлечения в растворенную неорганическую форму соответственно [368 – 370]. Из значений  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$  во взвеси и источнике – морской воде по формулам (1.1, 2.14, 2.15) были рассчитаны значения времени обращения, скорости обращения и степени извлечения во взвешенную органическую форму (таблица 6.14). Полученные результаты согласуются с величинами, полученными в работе [199] для данных времен года.

Таблица 6.13 – Параметры проб при исследовании биодинамики фосфора

Исследуемый район	Дата	Горизонт	Растворенная форма			Взвешенная форма			
			A( <sup>33</sup> P), мБк/м <sup>3</sup>	A( <sup>32</sup> P), мБк/м <sup>3</sup>	<sup>33</sup> P/ <sup>32</sup> P	A( <sup>33</sup> P), мБк/м <sup>3</sup>	A( <sup>32</sup> P), мБк/м <sup>3</sup>	<sup>33</sup> P/ <sup>32</sup> P	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
бухта Ласпи	19 сентября 2018 г.	3	47,8 ± 2,4	42,7 ± 2,1	1,12 ± 0,11	65,5 ± 3,3	44,7 ± 2,2	1,47 ± 0,15	
		15	45,3 ± 2,3	41,2 ± 2,1	1,10 ± 0,11	48,3 ± 2,4	33,2 ± 1,7	1,46 ± 0,15	
		30	21,6 ± 1,1	19,3 ± 1,0	1,11 ± 0,11	43,3 ± 2,2	26,7 ± 1,3	1,63 ± 0,16	
	12 мая 2019 г.	3	53,0 ± 2,7	63,8 ± 3,2	0,83 ± 0,08	18,0 ± 0,9	15,5 ± 0,8	1,16 ± 0,12	
		12	42,7 ± 2,1	50,2 ± 2,5	0,85 ± 0,09	13,3 ± 0,7	11,7 ± 0,6	1,15 ± 0,12	
		30	19,7 ± 1,0	24,3 ± 1,2	0,81 ± 0,08	9,3 ± 0,5	7,8 ± 0,4	1,18 ± 0,12	
	28 июня 2020 г.	3	40,7 ± 2,0	35,3 ± 1,8	1,15 ± 0,12	61,0 ± 3,1	40,2 ± 2,0	1,52 ± 0,15	
		12	39,7 ± 2,0	34,2 ± 1,7	1,16 ± 0,12	58,3 ± 2,9	39,2 ± 2,0	1,49 ± 0,15	
	Балаклавское побережье	6 декабря 2021 г.	3	51,8 ± 2,6	42,2 ± 2,1	1,23 ± 0,12	45,2 ± 2,3	27,2 ± 1,4	1,66 ± 0,17
			10	47,2 ± 2,4	38,5 ± 1,9	1,23 ± 0,12	39,2 ± 2,0	23,7 ± 1,2	1,65 ± 0,17
20			37,3 ± 1,9	30,3 ± 1,5	1,23 ± 0,12	35,2 ± 1,8	21,3 ± 1,1	1,65 ± 0,17	
30			23,0 ± 1,2	18,5 ± 0,9	1,24 ± 0,12	29,2 ± 1,5	17,7 ± 0,9	1,65 ± 0,17	

Продолжение табл. 6.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Балаклав- ское побе- режье	23 апреля 2022 г.	3	44,5 ± 2,2	40,7 ± 2,0	1,09 ± 0,11	30,7 ± 1,5	20,2 ± 1,0	1,52 ± 0,15
		10	40,2 ± 2,0	36,5 ± 1,8	1,10 ± 0,11	25,8 ± 1,3	17,0 ± 0,9	1,52 ± 0,15
		20	31,2 ± 1,6	28,3 ± 1,4	1,10 ± 0,11	20,5 ± 1,0	13,5 ± 0,7	1,52 ± 0,15
		30	17,0 ± 0,9	15,5 ± 0,8	1,10 ± 0,11	10,8 ± 0,5	7,2 ± 0,4	1,51 ± 0,15
	10 июля 2022 г.	3	43,0 ± 2,2	34,0 ± 1,7	1,26 ± 0,13	55,2 ± 2,8	34,3 ± 1,7	1,61 ± 0,16
		10	39,5 ± 2,0	31,3 ± 1,6	1,26 ± 0,13	50,2 ± 2,5	31,3 ± 1,6	1,60 ± 0,16
		20	33,0 ± 1,7	26,0 ± 1,3	1,27 ± 0,13	45,7 ± 2,3	28,5 ± 1,4	1,60 ± 0,16
		30	23,0 ± 1,2	18,2 ± 0,9	1,27 ± 0,13	37,0 ± 1,9	23,2 ± 1,2	1,60 ± 0,16
	8 октября 2022 г.	3	45,2 ± 2,3	38,8 ± 1,9	1,16 ± 0,12	50,3 ± 2,5	33,3 ± 1,7	1,51 ± 0,15
		10	41,5 ± 2,1	35,7 ± 1,8	1,16 ± 0,12	45,8 ± 2,3	30,3 ± 1,5	1,51 ± 0,15
		20	33,5 ± 1,7	29,2 ± 1,5	1,15 ± 0,12	40,3 ± 2,0	26,7 ± 1,3	1,51 ± 0,15
		30	20,8 ± 1,0	18,2 ± 0,9	1,15 ± 0,12	32,7 ± 1,6	21,5 ± 1,1	1,52 ± 0,15

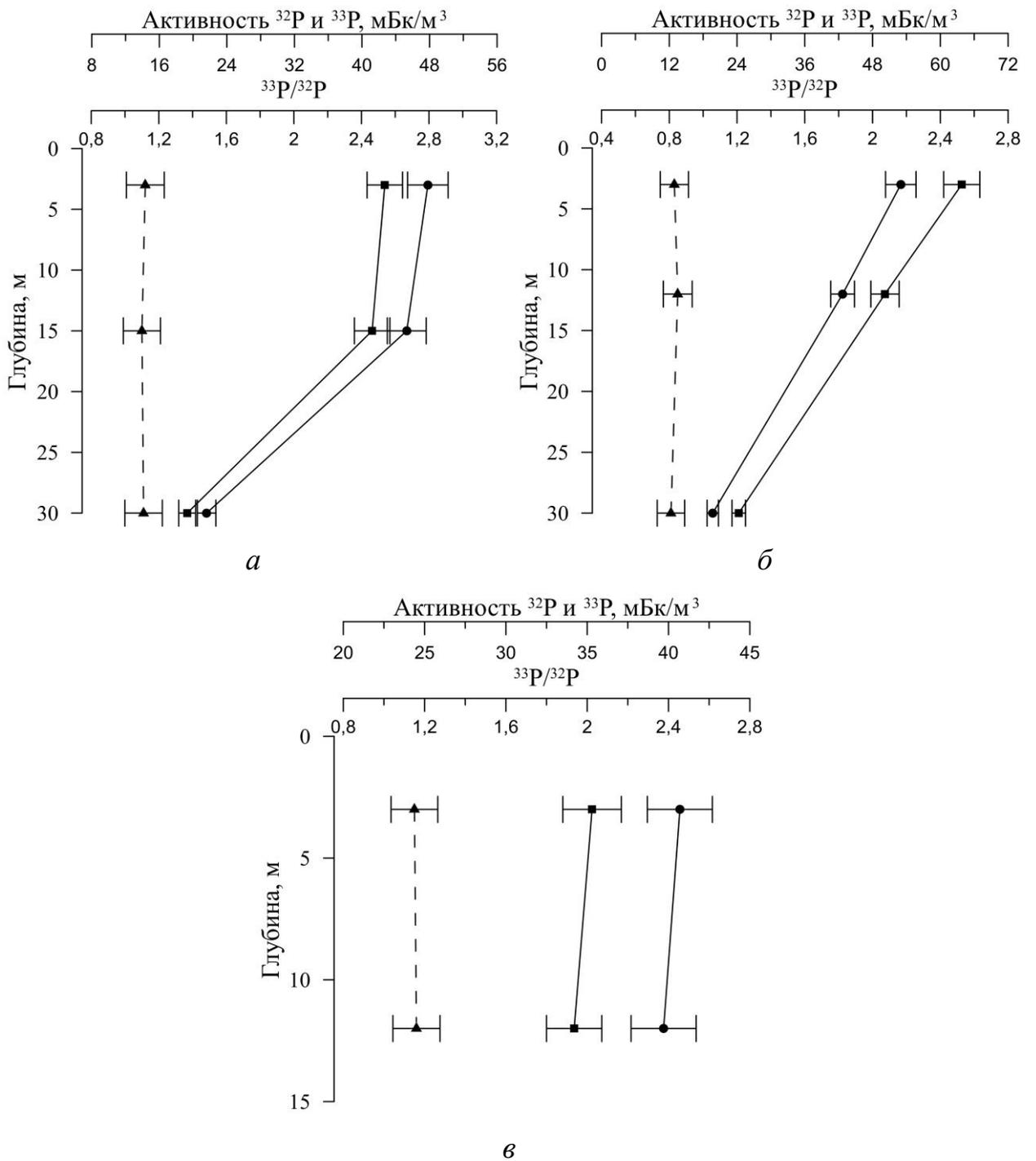


Рисунок 6.27 – Значения объемной активности  $^{32}\text{P}$  (■) и  $^{33}\text{P}$  (●) и отношения  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$  (▲) в морской воде для различных горизонтов: а – в сентябре 2018 г.; б – в мае 2019 г.; в – в июне 2020 г.

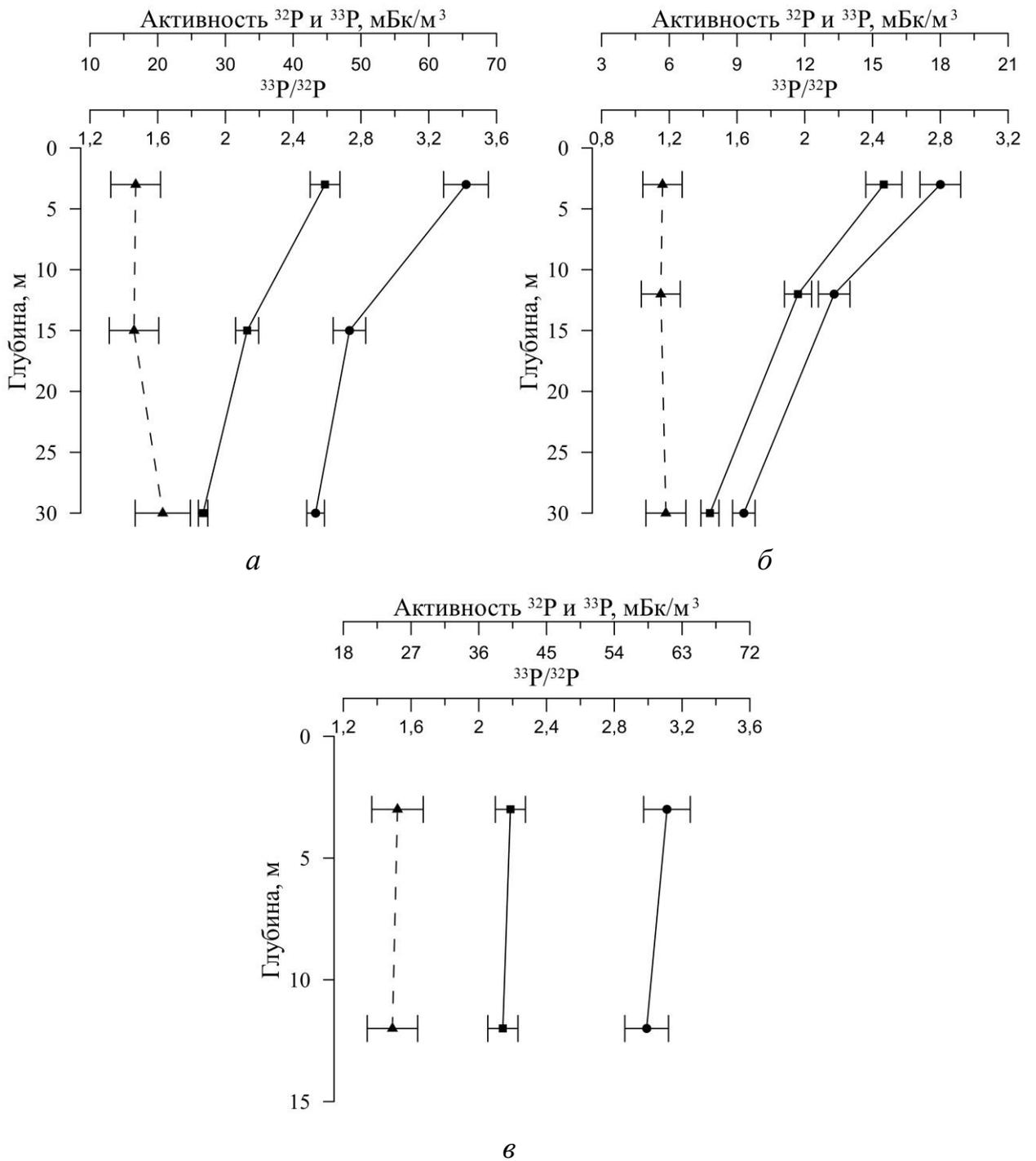


Рисунок 6.28 – Значения объемной активности  $^{32}\text{P}$  (■) и  $^{33}\text{P}$  (●) и отношения  $^{33}\text{P} / ^{32}\text{P}$  (▲) во взвешенном органическом веществе для различных горизонтов: *а* – в сентября 2018 г.; *б* – в мае 2019 г.; *в* – в июне 2020 г.

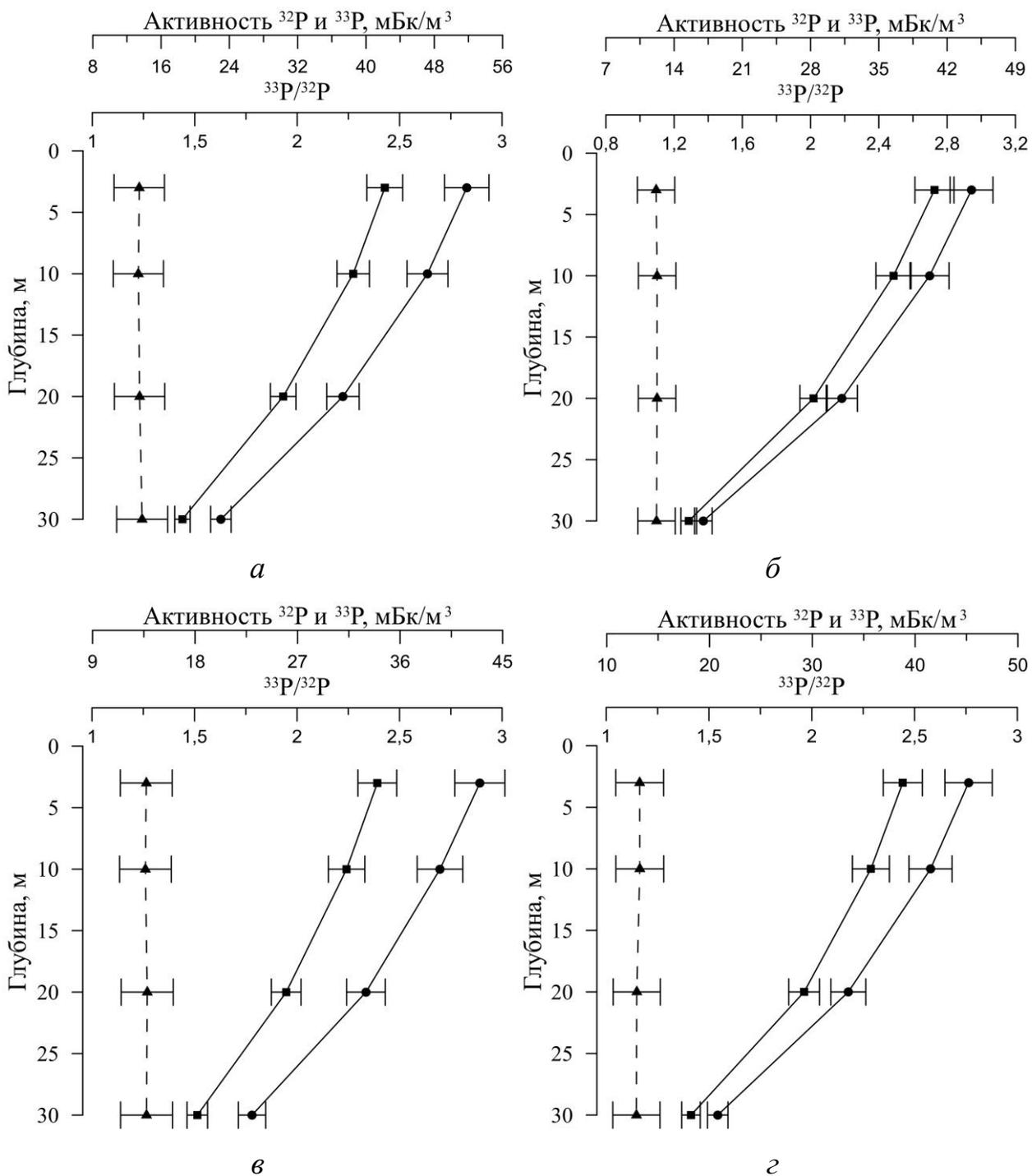


Рисунок 6.29 – Значения объемной активности <sup>32</sup>P (■) и <sup>33</sup>P (●) и отношения <sup>33</sup>P/<sup>32</sup>P (▲) в морской воде для различных горизонтов: *a* – зимой 2021 г.; *б* – весной 2022 г.; *в* – летом 2022 г.; *г* – осенью 2022 г.

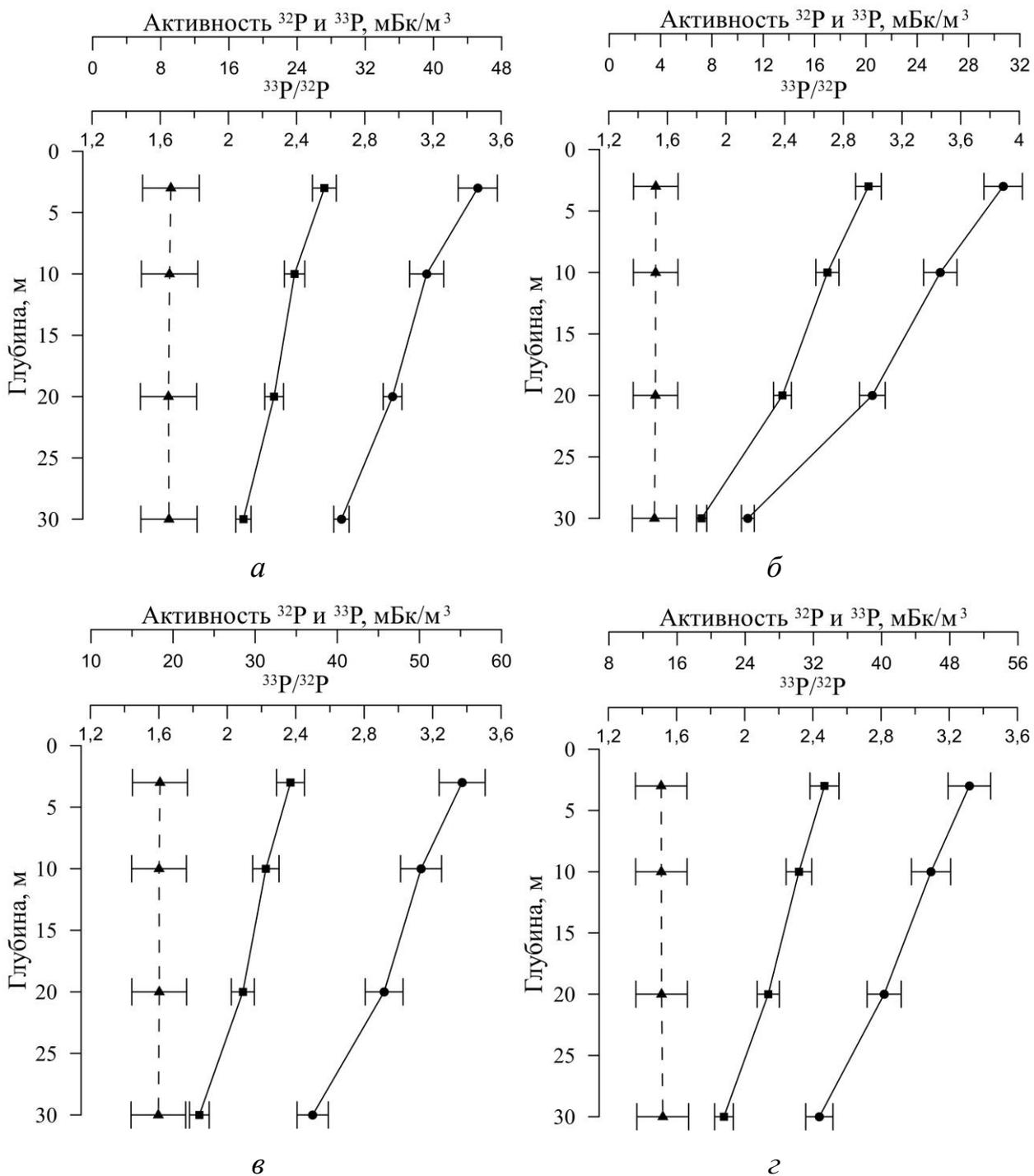


Рисунок 6.30 – Значения объемной активности  $^{32}\text{P}$  (■) и  $^{33}\text{P}$  (●) и отношения  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$  (▲) во взвешенном веществе для различных горизонтов: *a* – зимой 2021 г.; *б* – весной 2022 г.; *в* – летом 2022 г.; *г* – осенью 2022 г.

Таблица 6.14 – Сезонная изменчивость параметров биодинамики фосфора

Исследуемый район	Период / параметр	Время обращения $t_{\text{ср}}$ , сут		Скорость обращения $v_{\text{ср}}$ , мкмоль/м <sup>3</sup> ·сут		Степень извлечения $\gamma_{\text{ср}}$ , мкмоль/м <sup>2</sup> ·сут	
		Растворенная форма	Взвешенная форма	Растворенная форма	Взвешенная форма	Растворенная форма	Взвешенная форма
бухта Ласпи	19 сентября 2018 г.	2,6	14,8	11,4	2,7	342	80,4
	12 мая 2019 г.	3,5	16,0	15,2	6,0	457	181
	28 июня 2020 г.	2,3	12,5	23,8	6,1	714	183
Балаклавское побережье	6 декабря 2021 г.	4,5	13,9	16,1	6,1	484	184
	23 апреля 2022 г.	4,9	15,2	22,6	6,2	678	187
	10 июля 2022 г.	2,5	11,1	22,1	6,3	663	189
	8 октября 2022 г.	3,2	12,7	13,4	4,1	401	124

Наглядно видно (таблица 6.14), что существует корреляция времени обращения фосфора с температурой воды, минимальные значения периода обращения наблюдались в наиболее теплые периоды – летом и осенью, максимальные в более холодные периоды – зимой и весной [208, 371].

Анализ полученных параметров биодинамики фосфора, а именно скорости и степени обращения весной и летом, показывает повышенные значения в сравнении с параметрами, полученными зимой и осенью. Таким образом весной несмотря на более низкую температуру воды, параметры биодинамики фосфора выше [208]. По нашему мнению, это связано с повышенным поверхностным стоком вследствие обилия дождевых осадков в период с марта по апрель 2022 года. В результате в морскую среду поступает фосфор не только терригенного происхождения, но и антропогенного (бытовые и сельскохозяйственные стоки) [370].

Повышение параметров в летний период объясняется для бухты Ласпи интенсивной хозяйственной деятельностью, хозяйственные стоки детских лагерей и санаториев напрямую сбрасываются в бухту Ласпи, а для Балаклавского побережья – курортной деятельностью в Балаклаве, негативно влияющей на состояние морской экосистемы, однако на сегодняшний день не приводит к серьезным последствиям в виде эвтрофикации прибрежной зоны.

Хотя при этом для исследуемых регионов были получены типичные значения концентраций различных форм стабильных изотопов фосфора (таблице 6.12). Таким образом, параметры биодинамики (таблица 6.14) дают более полную картину антропогенной нагрузки на исследуемый регион.

Поскольку испытания выполнены вблизи Государственных природных ландшафтных заказников «Мыс Айя» и «Ласпи», использование результатов работы возможно для развития целостной системы особо охраняемых природных территорий и поддержания экологического баланса, что является одной из целей работы заказников [208].

## 6.9 Выводы по главе 6

Проведена оценка эффективности извлечения  $^{137}\text{Cs}$  сорбентами на основе ферроцианидов переходных металлов (Анфеж, Никет, Уникет, ФСС, ФЖУ, Термоксид 35);  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$  сорбентами на основе диоксида марганца (Модикс, МДМ, ДММ, ПАН- $\text{MnO}_2$ ) и силиката бария (СРМ-Sr);  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$  и  $^{234}\text{Th}$  сорбентами на основе диоксида марганца (Модикс, МДМ, ДММ, ПАН- $\text{MnO}_2$ ) и гидроксида железа(III) (Fe-SF, Fe-Н);  $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  сорбентами на основе гидроксида железа(III) (Fe-SF, Fe-Н, ФЖУ А), а также графитированным оксидом алюминия.

Установлено, что наилучшую эффективность сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из морской вод показывают ферроцианидные сорбенты Никет, Уникет и Термоксид 35;  $^7\text{Be}$  – сорбенты Модикс, МДМ и Fe-Н;  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  – сорбент Fe-Н.

Сорбенты на основе диоксида марганца (Модикс, МДМ, ДММ, ПАН- $\text{MnO}_2$ ) и СРМ-Sr эффективно извлекают  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$  из морской воды. Однако показывают низкую эффективность извлечения  $^{90}\text{Sr}$  из морской воды из-за высокого общего содержания солей в морской воде и высокой концентрации ближайшего аналога стронция – кальция и ряда других микрокомпонентов, например, изотопов радия, которые сорбируются на этих материалах лучше, чем стронций.

Для извлечения  $^{234}\text{Th}$  наиболее эффективными являются сорбенты на основе диоксида марганца (Модикс, МДМ, ДММ, ПАН- $\text{MnO}_2$ ) и гидроксида железа(III) (Fe-Н), а также сорбент СРМ-Sr.

$^{210}\text{Pb}$  наиболее эффективно извлекается сорбентами Модикс, МДМ, ПАН- $\text{MnO}_2$  и Fe-Н. Однако для оценки параметров седиментации взвешенного вещества необходимо комплексное определение  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$ , для чего наилучшим образом подходят сорбенты ПАН- $\text{MnO}_2$  и Fe-Н.

По полученным результатам разработаны новые методики извлечения космогенных ( $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ), природных ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ) и

техногенных ( $^{137}\text{Cs}$ ) радионуклидов из больших объемов морской воды с использованием собственных и коммерчески доступных сорбентов.

Проведено исследование распределения космогенных, природных и техногенных радионуклидов в Черном море по разработанным методикам.

Полученные для исследованной области весной 2022 года значения активности  $^{137}\text{Cs}$  изменялись в диапазоне 7,33 – 10,4 Бк/м<sup>3</sup> и составляли в среднем  $9,01 \pm 0,87$  Бк/м<sup>3</sup>. Современные уровни  $^{137}\text{Cs}$  в водах Черного моря ниже предельно допустимых. Однако постоянный мониторинг техногенных радионуклидов является актуальной и важной задачей.

Наиболее высокие значения  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  в акватории Гераклеийского полуострова наблюдаются в прибрежных районах: выходе из Балаклавской бухты и обусловлены выбросом канализационных вод Балаклавы в открытое море (более 3 млн. м<sup>3</sup>/год), а также в районе м. Айя и обусловлены наличием в этом районе известных источников субмаринной разгрузки подземных вод.

Изучение субмаринной разгрузки подземных вод было выполнено в ходе прибрежных экспедиции на мыс Айя 23 марта 2019 г. и 19 июля 2020 г. По полученным данным активности изотопов  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{226}\text{Ra}$  рассчитан дебит источника субмаринной разгрузки – 0,092 м<sup>3</sup>/с (7960 м<sup>3</sup>/сут) и 0,087 м<sup>3</sup>/с (7530 м<sup>3</sup>/сут) соответственно в весенний период 2019 г., 0,166 м<sup>3</sup>/с (14350 м<sup>3</sup>/сут) и 0,161 м<sup>3</sup>/с (13920 м<sup>3</sup>/сут) соответственно в летний период 2020 г. Полученные данные указывают на возможность использования данного источника для хозяйственных нужд путем каптирования.

Впервые для Черного моря выявлены особенности изменчивости поверхностного распределения концентраций  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  в растворенной форме на изученном полигоне в Чёрном море.

По полученным зимой 2022 года данным вертикального распределения изотопов  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  была проведена оценка количественных характеристик седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя. Впервые для Черного моря параметры седиментации рассчитаны с использованием пары  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ . Показано, что установленные по изотопам  $^{234}\text{Th}$  и  $^{210}\text{Po}$

значения потоков, скорости седиментации и периода биогеохимического круговорота взвешенного вещества в исследуемом слое зимой 2022 г. совпадают между собой и соответствуют литературным данным, полученным с использованием седиментационных ловушек для Черного моря. Таким образом радиотрассерные методы могут использоваться для оценки количественных характеристик седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря, так как лишены недостатков седиментационных ловушек.

Проведено изучение сезонной изменчивости биодинамики фосфора с использованием изотопов  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  в ходе прибрежных экспедиций в акватории бухты Ласпи 19 сентября 2018 г., 12 мая 2019 г., 28 июня 2020 г. и Балаклавского побережья 6 декабря 2021 г., 23 апреля 2022 г., 10 июля 2022 г., 8 октября 2022 г. Впервые определены параметры биодинамики фосфора в прибрежной зоне Черного моря. Рассчитано время, скорость и степень обращения фосфора в неорганическую и взвешенную органическую форму. Установленное повышение параметров биодинамики указывает на повышенную антропогенную нагрузку на морскую экосистему.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан комплекс методологических решений для определения техногенных, природных и космогенных радионуклидов в высокосолевых водных системах, включая морскую воду, для решения фундаментальных и научно-ориентированных задач в океанологии, радиоэкологии, экологии и радиохимии.

2. Предложен, синтезирован и охарактеризован широкий спектр сорбентов различной природы: полимерные полиакрилонитрильные волокна с диоксидом марганца и гидроксидом железа(III), неорганические матрицы на основе диоксида марганца, гидроксида железа(III), оксида фосфора(V), неорганические матрицы с комплексообразующими лигандами (ферроцианидные сорбенты), композитные материалы на основе силиката бария, полимерные матрицы (резорцин формальдегидные смолы).

3. Проведено моделирование процессов сорбции широкого круга радионуклидов из морской воды на данных материалах для выявления основных равновесных и кинетических параметров процесса сорбции, характеристик и механизма сорбции для выбора наиболее эффективных материалов для сорбционного концентрирования в динамическом режиме. Установлено, что следующие сорбенты оптимальны для выделения из морской воды:  $^{137}\text{Cs}$  – ферроцианидные сорбенты;  $^{90}\text{Sr}$  – сорбционно-реагентный материал на основе силиката бария (СРМ-Sr) и сорбенты на основе диоксида марганца; Р – сорбенты на основе гидроксида железа(III); Ве – сорбенты на основе диоксида марганца и гидроксида железа(III). Для выбранных сорбционных систем определены конкретные режимы выделения указанных изотопов в динамических условиях.

4. Разработаны подходы к масштабированию процесса динамического сорбционного концентрирования и количественного определения в морской воде космогенных ( $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ), природных ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ) и техногенных ( $^{137}\text{Cs}$ ) радионуклидов для решения практических задач.

5. Благодаря разработанным способам концентрирования радионуклидов с последующим определением существенно повышена правильность результатов анализа при исследовании больших объемов образцов (более 250л) в условиях морских экспедиций.

6. С использованием разработанных методик решен ряд важных задач морской радиохимии:

- получено подробное распределение  $^{137}\text{Cs}$  в акватории Черного моря;
- впервые определены вертикальные профили активности  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и пространственную изменчивость концентраций  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{228}\text{Ra}$  в Черном море;
- впервые проведена оценка потоков субмаринной разгрузки подземных вод на мысе Айя с использованием  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$ , установлена возможность использования данного источника путем каптирования как потенциального источника пресной воды;
- определены показатели седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря с использованием пар  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  и  $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ , показана возможность их использования как показателей экологического состояния исследуемого региона;
- впервые изучена сезонная изменчивость параметров биодинамики фосфора в акватории Гераклейского полуострова с использованием изотопов  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$ , установлена повышенная антропогенная нагрузка в исследуемом регионе.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. IOC. Global Ocean Science Report: The Current Status of Ocean Science around the World – Executive Summary. – Paris: UNESCO, 2017. – 18 p.
2. Livingston H.D. Anthropogenic marine radioactivity / H.D. Livingston, P.P. Povinec // *Ocean & Coastal Management*. – 2000. – Vol. 43. – P. 689–712.
3. IAEA. IAEA-TECDOC-588, Inventory of Radioactive Material Entering the Marine Environment: Sea Disposal of Radioactive Waste // Vienna: IAEA, 1991. – 54 p.
4. Buesseler K.O. Determination of fission-products and actinides in the Black Sea following the Chernobyl accident / K.O. Buesseler, S.A. Casso, M.C Hartman, H.D. Livingston // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1990. – Vol. 138, No. 1. – P. 33–47.
5. Buesseler K.O. Fukushima and ocean radioactivity / K.O. Buesseler // *Oceanography*. – 2014. – Vol. 27, No. 1. – P. 92–105.
6. Smith J.N. Iodine-129, 137Cs, and CFC-11 tracer transit time distributions in the Arctic Ocean / J.N. Smith, F.A. McLaughlin, W.M. Smethie, S.B. Moran, K. Lepore // *Journal of Geophysical Research*. – 2011. – Vol. 116. – C04024.
7. Сафонов А. Ядерная губа Андреева / А. Сафонов, А. Никитин. – СПб.: Беллона, 2009. – 84 с.
8. Smith J.N.  $^{239,240}\text{Pu}$  transport into the Arctic Ocean from underwater nuclear tests in Chernaya Bay, Novaya Zemlya / J.N. Smith, K.M. Ellis, L. Polyak, G. Ivanov, S.L. Forman, S.B. Moran // *Continental Shelf Research*. – 2000. – Vol. 20. – P. 255–279.
9. Матишов Д.Г. Антропогенные радионуклиды в морских экосистемах: автореф. дис. ... док. геогр. наук: 25.00.36 / Матишов Дмитрий Геннадьевич. – СПб., 2001. – 50 с.
10. Flint M.V. Ecosystems of the Siberian arctic seas 2018 (cruise 72 of the R/V Akademik Mstislav Keldysh) / M.V. Flint, S.G. Poyarkov, N.A. Rimskii-

Korsakov, A.Yu. Miroshnikov // *Oceanology*. – 2019. – Vol. 59, No. 3. – P. 460–463.

11. Мясоедов Б.Ф. Радиоактивное загрязнение окружающей среды и возможности современной радиохимии в области мониторинга / Б.Ф. Мясоедов // *Вопросы радиационной безопасности*. – 1997. – Vol. 1. – P. 3–4.

12. Silker W.B. Beryllium-7 in ocean water / W.B. Silker, D.E. Robertson, H.G. Rieck Jr., R.W. Perkins, J.M. Prospero // *Science*. – 1968. – Vol. 161. – P. 879–880.

13. Bhat S.G.  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  ratios in the ocean / S.G. Bhat, S. Krishnaswamy, D. Lal, Rama, W.S. Moore // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1969. – Vol. 5. – P. 483–491.

14. IAEA. IAEA-TECDOC-1429, Worldwide Marine Radioactivity Studies (WOMARS): Radionuclide Levels in Oceans and Seas. – Vienna: IAEA, 2005. – 196 p.

15. IAEA. IAEA-TECDOC-1595, Nuclear and Isotopic Techniques for the Characterization of Submarine Groundwater Discharge in Coastal Zones. – Vienna: IAEA, 2008. – 200 p.

16. IAEA. IAEA-TECDOC-1876, Modelling of Marine Dispersion and Transfer of Radionuclides Accidentally Released from Land Based Facilities. – Vienna: IAEA, 2019. – 144 p.

17. Past SCOR Working Groups – Scientific Committee on Oceanic Research (SCOR). – URL: <https://scor-int.org/work/groups/past/> (дата обращения 16.04.2024).

18. Benitez-Nelson C.R. Radioactivity in the marine environment: cosmogenic and anthropogenic radionuclides / C.R. Benitez-Nelson, K. Buesseler, M. Dai, M. Aoyama, N. Casacuberta, S. Charmasson, J.M. Godoy, A. Johnson, V. Maderich, P. Masqué, W. Moore, P.J. Morris, J.N. Smith // *Limnology and Oceanography e-Lectures*. – 2018. – Vol. 5. – P. 114–169.

19. Benitez-Nelson C.R. Radioactivity in the Marine Environment: Understanding the Basics of Radioecology / C.R. Benitez-Nelson, S. Charmasson, K.

Buesseler, M. Dai, M. Aoyama, N. Casacuberta, J.M. Godoy, A. Johnson, V. Maderich, P. Masqué, M. Metian, W. Moore, P.J. Morris, J.N. Smith // *Limnology and Oceanography e-Lectures*. – 2018. – Vol. 8. – P. 170–228.

20. Benitez-Nelson C.R. *Radioactivity in the Marine Environment: Uranium-Thorium Decay Series* / C.R. Benitez-Nelson, K. Buesseler, M. Dai, M. Aoyama, N. Casacuberta, S. Charmasson, A. Johnson, J.M. Godoy, V. Maderich, P. Masqué, W. Moore, P.J. Morris, M. Rutgers van der Loeff, J.N. Smith // *Limnology and Oceanography e-Lectures*. – 2018. – Vol. 8. – P. 59–113.

21. eGEOTRACES Map. – URL: <https://www.egeotraces.org/> (дата обращения 16.04.2024).

22. *Radioactivity in the Environment. Marine Radioactivity. Vol. 6.* / Ed. H.D. Livingston. – Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Paris, San Diego, San Fransisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier, 2004. – 310 p.

23. *Radioactivity in the Environment. U-Th Series Nuclides in Aquatic Systems. Vol. 13.* / Eds. S. Krishnasvami, J.K. Cochran. – Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Fransisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier, 2004. – 458 p.

24. *Environmental Radionuclides: Tracers and Timers of Terrestrial Processes. Vol. 16.* / Ed. K. Froehlich. – Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Fransisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier, 2009. – 438 p.

25. Lehto J. *Chemistry and analysis of radionuclides: Laboratory techniques and methodology* / J. Lehto, X. Hou. – Weinheim: Wiley-VCH. – 2010. – 406 p.

26. Егоров Ю.В. *Методы концентрирования и разделения радионуклидов* / Ю.В. Егоров, Н.Д. Бетенеков, В.Д. Пузако. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2016. – 132 с.

27. Сапожников Ю.А. *Радиоактивность окружающей среды* / Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 286 с.

28. Matishov D.G. Radioecology in Northern European Seas / D.G. Matishov, G.G. Matishov. – Berlin: Springer Verlag, 2004. – 336 p.

29. Поликарпов Г.Г. Радиоэкологический отклик Чёрного моря на чернобыльскую аварию / Г.Г. Поликарпов, В.Н. Егоров, С.Б. Гулин, Н.А. Стокозов, Г.Е. Лазоренко, Н.Ю. Мирзоева, Н.Н. Терещенко, В.Г. Цыцугина, Л.Г. Кулебакина, В.Н. Поповичев, А.А. Коротков, Д.Б. Евтушенко, Н.В. Жерко, Л.В. Малахова; под ред. Г.Г. Поликарпов, В.Н. Егоров. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008. – 667 с.

30. Gulin S.B. Radioactive Tracers in the Black Sea: A Tool for Environmental Assessment and Ecological Regulation / S.B. Gulin, V.N. Egorov // Genetics, Evolution and Radiation / Eds. V. Korogodina, C. Mothersill, S. Inge-Vechtomov, C. Seymour. – Cham: Springer, 2016. – P. 303–313.

31. Мирзоева Н.Ю. Радионуклиды стронция и цезия / Н.Ю. Мирзоева, С.Б. Гулин, О.Н. Мирошниченко // Система Черного моря / отв. ред. А.П. Лищин. – М.: Научный мир, 2018. – Гл. 7.2. – С. 605–624.

32. Батраков Г.Ф. Радиоактивные изотопы в атмосфере и океане / Г.Ф. Батраков. – Севастополь: НПЦ «Экоси-Гидрофизика», 2012. – 378 с.

33. Громов В.В. Техногенная радиоактивность мирового океана / В.В. Громов, А.И. Москвин, Ю.А. Сапожников. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 272 с.

34. Галимов Э.М. Биогеохимия российской Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995 – 2003 годы / Э.М. Галимов, Л.А. Кодина, О.В. Степанец, Г.С. Коробейник // Геохимия. – 2006. – № 11. – С. 1139–1191.

35. Мясоедова Г.В. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред / Г.В. Мясоедова, В.А. Никашина // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50, № 5. – С. 55–63.

36. Carvalho F.P. Radionuclide concentration processes in marine organisms: A comprehensive review / F.P. Carvalho // Journal of Environmental Radioactivity. – 2018. – Vol. 186. – P. 124–130.

37. Copia L. Proficiency testing of 78 international laboratories measuring tritium in environmental waters by decay counting and mass spectrometry for age dating and water resources assessment / L. Copia, L.I. Wassenaar, S. Terzer-Wassmuth, D.J. Hillegonds, P.M. Klaus, L.J. Araguás-Araguás // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2020. – Vol. 34, No. 17. – e8832.

38. Staneva J.V. The application of radiotracers to study Black Sea circulation: Validation of numerical simulations against observed weapon testing and Chernobyl  $^{137}\text{Cs}$  data / J.V. Staneva, K.O. Buesseler, E.V. Stanev, H.D. Livingston // *Journal of Geophysical Research*. – 1999. – Vol. 104, No. C5. – P. 11099–11114.

39. Egorov V.N.  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in the Black Sea after the Chernobyl NPP accident: inventories, balance and tracer applications / V.N. Egorov, P.P. Povinec, G.G. Polikarpov, N.A. Stokozov, S.B. Gulin, L.G. Kulebakina, I. Osvath // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 1999. – Vol. 43, No 2. – P. 137–155.

40. Hirose K. Improvement of  $^{137}\text{Cs}$  analysis in small volume seawater samples using the Ogoya underground facility / K. Hirose, M. Aoyama, Y. Igarashi, K. Komura // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2008. – Vol. 276, No. 3. – P. 795–798.

41. Tazoe H. Determination of strontium-90 from direct separation of yttrium-90 by solid phase extraction using DGA Resin for seawater monitoring / H. Tazoe, H. Obata, T. Yamagata, Z. Karube, H. Nagai, M. Yamada // *Talanta*. – 2016. – Vol. 152. – P. 219–227.

42. IAEA. A Procedure for the Sequential Determination of Radionuclides in Environmental Samples. Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 37. Vienna: IAEA, 2014. – 78 p.

43. Villa-Alfageme M. Rapid determination of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in water and application to marine samples / M. Villa-Alfageme, J.L. Mas, S. Hurtado-Bermudez, P. Masqué // *Talanta*. – 2016. – Vol. 160. – P. 28–35.

44. Verdeny E. POC export from ocean surface waters by means of  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  and  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  disequilibria: A review of the use of two radiotracer pairs / E. Verdeny, P. Masqué, J. Garcia-Orellana, C. Hanfland, J.K. Cochran, G.M. Stewart

// Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. – 2009. – Vol. 56. – P. 1502–1518.

45. Yücel M. Recent sedimentation in the Black Sea: New insights from radionuclide distributions and sulfur isotopes / M. Yücel, W.S. Moore, I.B. Butler, A. Boyce, G.W. Luther // Deep Sea Research. Part I: Oceanographic Research Papers. – 2012. – Vol. 66. – P. 103–113.

46. Buesseler K.O. An assessment of particulate organic carbon to thorium-234 ratios in the ocean and their impact on the application of  $^{234}\text{Th}$  as a POC flux proxy / K.O. Buesseler, C.R. Benitez-Nelson, S.B. Moran, A. Burd, M. Charette, J.K. Cochran, L. Coppola, N.S. Fisher, S.W. Fowler, W.D. Gardner, L.D. Guo, Ö. Gustafsson, C. Lamborg, P. Masque, J.C. Miquel, U. Passow, P.H. Santschi, N. Savoye, G. Stewart, T. Trull // Marine Chemistry. – 2006. – Vol. 100. – P. 213–233.

47. Owens S.A. Re-evaluating the  $^{238}\text{U}$ -salinity relationship in seawater: implications for the  $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{Th}$  disequilibrium method / S.A. Owens, K.O. Buesseler, K.W.W. Sims // Marine Chemistry. – 2011. – Vol. 127. – P. 31–39.

48. Activity Measurement – Berthold Technologies GmbH & Co.KG. – URL: <https://www.berthold.com/en/radiation-protection/products/activity-measurement/> (дата обращения 16.04.2024).

49. Gulin S.B. Seasonal changes of  $^{234}\text{Th}$  scavenging in surface water across the western Black Sea. An implication of the cyclonic circulation patterns / S.B. Gulin // Journal of Environmental Radioactivity. – 2000. – Vol. 51, No. 3. – P. 335–347.

50. Puigcorbé V. Global database of ratios of particulate organic carbon to thorium-234 in the ocean: improving estimates of the biological carbon pump / V. Puigcorbé, P. Masqué, F.A.C. Le Moigne // Earth System Science Data. – 2020. – Vol. 12, No. 2. – P. 1267–1285.

51. Rodellas V. Submarine groundwater discharge as a major source of nutrients to the Mediterranean Sea / V. Rodellas, J. Garcia-Orellana, P. Masqué, M. Feldman, Y. Weinstein // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2015. – Vol. 112, No. 13. – P. 3926–3930.

52. Dulaiova H. An efficient method for  $\gamma$ -spectrometric determination of radium-226,228 via manganese fibers / H. Dulaiova, W.C. Burnett // *Limnology and Oceanography: Methods*. – 2004. – Vol. 2. – P. 256–261.

53. Schubert M. Preparation of MnO coated fibers for gamma spectrometric measurements – A comparison of four practical approaches / M. Schubert, M. Oberreich, J. Scholten // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2018. – Vol. 189. – P. 197–201.

54. Xie Y. Simultaneous concentration and determination of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  in natural waters / Y. Xie, Y. Huang, W. Shi, Y. Qiu // *Journal of Xiamen University (Natural Science)*. – 1994. – Vol. 33. – P. 86–90. (на китайском)

55. Lozano J.C. Determination of radium isotopes by  $\text{BaSO}_4$  coprecipitation for the preparation of alpha-spectrometric sources / J.C. Lozano, F. Fernandez, J.M.G. Gomez // *of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1997. – Vol. 223. – P. 133–137.

56. Moore W.S. Measurement of  $^{223}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  in coastal waters using a delayed coincidence counter / W.S. Moore, R. Arnold // *Journal of Geophysical Research*. – 1996. – Vol. 101. – P. 1321–1329.

57. IAEA. Analytical Methodology for the Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples, Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 19. – Vienna: IAEA, 2011. – 74 p.

58. Kadko D. Beryllium-7 as a tracer of surface water subduction and mixed-layer history / D. Kadko, D. Olson // *Deep Sea Research. Part I: Oceanographic Research Papers*. – 1996. – Vol. 43, No. 2. – P. 86–116.

59. Lee T. Studies of vertical mixing in the Southern California Bight with cosmogenic radionuclides  $^{32}\text{P}$  and  $^7\text{Be}$  / T. Lee, E. Barg, D. Lal // *Limnology and Oceanography*. – 1991. – Vol. 36, No. 5. – P. 1044–1053.

60. Haskell W.Z. Upwelling velocity and eddy diffusivity from  $^7\text{Be}$  measurements used to compare vertical nutrient flux to export POC flux in the Eastern Tropical South Pacific / W.Z. Haskell, D. Kadko, D.E. Hammond, A.N. Knapp, M.G.

Prokopenko, W.M. Berelson, D.G. Capone // *Marine Chemistry*. – 2015. – Vol. 168. – P. 140–150.

61. Кременчуцкий Д.А. Формирование и эволюция поля концентрации бериллия-7 ( $^7\text{Be}$ ) в поверхностном слое вод Черного моря: дис. ... канд. геогр. наук: 25.00.28 / Кременчуцкий Дмитрий Александрович. – Севастополь, 2019. – 142 с.

62. Andrews J.E.  $^7\text{Be}$  analyses in seawater by low background gamma-spectroscopy / J.E. Andrews, C. Hartin, K.O. Buesseler // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2008. – Vol. 277. – P. 253–259.

63. Lal D. An overview of five decades of studies of cosmic ray produced nuclides in oceans / D. Lal // *Science of the Total Environment*. – 1999. – Vol. 237–238. – P. 3–13.

64. Lal D. Cosmogenic  $^{32}\text{P}$  and  $^{33}\text{P}$  used as tracers to study phosphorus recycling in the upper ocean / D. Lal, T. Lee // *Nature*. – 1988. – Vol. 333, No. 6175. – P. 752–754.

65. Benitez-Nelson C.R. Measurement of cosmogenic  $^{32}\text{P}$  and  $^{33}\text{P}$  activities in rainwater and seawater / C.R. Benitez-Nelson, K.O. Buesseler // *Analytical Chemistry*. – 1998. – Vol. 70. – P. 64–72.

66. РД 52.18.854-2016. Порядок отбора проб морской воды и предварительного концентрирования техногенных радионуклидов. – Обнинск: ОАО ФОП, 2016. – 48 с.

67. Audi G. The Nubase evaluation of nuclear and decay properties / G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot, A.H. Wapstra // *Nuclear Physics A*. – 2003. – Vol. 729. – P. 3–128.

68. Громов В.В. Техногенная радиоактивность Мирового океана / В.В. Громов, А.И. Москвин, Ю.А. Сапожников. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 272 с.

69. Russell B.C. Determination of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in environmental samples: a review / B.C. Russell, I.W. Croudace, Ph.E. Warwick // *Analytica Chimica Acta*. – 2015. – Vol. 890. – P. 7–20.

70. Mitchell P.I. Recent observations on the physico-chemical speciation of plutonium in the Irish Sea and the Western Mediterranean / P.I. Mitchell, J.V. Battle, A.B. Downes, O.M. Condren, L.L. Vintro, J.A. Sanchez-Cabeza // *Applied Radiation and Isotope*. – 1995. – Vol. 46, No. 11. – P. 1175–1190.

71. Parchaikin A.V. Determination of the Speciation of Cadmium, Lead, and Copper in Seawater and the Complexing Ability of Seawater Components with Respect to Cd, Pb, and Cu / A.V. Parchaikin, E.F. Radaev // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2004. – Vol. 59. – P. 415–419. [Парчайкин А.В., Радаев Е.Ф. Определение форм нахождения кадмия, свинца и меди в морской воде и комплексующей способности ее компонентов по отношению к Cd, Pb и Cu / Парчайкин А.В., Радаев Е.Ф. // *Журнал аналитической химии*. – 2004. – Т. 59, № 5. – С. 470–474.]

72. Hussain N. Bio-volatilization of polonium: Results from laboratory analyses / N. Hussain, T.G. Ferdelman, T.M. Church, G.W. Luther // *Aquatic Geochemistry*. – 1995. – Vol. 1. – P. 175–188.

73. Moore W.S. Fluxes and behavior of radium isotopes, barium, and uranium in seven Southeastern US rivers and estuaries / W.S. Moore, T.J. Shaw // *Marine Chemistry*. – 2008. – Vol. 108. – P. 236–254.

74. Benitez-Nelson C.R. Future applications of Th-234 in aquatic ecosystems – Preface / C.R. Benitez-Nelson, W.S. Moore // *Marine Chemistry*. – 2006. – Vol. 100. – P. 163–165.

75. Kremenchutskii D.A. Role of suspended matter in controlling beryllium-7 ( $^7\text{Be}$ ) in the Black Sea surface layer / D.A. Kremenchutskii, G.F. Batrakov, I.I. Dovhyi, Y.A. Sapozhnikov // *Journal of Marine Systems*. – 2021. – Vol. 217. – P. 103513.

76. Benitez-Nelson C.R. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems / C.R. Benitez-Nelson // *Earth-Science Reviews*. – 2000. – Vol. 51. – P. 109–135.

77. Nakanishi T. Simultaneous measurements of cosmogenic radionuclides  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  and  $^7\text{Be}$  in dissolved and particulate forms in the upper ocean / T. Nakanishi,

M. Kusakabe, T. Aono, M. Yamada // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2009. – Vol. 279. – P. 769–776.

78. Dovhyi I.I. Sorption methods in marine radiochemistry / I.I. Dovhyi, N.A. Bezhin, I.G. Tananaev // *Russian Chemical Review*. – 2021. – Vol. 90, No. 12. – P. 1544–1565. [Довгий И.И. Сорбционные методы в морской радиохимии / И.И. Довгий, Н.А. Бежин, И.Г. Тананаев // *Успехи химии*. – 2021. – Т. 90, № 12. – С. 1544–1565.]

79. Mann D.R. In situ chemisorption of radiocesium from seawater / D.R. Mann, S.A. Casso // *Marine Chemistry*. – 1984. – Vol. 14, No. 1. – P. 307–318.

80. Pike S.M. Extraction of cesium in seawater off Japan using AMP-PAN resin and quantification via gamma spectroscopy and inductively coupled mass spectrometry / S.M. Pike, K.O. Buesseler, C.F. Breier, H. Dulaiova, K. Stastna, F. Sebesta // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2013. – Vol. 296. – P. 369–374.

81. Breier C.F. New applications of KNiFC-PAN resin for broad scale monitoring of radiocesium following the Fukushima Dai-ichi nuclear disaster / C.F. Breier, S.M. Pike, F. Sebesta, K. Tradd, J.A. Breier, K.O. Buesseler // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2016. – Vol. 307. – P. 2193–2200.

82. Kadko D. Upwelling and primary production during the US GEOTRACES East Pacific Zonal Transect / D. Kadko // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2017. – Vol. 31. – P. 218–232.

83. Kamenik J. Fast concentration of dissolved forms of cesium radioisotopes from large seawater samples / J. Kamenik, H. Dulaiova, F. Sebesta, K. St'astna // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2013. – Vol. 296. – P. 841–746.

84. Kumamoto Y. Activity concentration of Fukushima-derived radiocesium in the western subarctic area of the North Pacific Ocean in summer 2017 / Y. Kumamoto, M. Aoyama, Y. Hamajima, A. Murata // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2020. – Vol. 325. – P. 263–270.

85. Roger S. A simple and precise analytical method for determining cesium-137 in seawater / S. Roger, T. Wilson // ICES Journal of Marine Science. – 1974. – Vol. 36, No. 1. – P. 87–89.

86. Vincent T. Immobilization of Metal Hexacyanoferrate Ion-Exchangers for the Synthesis of Metal Ion Sorbents – A Mini-Review / T. Vincent, C. Vincent, E. Guibal // *Molecules*. – 2015. – Vol. 20. – P. 20582–20613.

87. Goto S. Impregnation structure of cobalt ferrocyanide microparticles by the polymer chain grafted onto nylon fiber / S. Goto, S. Umino, W. Amakai, K. Fujiwara, T. Sugo, T. Kojima, S. Kawai-Noma, D. Umeno, K. Saito // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2016. – Vol. 53. – P. 1251–1255.

88. Watari K. Separation of radiocesium by copper ferrocyanide-anion exchange resin / K. Watari, M. Izawa // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 1965. – Vol. 2. – P. 321–322.

89. Watari K. Isolation of  $^{137}\text{Cs}$  with Copper Ferrocyanide-Anion Exchange Resin / K. Watari, K. Imai, M. Izawa // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 1967. – Vol. 4. – P. 190–194.

90. Terada K. Silica gel as a support for inorganic ion-exchangers for the determination of caesium-137 in natural waters / K. Terada, H. Hayakawa, K. Sawada, T. Kiba // *Talanta*. – 1970. – Vol. 17. – P. 955–963.

91. Voronina A.V. Decontamination of seawater from  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  radionuclides using inorganic sorbents / A.V. Voronina, A.Yu. Noskova, V.S. Semenishchev, D.K. Gupta // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2020. – Vol. 217. – 106210.

92. Воронина А.В. Очистка морской воды от радионуклидов цезия и стронция / А.В. Воронина, А.Ю. Носкова, В.С. Семенищев, М.О. Блинова, А.Ф. Никифоров // *Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление*. – 2019. – Vol. 6. – P. 102–120.

93. Bokor I. Development and validation of an automated unit for the extraction of radiocaesium from seawater / I. Bokor, S. Sdraulig, P. Jenkinson, J.

Madamperuma, P. Martin // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2016. – Vol. 151. – P. 530–536.

94. Косяков В.Н. Определение  $^{137}\text{Cs}$  в морской воде в экспедиционных условиях / В.Н. Косяков, А.Н. Велешко, И.Е. Велешко // *Радиохимия*. – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 529–532. [Kosyakov V.N. Determination of  $^{137}\text{Cs}$  in seawater under the field conditions / V.N. Kosyakov, A.N. Veleshko, I.E. Veleshko // *Radiochemistry*. – 2006. – Vol. 48. – P. 589–592.]

95. Косяков В.Н. Получение, свойства и применение модификации сорбента Микотон / В.Н. Косяков, И.Е. Велешко, Н.Г. Яковлев, Л.Ф. Горовой // *Радиохимия*. – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 356–361. [Kosyakov V.N. Preparation, Properties, and Application of Modified Mikoton Sorbents / V.N. Kosyakov, I.E. Veleshko, N.G. Yakovlev, L.F. Gorovoi // *Radiochemistry*. – 2004. – Vol. 46. – P. 385–390.]

96. Ohara E. Removal of low concentration Cs(I) from water using Prussian blue / E. Ohara, T. Soejima, S. Ito // *Inorganica Chimica Acta*. – 2021. – Vol. 514. – 120029.

97. NIKET – the sorbent for an extraction of cesium radionuclides from liquids. – URL: <https://eksorb.com/en/technologies/sorbenty-dlya-zhro-aes/niket/> (дата обращения 16.04.2024).

98. Семенищев В.С. Изучение физико-химических и сорбционных свойств гексацианоферратов никеля и железа по отношению к цезию / В.С. Семенищев, А.А. Пьянков, В.П. Ремез, Ю.Д. Афонин, А.Ф. Никифоров // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2020. – Vol. 20. – P. 54–63.

99. Leppänen A.-P. Selected anthropogenic and natural radioisotopes in the Barents Sea and off the western coast of Svalbard / A.-P. Leppänen, N. Kasatkina, K. Vaaramaa, G.G. Matishov, D. Solatie // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2012. – Vol. 126. – P. 196–208.

100. Remez V.P. The rapid determination of caesium radionuclides in water systems using composite sorbents / V.P. Remez, Yu.A. Sapozhnikov // *Applied Radiation and Isotopes*. – 1996. – Vol. 47. – P. 885–886.

101. Remez V.P. The experience of using ANFEZH sorbent for recovery of radioactive caesium from sea water / V.P. Remez, E.V. Zheltonozhko, Yu.A. Sapozhnikov // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1998. – Vol. 75. – P. 77–78.

102. Ремез В.П. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе I. Перспективные сорбенты для радиохимического анализа / В.П. Ремез, В.И. Зеленин, А.Л. Смирнов, С.П. Распопин, А.И. Матерн, Ю.Ю. Моржерин // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9, № 5. – С. 627–632.

103. Ремез В.П. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе II. Синтез и свойства сорбента АНФЕЖ® / В.П. Ремез, В.И. Зеленин, А.Л. Смирнов, С.П. Распопин, А.И. Матерн, Ю.Ю. Моржерин // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Vol. 9. – P. 739–744.

104. Ремез В.П. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе III. Концентрирование радиоцезия сорбентом АНФЕЖ® / В.П. Ремез, В.И. Зеленин, А.Л. Смирнов, С.П. Распопин, А.И. Матерн, Ю.Ю. Моржерин // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Vol. 9. – P. 783–788.

105. Горячев В.А. Извлечение  $^{134,137}\text{Cs}$  целлюлозно-неорганическим сорбентом на основе ферроцианида железа калия «Анфеж» из ЖРО, содержащих морскую воду / В.А. Горячев, И.Г. Тананаев, Д.П. Дергунова // *Вопросы радиационной безопасности*. – 2018. – Vol. 1(89). – P. 12–18.

106. Johnson B.E. Optimization and Evaluation of Mixed-Bed Chemisorbents for Extracting Fission and Activation Products from Marine and Fresh Waters / B.E. Johnson, P.H. Santschi, R.S. Addleman, M. Douglas, J. Davidson, G.E. Fryxell, J.M. Schwantes // *Analytica Chimica Acta*. – 2011. – Vol. 708. – P. 52–60.

107. Bandong B.B. Pre-concentration and measurement of low levels of gamma-ray emitting radioisotopes in coastal waters / B.B. Bandong, A.M. Volpe, B.K. Esser, G.M. Bianchini // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2001. – Vol. 55. – P. 653–665.

108. Nakanishi T. Temporal and spatial variations of  $^{137}\text{Cs}$  in the waters off a nuclear fuel reprocessing facility in Rokkasho, Aomori, Japan / T. Nakanishi, T. Aono, M. Yamada, M. Kusakabe // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2010. – Vol. 283. – P. 831–838.

109. Gulin S.B. Secondary radioactive contamination of the Black Sea after Chernobyl accident: recent levels, pathways and trends / S.B. Gulin, N.Yu. Mirzoyeva, V.N. Egorov, G.G. Polikarpov, I.G. Sidorov, V.Yu. Proskurnin // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2013. – Vol. 124. – P. 50–56.

110. Gulin S.B. Deep-water profiling of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in the Black Sea: a further insight into dynamics of the post-Chernobyl radioactive contamination / S.B. Gulin, V.N. Egorov, M.S. Duka, I.G. Sidorov, V.Yu. Proskurnin, N.Yu. Mirzoyeva, O.N. Bey, L.V. Gulina // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2015. – Vol. 304. – P. 779–783.

111. Athon M.T. Chemisorption of Radionuclides on Commercial, Synthetic, and Biogenic Sorbents for Use In-Situ Gamma Spectrometry. Master's thesis / Matthew Taylor Athon. – College Station: Texas A & M University, 2016. – 56 p.

112. Le Q.T.N. Caesium adsorption on a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) functionalized by ferrocyanide / Q.T.N. Le, K. Cho // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2021. – Vol. 581. – P. 741–750.

113. Delchet C. Extraction of radioactive cesium using innovative functionalized porous materials / C. Delchet, A. Tokarev, X. Dumail, G. Toquer, Y. Barre', Y. Guari, Ch. Guerin, J. Larionova, A. Grandjean // *RSC Advances*. – 2012. – Vol. 2. – P. 5707–5716.

114. Shahzad A. Highly effective prussian blue-coated MXene aerogel spheres for selective removal of cesium ions / A. Shahzad, M. Moztahida, K. Tahir, B. Kim, H. Jeon, A.A. Ghani, N. Maile, J. Jang, D.S. Lee // *Journal of Nuclear Materials*. – 2020. – Vol. 539. – P. 152277.

115. Zhang H. Bio-Inspired Preparation of Clay–Hexacyanoferrate Composite Hydrogels as Super Adsorbents for  $\text{Cs}^+$  / H. Zhang, Ch.S. Hodges, P.K. Mishra,

J.Y. Yoon, T.N. Hunter, J.W. Lee, D. Harbottle // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – P. 33173–33185.

116. Pekárek V. Synthetic inorganic ion exchangers—II: Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers / V. Pekárek, V. Veselý // Talanta. – 1972. – Vol. 19. – P. 1245–1283.

117. Vincent T. Immobilization of metal hexacyanoferrates in chitin beads for cesium sorption: synthesis and characterization / T. Vincent, C. Vincent, Y. Barré, Y. Guari, G. Le Saout, E. Guibal // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Vol. 2. – P. 10007–10021.

118. Nilchi A. Exchange properties of cyanide complex. Part I. Ion exchange of cesium on ferrocyanides / A. Nilchi, B. Malek, M.G. Maragheh, A. Khanchi // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2003. – Vol. 258. – P. 457–462.

119. Bondar Y. Development of novel nanocomposite adsorbent based on potassium nickel hexacyanoferrate-loaded polypropylene fabric / Y. Bondar, S. Kuzenko, D.-H. Han, H.-K. Cho // Nanoscale Research Letters. – 2014. – Vol. 9. – P. 180–185.

120. Ishihara R. Removal of Cesium Using Cobalt-Ferrocyanide-Impregnated Polymer-Chain-Grafted Fibers / R. Ishihara, K. Fujiwara, T. Harayama, Y. Okamura, Sh. Uchiyama, M. Sugiyama, T. Someya, W. Amakai, S. Umino, T. Ono, A. Nide, Yu. Hirayama, T. Baba, T. Kojima, D. Umeno, K. Saito, S. Asai, T. Sugo // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2011. – Vol. 48. – P. 1281–1284.

121. Okamura Y. Cesium removal in freshwater using potassium cobalt hexacyanoferrate-impregnated fibers / Y. Okamura, K. Fujiwara, R. Ishihara, T. Sugo, T. Kojima, D. Umeno, K. Saito // Radiation Physics and Chemistry. – 2014. – Vol. 94. – P. 119–122.

122. Ngo N.T. Acrylic fibers coated with copper hexacyanoferrate to determine  $^{137}\text{Cs}$  activity in coastal seawater of Vietnam / N.T. Ngo, L.X. Thang, N.V. Phuc, L.N. Sieu, Ph.Q. Trung, N.M. Dao, N.T.H. Lan, V.T.M. Tham, L.N.

Chung // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2020. – Vol. 326. – P. 919–924.

123. Tokar' E. Development and practical evaluation of the scheme for  $^{137}\text{Cs}$  concentrating from seawater using chitosan and mixed ferrocyanides of Zn-K and Ni-K / E. Tokar', L. Zemskova, M. Tutov, I. Tananaev, I. Dovhyi, A. Egorin // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2020. – Vol. 325. – P. 567–575.

124. Egorin A. Chitosan-ferrocyanide sorbents for concentrating Cs-137 from seawater / A. Egorin, E. Tokar, L. Zemskova, N. Didenko, A. Portnyagin, Y. Azarova, M. Palamarchuk, I. Tananaev, V. Avramenko // Separation Science and Technology. – 2017. – Vol. 52. – P. 1983–1991.

125. Велешко А.Н. Хитозан – перспективный материал для выделения и концентрирования радионуклидов из природных и техногенных сред / А.Н. Велешко, И.Е. Велешко, Е.В. Румянцева, Н.А. Дмитриева // Экологические системы и приборы. – 2013. – № 11. – С. 8–15.

126. Egorin A. Concentrating cesium-137 from seawater using resorcinol-formaldehyde resin for radioecological monitoring / A. Egorin, M. Palamarchuk, E. Tokar, M. Tutov, D. Marinin, V. Avramenko // Radiochimica Acta. – 2017. – Vol. 105. – P. 121–127.

127. Егорин А.М. Извлечение  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды с использованием резорцинформальдегидной смолы / А.М. Егорин, М.С. Паламарчук, Э.А. Токар, М.В. Тутов, Ю.А. Азарова, И.Г. Тананаев, В.А. Авраменко // Радиохимия. – 2017. – Т. 59, № 2. – С. 142–146. [Egorin A.M. Sorption of  $^{137}\text{Cs}$  from seawater onto resorcinol-formaldehyde resin / A.M. Egorin, M.S. Palamarchuk, E.A. Tokar', M.V. Tutov, Y.A. Azarova, I.G. Tananaev, V.A. Avramenko // Radiochemistry. – 2017. – Vol. 59, No. 2. – P. 160–165.]

128. Милютин В.В. Сорбция цезия из щелочных растворов на резорцинформальдегидных сорбентах / В.В. Милютин, П.Г. Зеленин, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, Д.А. Кондруцкий // Радиохимия. – 2019. – Т. 61, № 6. – С. 507–511. [Milyutin V.V. Sorption of Cesium from Alkaline Solutions onto Resorcinol-Formaldehyde Sorbents / V.V. Milyutin, P.G. Zelenin, P.V. Kozlov,

M.B. Remizov, D.A. Kondrutskiy // *Radiochemistry*. – 2019. – Vol. 61, No. 6. – P. 714–718.]

129. Егорин А.М. Композитные селективные сорбенты для очистки морской воды от радионуклидов цезия и стронция / А.М. Егорин, Т.А. Сокольницкая, М.В. Тутов, Э.А. Токарь, М.Ю. Матвейкин, В.А. Авраменко // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 460, № 2. – С. 177–181. [Egorin A.M. Composite selective sorbents for sea water decontamination from cesium and strontium radionuclides / A.M. Egorin, T.A. Sokolnitskaya, M.Y. Matveikin, V.A. Avramenko, M.V. Tutov, E.A. Tokar' // *Doklady Physical Chemistry*. – 2015. – Vol. 460, No. 1. – P. 10–14.]

130. Solbrå S. Cesium and strontium ion exchange on the framework titanium silicate  $M_2Ti_2O_3SiO_4 \cdot nH_2O$  ( $M = H, Na$ ) / S. Solbrå, N. Allison, S. Waite, S.V. Mikhalovsky, A.I. Bortun, L.N. Bortun, A. Clearfield // *Environmental Science and Technology*. – 2001. – Vol. 35. – P. 626–629.

131. Пшинко Г.Н. Сорбция-десорбция  $^{137}Cs$  и  $^{90}Sr$  в процессах миграции и дезактивации / Г.Н. Пшинко, С.А. Кобец, В.М. Федорова // *Ядерная энергетика та докiлля*. – 2014. – № 2. – С. 32–39.

132. Батраков Г.Ф. Концентрирование цезия-137 из морской воды некоторыми селективными сорбентами / Г.Ф. Батраков, В.Н. Крылов, А.В. Степанов, Т.В. Чудиновских // *Морские гидрофизические исследования*. – 1977. – № 3 (78). – С. 155–160.

133. Степанов А.В. Селективные сорбенты для ядерно-гидрофизических исследований в океане / А.В. Степанов, А.Д. Земляной, Т.В. Чудиновских, В.Н. Крылов, Г.Ф. Батраков // *Морские гидрофизические исследования*. – 1978. – № 2 (81). – С. 133–149.

134. Тананаев И.В. Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов, В.Г. Кузнецов, А.П. Корольков. – М.: Наука, 1971. – 320 с.

135. Tan Zh. A theoretical study on the selective adsorption of  $NH_4^+$  and  $Cs^+$  on the phosphomolybdate ion / Zh. Tan, L. Dong, Zh. Huang, L. Du, X. Wang //

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2016. – Vol. 502. – P. 74–80.

136. Локшин Э.П. Очистка водно-солевых растворов фосфатами Ti(IV) и Zr(IV) / Э.П. Локшин, В.И. Иваненко, Х.-М.Б. Авсарагов, Н.А. Мельник, В.В. Владимирова, В.Т. Калинин // Атомная энергия. – 2002. – Т. 92, № 2. – С. 118–123.

137. El-Shazly E.A.A. Sorption of  $^{134}\text{Cs}$  radionuclide onto insoluble ferrocyanide loaded silica-gel / E.A.A. El-Shazly, G.A. Dakroury, H.H. Someda // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2021. – Vol. 329. – P. 437–449.

138. Kitikova N.V. Batch study of  $^{85}\text{Sr}$  adsorption from synthetic seawater solutions using phosphate sorbents / N.V. Kitikova, A.I. Ivanets, I.L. Shashkova, A.V. Radkevich, L.V. Shemet, L.V. Kul'bitskaya, M. Sillanpa // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2017. – Vol. 314. – P. 2437–2447.

139. Sangvanich T. Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica / T. Sangvanich, V. Sukwarotwat, R.J. Wiacek, R.M. Grudzien, G.E. Fryxell, R.Sh. Addleman, Ch. Timchalk, W. Yantasee // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 182. – P. 225–231.

140. Авраменко В.А. Сорбционное извлечение стронция из морской воды / В.А. Авраменко, В.В. Железнов, Е.В. Каплун, Т.А. Сокольницкая, А.А. Юхкам // Радиохимия. – 2001. – Т. 43, № 4. – С. 381–384. [Avramenko V.A. Sorption Recovery of Strontium from Seawater / V.A. Avramenko, V.V. Zheleznov, E.V. Kaplun, T.A. Sokol'nitskaya, A.A. Yukhkam // Radiochemistry. – 2001. – Vol. 43, No. 4. – P. 433–436.]

141. Авраменко В.А. Технологии переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих морскую воду // В.А. Авраменко, А.М. Егорин, Е.К. Папынов, Т.А. Сокольницкая, И.Г. Тананаев, В.И. Сергиенко // Радиохимия. – 2017. – Т. 59, № 4. – С. 355–360. [Avramenko V.A. Processes for treatment of liquid radioactive waste containing seawater / V.A. Avramenko, A.M. Egorin, E.K.

Papynov, T.A. Sokol'nitskaya, I.G. Tananaev, V.I. Sergienko // Radiochemistry. – 2017. – Vol. 59, No. 4. – P. 407–413.]

142. Милютин В.В. Сорбция радионуклидов цезия и стронция на кристаллических титаносиликатах щелочных металлов / В.В. Милютин, Н.А. Некрасова, Н.Ю. Яничева, Г.О. Калашникова, Я.Ю. Ганичева // Радиохимия. – 2017. – Т. 59, № 1. – С. 59–62. [Milyutin V.V. Sorption of cesium and strontium radionuclides onto crystalline alkali metal titanosilicates / V.V. Milyutin, N.A. Nekrasova, N.Y. Yanicheva, G.O. Kalashnikova, Ya.Yu. Ganicheva // Radiochemistry. – 2017. – Vol. 59, No. 1. – P. 65–69.]

143. Милютин В.В. Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии / В.В. Милютин, Н.А. Некрасова, Е.А. Козлитин // Труды Кольского Научного Центра РАН. – 2015. – № 5 (31). – С. 418–421.

144. Авраменко В.А. Проблемы переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих морскую воду / В.А. Авраменко, В.В. Железнов, В.Ю. Майоров, А.В. Пузь, Т.А. Сокольницкая // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 5. – 676.

145. Гордиенко П.С. Сорбция ионов стронция силикатами бария из растворов сложного солевого состава / П.С. Гордиенко, И.А. Шабалин, С.Б. Ярусова, С.Б. Буланова, В.Г. Курявый, В.В. Железнов, С.Н. Сомова, И.Г. Жевтун // Журнал неорганической химии. – 2019. – Т. 64, № 12. – С. 1326–1334. [Gordienko P.S. Sorption of strontium ions on barium silicates from solutions of complex salt composition / P.S. Gordienko, I.A. Shabalin, S.B. Yarusova, S.B. Bulanova, V.G. Kuryavyi, V.V. Zheleznov, S.N. Somova, I.G. Zhevtun // Russian Journal of Inorganic Chemistry– 2019. – Vol. 64, No. 12. – P. 1579–1586.]

146. Егорова Н.В. Неорганические сорбенты в радиохимическом анализе морской воды. Кремнефторид бария как коллектор стронция-90 / Н.В. Егорова, В.Н. Крылов, А.В. Степанов // Радиохимия. – 1978. – Т. 20, № 5. – С. 742–745.

147. Велешко А.Н. Сорбция радионуклидов композитными материалами на основе природного биополимера Микотон из растворов // А.Н. Велешко,

С.А. Кулюхин, И.Е. Велешко, А.Г. Домантовский, К.В. Розанов, И.А. Кислова // Радиохимия. – 2008. –Т. 50, № 5. – С. 439–445. [Veleshko A.N. Sorption of radionuclides from solutions with composite materials based on Mikoton natural biopolymer / A.N. Veleshko, S.A. Kulyukhin, I.E. Veleshko, A.G. Domantovskii, K.V. Rozanov, I.A. Kislova // Radiochemistry. – 2008. – Vol. 50, No. 5. – P. 508–514.]

148. Egorin A. Investigation of Sr uptake by birnessite-type sorbents from seawater / A. Egorin, T. Sokolnitskaya, Y. Azarova, A. Portnyagin, M. Balanov, D. Misko, E. Shelestyuk, A. Kalashnikova, E. Tokar, I. Tananaev, V. Avramenko // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2018. – Vol. 317. – P. 243–251.

149. Ivanets A.I. Sorption behavior of  $^{85}\text{Sr}$  onto manganese oxides with tunnel structure / A.I. Ivanets, V.G. Prozorovich, T.F. Kouznetsova, A.V. Radkevich, P.V. Krivoshapkin, E.F. Krivoshapkina, M. Sillanpää // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2018. – Vol. 316, No. 2. – P. 673–683.

150. Авраменко В.А. Переработка жидких радиоактивных отходов, содержащих морскую воду / В.А. Авраменко, А.М. Егорин, В.Ю. Майоров, Т.А. Сокольницкая, В.И. Сергиенко // Вопросы радиационной безопасности. – 2015. – № 3 (79). – С. 42–51.

151. Voronina A.V. Sorption of  $^{90}\text{Sr}$  by a T-3K carbonate-containing zirconium dioxide / A.V. Voronina, N.V. Belokonova, A.K. Suetina, V.S. Semenishchev // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2022. – Vol. 331. – P. 4021–4030.

152. Hong H.-J. Preparation of highly stable zeolite-alginate foam composite for strontium ( $^{90}\text{Sr}$ ) removal from seawater and evaluation of Sr adsorption performance / H.-J. Hong, B.-G. Kim, J. Ryu, I.-S. Park, K.-S. Chung, S.M. Lee, J.-B. Lee, H.S. Jeong, H. Kim, T. Ryu // Journal of Environmental Management. – 2018. – Vol. 205. – P. 192–200.

153. Li G. A hydrolytically stable anionic layered indium–organic framework for the efficient removal of  $^{90}\text{Sr}$  from seawater / G. Li, G. Ji, W. Liu, J. Zhang, L.

Song, L. Cheng, X. Wang, Y. Wang, J. Liu, X. Chen, X. Sun, J. Diwu // Dalton Transactions. – 2019. – Vol. 48. – P. 17858–17863.

154. Нестеров С.В. Краун-эфир в радиохимии. Достижения и перспективы / С.В. Нестеров // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 9. – С. 840–855. [Nesterov S.V. Crown ethers in radiochemistry. Advances and prospects / S.V. Nesterov // Russian Chemical Reviews. – 2000. – Vol. 69, No. 9. – P. 769–782.]

155. Бежин Н.А. Сорбенты на основе краун-эфиров: получение и применение для извлечения стронция / Бежин Н.А., Довгий И.И. // Успехи химии. – 2015. – Т. 84, № 12. – С. 1279–1293. [Bezhin N.A. Sorbents based on crown ethers: preparation and application for the sorption of strontium / N.A. Bezhin, I.I. Dovhyi // Russian Chemical Reviews. – 2015. – Vol. 84, No. 12. – P. 1279–1293.]

156. Бежин Н.А. Извлечение стронция и свинца сорбентами импрегнированного типа на основе ди-трет-бутилдициклогексил-18-крауна-6 и ионной жидкости / Н.А. Бежин, И.И. Довгий, В.В. Милютин, Н.А. Некрасова, Э.А. Токар, И.Г. Тананаев // Радиохимия. – 2019. – Т. 61, № 6. – С. 495–500. [Bezhin N.A. Sorption of Strontium and Lead by Impregnated Sorbents Based on Di(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 and an Ionic Liquid / N.A. Bezhin, I.I. Dovhyi, V.V. Milyutin, N.A. Nekrasova, E.A. Tokar, I.G. Tananaev // Radiochemistry. – 2019. – Vol. 61. – P. 700–706.]

157. Horwitz E.Ph. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin / E.Ph. Horwitz, R. Chiarizia, M.L. Dietz // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1992. – Vol. 10, No 2. – P. 313–336.

158. Chuang J.T. Extraction chromatographic separation of carrier-free  $^{90}\text{Y}$  from  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  generator by crown ether coated silica gels / J.T. Chuang, J.G. Lo // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1996. – Vol. 204. – P. 83–93.

159. Dietz M.L. Characterization of an improved extraction chromatographic material for the separation and preconcentration of strontium from acidic media / M.L. Dietz, J. Yaeger, L.R. Jr. Sajdak, M.P. Jensen // Separation Science and Technology. – 2005. – Vol. 40, No 1–3. – P. 349–366.

160. Якшин В.В. Извлечение металлов из азотнокислых растворов макроциклическим эндорецептором дициклогексил-18-краун-6, иммобилизованным в полимерной матрице / В.В. Якшин, О.М. Вилкова, Н.А. Царенко, А.Ю. Цивадзе // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 430, № 6. – С. 776–779. [Yakshin V.V. Metal extraction from nitric acid solutions by the macrocyclic endoreceptor dicyclohexyl-18-crown-6 immobilized in a polymer matrix / V.V. Yakshin, O.M. Vilкова, N.A. Tsarenko, A.Yu. Tsivadze // Doklady Chemistry. – 2010. – Vol. 430. – P. 54–57.]

161. Zhang A. Preparation of macroporous silica-based crown ether materials for strontium separation / A. Zhang, C. Xiao, Y. Liu, Q. Hu, C. Chen, E. Kuraoka // Journal of Porous Materials. – 2010. – Vol. 17, No. 2. – P. 153–161.

162. Surman J.J. Development and characterization of a new Sr selective resin for the rapid determination of  $^{90}\text{Sr}$  in environmental water samples / J.J. Surman, J.M. Pates, H. Zhang, S. Happel // Talanta. – 2014. – Vol. 129. – P. 623–628.

163. Maxwell S.L. Rapid determination of radiostrontium in seawater samples / S.L. Maxwell, B.K. Culligan, R.C. Utsey // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2013. – Vol. 298. – P. 867–875.

164. Strontium-89,90 in Water – SR Resin – URL: [https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/02/srw01-15\\_sr-water.pdf](https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/02/srw01-15_sr-water.pdf) (дата обращения 16.04.2024)

165. Gu P. Recent advances in layered double hydroxide-based nanomaterials for the removal of radionuclides from aqueous solution / P. Gu, S. Zhang, X. Li, X. Wang, T. Wen, R. Jehan, A. Alsaedi, T. Hayat, X. Wang // Environmental Pollution. – 2018. – Vol. 240. – P. 493–505.

166. Matskevich A.I. Study on the adsorption of strontium on granular manganese oxide / A.I. Matskevich, E.A. Tokar', N.P. Ivanov, T.A. Sokolnitskaya, Yu.A. Parot'kina, A.N. Dran'kov, V.E. Silant'ev, A.M. Egorin // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2021. – Vol. 327. – P. 1005–1017.

167. Handley-Sidhu S. Influence of pH, competing ions, and salinity on the sorption of strontium and cobalt onto biogenic hydroxyapatite / S. Handley-Sidhu,

T.K. Mullan, Q. Grail, M. Albadarneh, T. Ohnuki, L. Macaskie // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – 23361.

168. Proskurnin V.Yu. Plutonium and americium in the deep Black Sea bottom sediments / V.Yu. Proskurnin, N.N. Tereshchenko, A.A. Paraskiv, O.D. Chuzhikova-Proskurnina // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2021. – Vol. 229–230. – 106540.

169. Bowen V.T. Fallout radionuclides in the Pacific Ocean; Vertical and horizontal distributions, largely from GEOSECS stations / V.T. Bowen, V.E. Noshkin, H.D. Livingston, H.L. Volchok // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1980. – Vol. 49. – P. 411–434.

170. Maxwell S.L. Rapid determination of actinides in seawater samples / S.L. Maxwell, B.K. Culligan, J.B. Hutchison, R.C. Utsey, D.R. McAlister // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2014. – Vol. 300. – P. 1175–1189.

171. Qiao J. Sequential injection method for rapid and simultaneous determination of  $^{236}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ , and Pu isotopes in seawater / J. Qiao, X. Hou, P. Steier, R. Golser // *Analytical Chemistry*. – 2013. – Vol. 85. – P. 11026–11033.

172. Suriyanarayanan S. Assessment of  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in marine biota of the Mallipattinam ecosystem of Tamil Nadu, India / S. Suriyanarayanan, G.M. Brahmanandhan, K. Samivel, S. Ravikumar, P. Shahul Hameed // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2010. – Vol. 101. – P. 1007–1010.

173. Rigaud S. A methods assessment and recommendations for improving calculations and reducing uncertainties in the determination of  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  activities in seawater / S. Rigaud, V. Puigcorbé, P. Cámara-Mor, N. Casacuberta, M. Roca-Martí, J. Garcia-Orellana, C.R. Benitez-Nelson, P. Masqué, T. Church // *Limnology and Oceanography: Methods*. – 2013. – Vol. 11. – P. 561–571.

174. Roca-Martí M. Quantifying  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  Disequilibrium in Seawater: A Comparison of Two Precipitation Methods With Differing Results / M. Roca-Martí, V. Puigcorbé, M. Castrillejo, N. Casacuberta, J. Garcia-Orellana, J.K. Cochran, P. Masqué // *Frontiers in Marine Science*. – 2021. – Vol. 8. – 684484.

175. Burnett J.L. Pre-concentration of short-lived radionuclides using manganese dioxide precipitation from surface waters / J.L. Burnett, I.W. Croudace, P.E. Warwick // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2012. – Vol. 292. – P. 25–28.

176. Horwitz E.Ph. A lead-selective extraction chromatographic resin and its application to the isolation of lead from geological samples / E.Ph. Horwitz, M.L. Dietz, S. Rhoads, C. Felinto, N.H. Gale, J. Houghton // *Analytica Chimica Acta*. – 1994. – Vol. 292. – P. 263–273.

177. Lead-210 and Polonium-210 in Water – PB Resin. – URL: [https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/02/pbw01-21\\_pb-po-water.pdf](https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/02/pbw01-21_pb-po-water.pdf) (дата обращения 16.04.2024)

178. Biggin C.D. A time efficient method for the determination of  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$  and  $^{210}\text{Po}$  activities in seawater using liquid scintillation spectrometry / C.D. Biggin, G.T. Cook, A.B. MacKenzie, J.M. Pates // *Analytical Chemistry*. – 2002. – Vol. 74. – P. 671–677.

179. Towler Ph.H. Magnetic recovery of radium, lead and polonium from seawater samples after preconcentration on a magnetic adsorbent of manganese dioxide coated magnetite / Ph.H. Towler, J.D. Smith, D.R. Dixon // *Analytica Chimica Acta*. – 1996. – Vol. 328. – P. 53–59.

180. Colley S. Particulate/solution analysis of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{230}\text{Th}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in sea water sampled by in-situ large volume filtration and sorption by manganese oxyhydroxide / S. Colley, J. Thomson // *Science of the Total Environment*. – 1994. – Vol. 155. – P. 273–283.

181. Surbeck H. Alpha spectrometry sample preparation using selectively adsorbing thin films / H. Surbeck // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2000. – Vol. 53, No. 1–2. – P. 97–100.

182. Hartman M.C. Adsorbers for in-situ collection and at-sea gamma analysis of dissolved thorium-234 in seawater. Technical Report / M.C. Hartman, K.O. Buesseler. – Woods Hole: WHOI, 1994. – 19 p.

183. Moore W.S. Sampling  $^{228}\text{Ra}$  in the deep ocean / W.S. Moore // *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. – 1976. – Vol. 23, No. 7. – P. 647–651.
184. Henderson P.B. Methodological advances for measuring low-level radium isotopes in seawater / P.B. Henderson, P.J. Morris, W.S. Moore, M.A. Charette // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2013. – Vol. 296. – P. 357–362.
185. Moon D.S. Preconcentration of radium isotopes from natural waters using  $\text{MnO}_2$  resin / D.S. Moon, W.C. Burnett, S. Nour, P. Horwitz, A. Bond // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2003. – Vol. 59, No. 4. – P. 255–262.
186. Moore W.S. Sources and fluxes of submarine groundwater discharge delineated by radium isotopes / W.S. Moore // *Biogeochemistry*. – 2003. – Vol. 66. – P. 75–93.
187. Charette M.A. GEOTRACES radium isotopes interlaboratory comparison experiment / M.A. Charette, H. Dulaiova, M.E. Gonneea, P.B. Henderson, W.S. Moore, J.C. Scholten, M.K. Pham // *Limnology and Oceanography Methods*. – 2012. – Vol. 10. – P. 451–463.
188. Rodellas V. Using the radium quartet to quantify submarine groundwater discharge and porewater exchange / V. Rodellas, J. Garcia-Orellana, G. Trezzi, P. Masqué, T.C. Stieglitz, H. Bokuniewicz, J.K. Cochran, E. Berdalet // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2017. – Vol. 196. – P. 58–73.
189. Thakur P. Optimal methods for preparation, separation, and determination of radium isotopes in environmental and biological samples / P. Thakur, A.L. Ward, A.M. González-Delgado // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2021. – Vol. 228. – 106522.
190. Kremenchutskii D.A. Distribution of beryllium-7 ( $^7\text{Be}$ ) in the Black Sea in the summer of 2016 / D.A. Kremenchutskii // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2018. – Vol. 31, No. 25. – P. 31569–31578.
191. Kremenchutskii D.A. Numerical simulation of the intra-annual evolution of beryllium-7 ( $^7\text{Be}$ ) in the surface layer of the Black Sea / D.A. Kremenchutskii,

O.A. Dymova, G.F. Batrakov, S.K. Konovalov // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2018. – Vol. 11, No. 25. – P. 11120–11127.

192. Athon M.T. Sorption of selected radionuclides on different MnO<sub>2</sub> phases / M.T. Athon, G.E. Fryxell, Ch.-Y. Chuang, P.H. Santschi A.D. // *Environmental Chemistry*. – 2017. – Vol. 14, No. 4. – P. 207–214.

193. Савенко В.С. Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле / В.С. Савенко, А.В. Савенко. – М.: ГЕОС, 2007. – 248 с.

194. Van Mooy B.A.S. Major role of planktonic phosphate reduction in the marine phosphorus redox cycle / B.A.S. Van Mooy, A. Krupke, S.T. Dyrman, H.F. Fredricks, K.R. Frischkorn, J.E. Ossolinski, D.J. Repeta, M. Rouco, J.D. Seewald, S.P. Sylva // *Science*. – 2015. – Vol. 348. – P. 783–785.

195. Sorokin Yu.I. Radioisotopic Methods in Hydrobiology / Yu.I. Sorokin. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1999. – 321 p.

196. Lal D. Twin cosmogenic radiotracer studies of phosphorus recycling and chemical fluxes in the upper ocean / D. Lal, Y. Chung, T. Platt, T. Lee // *Limnology and Oceanography*. – 1988. – Vol. 33, No. 6, part 2. – P. 1559–1567.

197. Lee T. Techniques for extraction of dissolved inorganic and organic phosphorus from large volumes of sea water / T. Lee, D. Lal // *Analytica Chimica Acta*. – 1992. – Vol. 260, No. 1. – P. 113–121.

198. Goel P.S. Study of Cosmic Ray Produced Short-Lived P<sup>32</sup>, P<sup>33</sup>, Be<sup>7</sup>, and S<sup>35</sup> in Tropical Latitudes / P.S. Goel, N. Narasappaya, C. Prabhakara, R. Thor, P.K. Zutshi // *Tellus*. – 1959. – Vol. 11. – P. 91–100.

199. Benitez-Nelson C.R. Temporal variability of inorganic and organic phosphorus in the coastal ocean / C.R. Benitez-Nelson, K.O. Buesseler // *Nature*. – 1999. – Vol. 398. – P. 502–505.

200. Buesseler K.O. High-resolution spatial and temporal measurements of particulate organic carbon flux using thorium-234 in the northeast Pacific Ocean during the EXport Processes in the Ocean from RemoTe Sensing field campaign / K.O. Buesseler, C.R. Benitez-Nelson, M. Roca-Martí, A.M. Wyatt, L. Resplandy,

S.J. Clevenger, J.A. Drysdale, M.L. Estapa, S. Pike, B.P. Umhau // *Elementa: Science of the Anthropocene*. – 2020. – Vol. 8, No. 1. – 030.

201. Tang Y. The export flux of particulate organic carbon derived from  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  disequilibria along the North Atlantic GEOTRACES GA01 transect: GEOVIDE cruise / Y. Tang, N. Lemaitre, M. Castrillejo, M. Roca-Martí, P. Masqué, G. Stewart // *Biogeosciences*. – 2019. – Vol. 16, No. 2. – P. 309–327.

202. Qiao J. An unknown source of reactor radionuclides in the Baltic Sea revealed by multi-isotope fingerprints / J. Qiao, H. Zhang, P. Steier, K. Hain, X. Hou, V.-P. Vartti, G.M. Henderson, M. Eriksson, A. Aldahan, G. Possnert, R. Golser // *Nature Communications*. – 2021. – Vol. 12. – 823.

203. Povinec P.P. Underwater gamma-spectrometry with HPGe and NaI (Tl) detectors / P.P. Povinec, I. Osvath, M.S. Baxter // *Applied Radiation and Isotopes*. – 1996. – Vol. 47. – P. 1127–1133.

204. Osvath I. Monitoring of radioactivity in NW Irish Sea water using a stationary underwater gamma-ray spectrometer with satellite data transmission / I. Osvath, P.P. Povinec, H.D. Livingston, T.P. Ryan, S. Mulsow, J.-F. Commanducci // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2005. – Vol. 263. – P. 437–440.

205. Pavlidou A. Chemical inputs from a karstic submarine groundwater discharge (SGD) into an oligotrophic Mediterranean coastal area / A. Pavlidou, V.P. Papadopoulos, I. Hatzianestis, N. Simboura, D. Patiris, Ch. Tsabaris // *Science of the Total Environment*. – 2014. – Vol. 488–489. – P. 1–13.

206. Bezhin N.A. The Sorbents Based on Acrylic Fiber Impregnated by Iron Hydroxide (III): Production Methods, Properties, Application in Oceanographic Research / N.A. Bezhin, M.A. Frolova, I.I. Dovhyi, O.N. Kozlovskaya, E.V. Slizchenko, I.G. Shibetskaia, V.A. Khlystov, E.A. Tokar', I.G. Tananaev // *Water*. – 2022. – Vol. 14, No. 15. – 2303.

207. Товарный знак 377834 Российская Федерация. ФЕРНЕЛ / ООО «Урал Процесс Инжиниринг Компания (УПЕК)» заявители и

патентообладатели ООО «Урал Процесс Инжиниринг Компания (УПЕК)». – № 2007719823, заявл. 21.06.2007; опубл. 25.05.2009. – 1 с.

208. Frolova M.A. Assessment of Seasonal Variability in Phosphorus Biodynamics by Cosmogenic Isotopes  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  around Balaklava Coast / M.A. Frolova, N.A. Bezhin, E.V. Slizchenko, O.N. Kozlovskaya, I.G. Tananaev // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, No. 5. – 1791.

209. Matel L. Composite sorbents for radionuclide separation / L. Matel, S. Dulanska, V. Silikova // *XXXIX Days of Radiation Protection. Proceedings of Presentations and Posters. 6–10 November 2017. Bratislava*. – p. 578.

210. Nada A.M.A. Physicochemical Studies of Cation Ion Exchange Wood Pulp / A.M.A. Nada, W.M. Moussa, S.A. El-Mongy, E.S.A. El-Sayed // *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. – 2009. – Vol. 3, No. 1. – P. 9–16.

211. Sharygin L.M. New Inorganic Sorbent for Ion-Selective Purification of Liquid Radioactive Wastes / L.M. Sharygin, A.Y. Muromskii // *Atomic Energy*. – 2000. – Vol. 89. – P. 658–662.

212. Шарыгин Л.М. Неорганический сорбент для ионоселективной очистки жидких радиоактивных отходов / Л.М. Шарыгин, А.Ю. Муромский // *Радиохимия*. – 2004. – Т. 46, № 2. – С. 171–175. [Sharygin L.M. Inorganic Sorbent for Selective Treatment of Liquid Radioactive Wastes / L.M. Sharygin, A.Yu. Muromskii // *Radiochemistry*. – 2004. – Vol. 46, No. 2. – P. 185–189.]

213. Yurmanov V.A. Chemistry and Corrosion Issues in Supercritical Water Reactors / V.A. Yurmanov, V.N. Belous, V.N. Vasina, E.V. Yurmanov // *Proceedings of the Nuclear Plant Chemistry Conference (NPC 2010). 3 – 7 October 2010 Quebec*. – P. 3–8.

214. Иванец А.И. Сорбция  $^{90}\text{Sr}$  оксидами марганца, полученными в водно-этанольной среде / Иванец А.И., Милютин В.В., Прозорович В.Г., Кузнецова Т.Ф., Петровская А.О., Некрасова Н.А. // *Радиохимия*. – 2019. – Т. 61, № 6. – С. 501–506. [Ivanets A.I. Sorption of  $^{90}\text{Sr}$  onto Manganese Oxides Prepared in Aqueous-Ethanol Media / A.I. Ivanets, V.V. Milyutin, V.G. Prozorovich, T.F.

Kuznetsova, A.O. Petrovskaya, N.A. Nekrasova // *Radiochemistry*. – 2019. – Vol. 61. – P. 707–713.]

215. Dovhyi I.I. MnO<sub>2</sub> fiber as a sorbent for radionuclides in oceanographic investigations / I.I. Dovhyi, D.A. Kremenchutskii, N.A. Bezhin, Ya.Yu. Tovarchii, Yu.G. Shibetskaya, A.M. Egorin, E.A. Tokar, I.G. Tananaev // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2020. – Vol. 323. – P. 539–547.

216. Довгий И.И. Извлечение изотопов радия из морской воды / И.И. Довгий, Я.Ю. Товарчий, Ю.Г. Шибецкая, Н.А. Бежин, Д.А. Кременчуцкий // *Материалы IV Всероссийской научной конференции молодых ученых «Комплексные исследования Мирового океана»*. 22–26 апреля 2019 г. Севастополь. – С. 341–342.

217. Bezhin N.A. Physical and chemical regularities of phosphorus and beryllium recovery from the seawater by acrylate fiber based on iron(+3) hydroxide / N.A. Bezhin, M.A. Frolova, O.N. Kozlovskaya, E.V. Slizchenko, I.G. Shibetskaia, I.G. Tananaev // *Processes*. – 2022. – Vol. 10, No. 10. – 2010.

218. Lal D. A method for the extraction of trace elements from sea water / D. Lal, J.R. Arnold, B.L.K. Somayajulu // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1964. – Vol. 28, No. 7. – P. 1111–1117.

219. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 5 / Г. Брауэр, О. Глемзер, Г.-Л. Грубе, К. Густов, С. Герцог, Г. Лукс, Х. Мюллер, Е. Шварцман, К. Швохау, А. Зимон, И. Штреле; пер. с нем.; под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 360 с.

220. Harvey D. *Modern Analytical Chemistry* / D. Harvey. – Boston, Burr Ridge, Dubuque, Madison, New York, San Francisco, St. Louis, Bangkok, Bogotá, Caracas, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, Seoul, Singapore, Sydney, Taipei, Toronto: McGraw-Hill Higher Education, 2000. – 816 p.

221. Бежин Н.А. Новый сорбент на основе волокна, импрегнированного гидроксидом железа(+3) / Н.А. Бежин, О.Н. Козловская, Ю.Г. Шибецкая, И.И.

Довгий // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Моря России: Год науки и технологий в РФ – Десятилетие наук об океане ООН», 20–24 сентября 2021 г. Севастополь. – С. 353–354.

222. Krishnaswami S. Silicon, radium, thorium, and lead in seawater: In-situ extraction by synthetic fibre / S. Krishnaswami, D. Lal, B.L.K. Somayajulu, F.S. Dixon, S.A. Stonecipher, H. Craig // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1972. – Vol. 16, No. 1. – P. 84–90.

223. Xia X. Efficient adsorption of U(VI) using in low-level radioactive wastewater containing organic matter by amino groups modified polyacrylonitrile fibers / X. Xia, F. Dong, X. Nie, N. Pan, C. Liu, C. Ding, J. Wang, W. Cheng, H. He, S. Sun, Y. Zhang // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2022. – Vol. 331. – P. 921–936.

224. Bondar Y. Nanocomposite adsorbent based on polyacrylonitrile fibers for rapid and selective removal of Cs radionuclides / Y. Bondar, Y. Olkhovyk, S. Kuzenko // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2021. – Vol. 330. – P. 1221–1231.

225. Moore W.S. Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers / W.S. Moore, D.F. Reid // *Journal of Geophysical Research*. – 1973. – Vol. 78, No. 36. – P. 8880–8886.

226. Коростелев П.П. Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии / П.П. Коростелев. – М.: Металлургия, 1984. – 272 с.

227. Karamanev D.G. Rapid simultaneous quantitative determination of ferric and ferrous ions in drainage waters and similar solutions / D.G. Karamanev, L.N. Nikolov, V. Mamatarikova // *Minerals Engineering*. – 2002. – Vol. 15, No. 5. – P. 341–346.

228. Сорокин Ю.И. Черное море: Природа, ресурсы / Ю.И. Сорокин. – М.: Наука, 1982. – 217 с.

229. Проект «Моря СССР». Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Том IV. Черное море. Выпуск 2. Гидрохимические условия и океанологические основы формирования биологической продуктивности / Под ред.

А.И. Симонова, А.И. Рябина, Д.Е. Гершановича. – СПб.: Гидрометеоздат, 1992. – 272 с.

230. Bezhin N.A. Study of sorbents for analysis of radiocesium in seawater samples by one-column method / N.A. Bezhin, I.I. Dovhyi, V.V. Milyutin, V.O. Kartakov, E.A. Kozlitin, A.M. Egorin, E.A. Tokar', I.G. Tananaev // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2021. – Vol. 327. – P. 1095–1103.

231. Милютин В.В. Извлечение  $^{90}\text{Sr}$  из азотнокислых растворов сорбентами на основе ди-трет-бутилдициклогексил-18-краун-6 / В.В. Милютин, Н.А. Некрасова, И.И. Довгий, Н.А. Бежин, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе // Радиохимия. – 2017. – Т. 59, № 2. – С. 147–149. [Milyutin V.V. Removal of  $^{90}\text{Sr}$  from nitric acid solutions with sorbents based on di-tert-butylidicyclohexyl-18-crown-6 / V.V. Milyutin, N.A. Nekrasova, V.E. Baulin, A.Y. Tsivadze, I.I. Dovhyi, N.A. Bezhin // Radiochemistry. – 2017. – Vol. 59, No. 2. – С. 166–169.]

232. Руководство по эксплуатации ГКНЖ. 91.000.000 РЭ. Спектрометр атомно-абсорбционный «Квант-2МТ» («Квант-2М1»). – М.: ООО «КОРТЭК» 2015. – 115с.

233. РД 52.24.377–2021. Массовая концентрация алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка в водах. Методика измерений атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией проб. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2021. – 38 с.

234. РД 52.10.738-2010. Массовая концентрация фосфатов в морских водах. – М.: ОАО ФОР, 2010. – 27 с.

235. Довгий И.И. Изучение субмаринной разгрузки подземных вод у м. Ая: мультитрассерный подход / И.И. Довгий, Н.А. Бежин, Д.А. Кременчуцкий, О.Н. Козловская, А.И. Чепыженко, А.В. Вертерич, Я.Ю. Товарчий, Ю.Г. Шибеецкая, Д.Ю. Чайкин // Морской гидрофизический журнал. – 2021. – Т. 37, № 1. – С. 57–72. [Dovhyi I.I. Multi-tracer Approach to Submarine Groundwater

Discharge at Cape Ayia / I.I. Dovhyi, N.A. Bezhin, D.A. Kremenchutskii, O.N. Kozlovskaya, A.I. Chepyzhenko, A.V. Verterich, Y.Yu. Tovarchiy, Yu.G. Shibetskaya, D.Yu. Chaykin // *Physical Oceanography*. – 2021. – Vol. 28, No. 1. – P. 52–66.]

236. Довгий И.И. Распределение  $^{137}\text{Cs}$  в поверхностном слое Черного моря летом 2017 / И.И. Довгий, Д.А. Кременчуцкий, Н.А. Бежин, О.Н. Козловская, В.В. Милютин, Е.А. Козлитин // *Морской гидрофизический журнал*. – 2020. – Т. 36, № 2. – С. 166–175. [Dovhyi I.I. Distribution of  $^{137}\text{Cs}$  in the Surface Mixed Layer of the Black Sea in summer 2017 / I.I. Dovhyi, D.A. Kremenchutskii, N.A. Bezhin, O.N. Kozlovskaya, V.V. Milyutin, E.A. Kozlitin // *Physical Oceanology*. – 2020. – Vol. 36, No. 2. – P. 387–396.]

237. Bezhin N.A. Investigation of  $^{137}\text{Cs}$  distribution in the surface layer of the Black Sea using various types of sorbents / N.A. Bezhin, D.A. Kremenchukskiy E.V. Slizchenko, O.N. Kozlovskaya, I.G. Shibetskaia, V.V. Milyutin, I.G. Tananaev // *Processes*. – 2023. – Vol. 11, No. 2. – 603.

238. Bezhin N.A.  $^7\text{Be}$  Recovery from Seawater by Sorbents of Various Types / N.A. Bezhin, I.G. Shibetskaia, O.N. Kozlovskaya, E.V. Slizchenko, I.G. Tananaev // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, No. 11. – 4088.

239. Методика измерений объемной активности изотопов радия ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ) в пробах природных вод альфа-бета-радиометрическим методом с радиохимической подготовкой. – М.: ФГБУ «ВИМС», 2021. – 15 с.

240. Kozlovskaya O.N. Estimation of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  Content Using Various Types of Sorbents and Their Distribution in the Surface Layer of the Black Sea / O.N. Kozlovskaya, I.G. Shibetskaia, N.A. Bezhin, I.G. Tananaev // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, No. 5. – 1935.

241. Шибецкая Ю.Г. Распределение долгоживущих изотопов радия в Черном море / Ю.Г. Шибецкая, О.Н. Козловская, В.А. Разина, Н.А. Бежин // *Материалы научной конференции молодых учёных «Комплексные исследования Мирового океана»*. 15-19 мая 2023 г. Санкт-Петербург. – С. 407–408.

242. Методика измерений объемной активности полония-210 ( $^{210}\text{Po}$ ) и свинца-210 ( $^{210}\text{Pb}$ ) в пробах природных (пресных и минерализованных), технологических и сточных вод альфа-бета-радиометрическим методом с радиохимической подготовкой. – М.: ФГБУ «ВИМС», 2021. – 15 с.

243. Бетенеков Н.Д. Радиоэкологический мониторинг: учеб. пособие / Н.Д. Бетенеков. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 208 с.

244. Слизченко Е.В. Потоки и распределение  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  в Черном море // Слизченко Е.В., Бежин Н.А., Шибецкая Ю.Г., Козловская О.Н. // Материалы научной конференции молодых учёных «Комплексные исследования Мирового океана». 15–19 мая 2023 г. Санкт-Петербург. – С. 399–400.

245. РД 52.10.744-2010. Массовая концентрация кремния в морской воде. – М.: ОАО ФОП, 2010. – 14 с.

246. Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана. – М.: Изд-во ВНИРО, 2003. – 202 с.

247. Methods of seawater analysis / Eds. K. Grasshoff, K. Kremling, M. Ehrhardt. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2007. – 632 p.

248. Kondrat'ev S.I. Hydrological and chemical characteristics of the submarine freshwater source near Cape Aiya / S.I. Kondrat'ev, Yu.T. Shchetinin, N.N. Dolotov, A.I. Androssovich // Physical Oceanography. – 1998. – Vol. 9, No. 3. – P. 217–224.

249. Kondratev S.I. Submarine springs of fresh water in the region from Cape Feolent to Cape Sarych / S.I. Kondratev, V.V. Dolotov, Yu.G. Moiseev, Yu.T. Shchetinin // Physical Oceanography. – 2000. – Vol. 10, No. 3. – P. 257–272.

250. Кондратьев С.И. Наблюдения субмаринной разгрузки подземных вод (Южный берег Крыма) / С.И. Кондратьев, А.В. Прусов, Ю.Г. Юровский // Морской гидрофизический журнал. – 2010. – № 1. – С. 32–45. [Kondratiev S.I. Observations of submarine discharge of groundwater (Southern coast of Crimea) / S.I. Kondratiev, A.V. Prusov, Yu.G. Yurovsky // Marine Hydrophysical Journal. – 2010. – Vol. 20, No. 1. – P. 32–45.]

251. Buesseler K.O. Do upper-ocean sediment traps provide an accurate record of particle flux? / K.O. Buesseler // *Nature*. – 1991. – Vol. 353. – P. 420–423.

252. Гулин С.Б. Оценка скорости седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя водной толщи пролива Брансфилд (западная Антарктика) с использованием тория-234 в качестве природного радиотрассера / С.Б. Гулин, Э.З. Самышев, Н.А. Стокозов, А.А. Сысоев // *Украинский антарктический журнал*. – 2003. – №1. – С. 30–36.

253. Roca-Martí M. Carbon export fluxes and export efficiency in the central Arctic during the record sea-ice minimum in 2012: a joint  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  and  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  study / M. Roca-Martí, V. Puigcorbé, M.M. Rutgers van der Loeff, C. Katlein, M. Fernández-Méndez, I. Peeken, P. Masqué // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. – 2016. – Vol. 121, No. 7. – P. 5030–5049.

254. Chen M. Determination of cosmogenic  $^{32}\text{P}$  and  $^{33}\text{P}$  in environmental samples / M. Chen, Z. Yang, L. Zhang, Y. Qiu, Q. Ma, Y. Huang // *Acta Oceanologica Sinica*. – 2013. – Vol. 32, No. 6. – P. 18–25.

255. Charlot G. Les methodes de la chimie analytique. Quatrie`me e`dition entie`rement refondue / G. Charlot. –Paris: Masson et Cie, 1961. – 1204 p.

256. Dovhyi I.I. Atmospheric Depositional Fluxes of Cosmogenic  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  and  $^7\text{Be}$  in the Sevastopol Region / I.I. Dovhyi, D.A. Kremenchutskii, V.Yu. Proskurnin, O.N. Kozlovskaya // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2017. – Vol. 314, No. 3. – P. 1643–1652.

257. Довгий И.И. Изучение биодинамики фосфора в акватории Гераклейского полуострова с использованием изотопов  $^{32}, ^{33}\text{P}$  / И.И. Довгий, Д.А. Кременчуцкий, О.Н. Козловская, Н.А. Бежин, В.Ю. Проскурнин // *Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. Биология. Химия*. – 2019. – Т. 5 (71), № 1. – С. 221–233.

258. Довгий И.И. Использование космогенных радиоизотопов  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  для изучения биодинамики фосфора в акватории гераклейского полуострова в весенний период / И.И. Довгий, Д.А. Кременчуцкий, О.Н. Козловская, Н.А.

Бежин, В.А. Хлыстов, В.Ю. Проскурнин // Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. Биология. Химия. – 2020. – Т. 6 (72), № 1. – С. 274–286.

259. Lomas M.W. Sargasso Sea phosphorus biogeochemistry. An important role for dissolved organic phosphorus (DOP) / M.W. Lomas, A.L. Burke, D.A. Lomas, D.W. Bell, C. Shen, S.T. Dyhrman, J.W. Ammerman // Biogeosciences. – 2010. – Vol. 7, No. 2. – P. 695–710.

260. Fochler H.S. Infrared and NMR spectroscopic studies of the thermal degradation of polyacrylonitrile / H.S. Fochler, J.R. Mooney, L.E. Ball, R.D. Boyer, J.G. Grasselli // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. – 1985. – Vol. 41, No. 1–2. – P. 271–278.

261. Julien C.M. Lattice vibrations of manganese oxides / C.M. Julien, M. Massot, C. Poinsignon // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2004. – Vol. 60, No. 3. – P. 689–700.

262. Kang L. IR spectra of manganese oxides with either layered or tunnel structures / L. Kang, M. Zhang, Z.H. Liu, K. Ooi // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2007. – Vol. 67, No. 3–4. – P. 864–869.

263. Jing M. Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350–600°C / M. Jing, Ch. Wang, Q. Wang, Y.-J. Bai, B. Zhu // Polymer Degradation and Stability. – 2007. – Vol. 92, No. 9. – P. 1737–1742.

264. Rutgers van der Loeff M. U- and Th-series nuclides as tracers of particle dynamics, scavenging and biogeochemical cycles in the oceans / M. Rutgers van der Loeff, W. Geibert // Vol. 13, U–Th series nuclides in aquatic systems / Eds. S. Krishnasvami, J.K. Cochran. – Amsterdam: Elsevier, 2008. – P. 227–268.

265. Логачева В.А. ИК-спектроскопия пленочной системы Fe–TiO<sub>2</sub>, полученной методом магнетронного распыления / В.А. Логачева, Н.Н. Афонин, А.Н. Лукин, Л.Н. Никитин, Ю.А. Киселева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т. 19, № 2. – С. 239–247.

266. Karki H.P. Cellulose/polyacrylonitrile electrospun composite fiber for effective separation of the surfactant-free oil-in-water mixture under a versatile condition / H.P. Karki, L. Kafle, D.P. Ojha, J.H. Song, H.J. Kim // *Sep. Purif. Technol.* – 2019. – Vol. 210. – P. 913–919.

267. Bezhin N.A. Radionuclides Recovery from Seawater Using FIC and FIC A Sorbents / N.A. Bezhin, V.V. Milyutin, N.V. Kuzmenkova, I.G. Shibetskaia, O.N. Kozlovskaia, E.V. Slizchenko, V.A. Razina, I.G. Tananaev // *Materials.* – 2023. – Vol. 16, No. 11. – 4181.

268. Бежин Н.А. Сорбционное концентрирование  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды / Н.А. Бежин, И.И. Довгий // Сборник тезисов докладов VI Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение». 26–29 октября 2020 г. Томск. – С. 94.

269. Бежин Н.А. Сорбция  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды сорбентами различных типов / Н.А. Бежин, И.И. Довгий, В.В. Милютин // *Материалы VI Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием* 26 сентября – 2 октября 2021 г. Краснодар. – С. 257.

270. Milyutin V.V. Adsorption techniques for decontaminating liquid radioactive waste and radionuclide-contaminated natural water / V.V. Milyutin, N.A. Nekrasova, V.O. Kaptakov, E.A. Kozlinitet // *Adsorption.* – 2023. – Vol. 29. – P. 323–334.

271. Shibetskaia I.G. New Sorbents Based on Polyacrylonitrile Fiber and Transition Metal Ferrocyanides for  $^{137}\text{Cs}$  Recovery from Various Composition Solutions / I.G. Shibetskaia, V.A. Razina, N.A. Bezhin, E.A. Tokar', V.V. Milyutin, N.A. Nekrasova, V.S. Yankovskaya, I.G. Tananaev // *Applied Sciences.* – 2024. – Vol. 14. – 627.

272. Cs resins. – URL: [https://www.triskem-international.com/scripts/files/60afaea04a7ff1.96735236/PS\\_AMP-PAN](https://www.triskem-international.com/scripts/files/60afaea04a7ff1.96735236/PS_AMP-PAN) (дата обращения 16.04.2024).

273. Bezhin N.A. Separation of radiostrontium from seawater using various types of sorbents / N.A. Bezhin, I.I. Dovhyi, S.V. Kapranov, N.I. Bobko, V.V.

Milyutin, V.O. Kartakov, E.A. Kozlitsin, I.G. Tananaev // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2021. – Vol. 328. – P. 1199–1209.

274. Бежин Н.А. Сорбционное концентрирование  $^{90}\text{Sr}$  из морской воды для решения задач радиоэкологии / Н.А. Бежин, И.И. Довгий // Тезисы докладов III Международной (XVI Региональной) научной конференции «Техногенные системы и экологический риск». 21-22 мая 2020 г. Обнинск. – С. 230–232.

275. Бежин Н.А. Сорбционное концентрирование стронция и цезия из морской воды / Н.А. Бежин, И.И. Довгий // Тезисы докладов всероссийской научной конференции «Моря России: исследования береговой и шельфовой зон» (XXVIII Береговая конференция). 21–25 сентября 2020 г. Севастополь. – С. 361–362.

276. Бежин Н.А. Концентрирование цезия и стронция из морской воды сорбентами различных типов / Н.А. Бежин, И.И. Довгий, В.В. Милютин // Материалы Всероссийского симпозиума «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях». 27 октября – 3 ноября 2021 г. Севастополь. – С. 66.

277. Waser N.A. Determination of natural  $^{32}\text{P}$  and  $^{33}\text{P}$  in rainwater, marine particles and plankton by low-level beta counting / N.A. Waser, A.P. Fleer, T.R. Hammar, K.O. Buesseler, M.P. Bacon // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 1994. – Vol. 338, No. 2–3. – P. 560–567.

278. Бежин Н.А. Извлечение радиоизотопов из морской среды для решения задач океанологии / Н.А. Бежин, И.И. Довгий // Материалы научной конференции молодых учёных «Комплексные исследования Мирового океана». 18-22 мая 2020 г. Калининград. – С. 358.

279. Na C.-K. Applicability of ferric(III) hydroxide as a phosphate-selective adsorbent for sewage treatment / C.-K. Na, G.-Y. Park, H. J. Park // *Water Science and Technology*. – 2021. – Vol. 83, No. 12. – P. 2911–2920.

280. Бежин Н.А. Концентрирование и изучение распределения техногенных, природных и космогенных радионуклидов в поверхностном

слое Черного моря / Н.А. Бежин, И.И. Довгий, О.Н. Козловская, Д.А. Кременчуцкий, Ю.Г. Шибеккая // Материалы VI Всероссийской научной конференции молодых ученых «Комплексные исследования Мирового океана». 18–24 апреля 2021 г. Москва. – С. 326–327.

281. Bezhin N.A. Physical and chemical regularities of cesium and strontium recovery from the seawater by sorbents of various types / N.A. Bezhin, I.I. Dovhyi, E.A. Tokar, I.G. Tananaev // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2021. – Vol. 330. – P. 1101–1111.

282. Бежин Н.А. Физико-химические закономерности извлечения цезия и стронция из морской воды сорбентами различных типов / Н.А. Бежин, И.И. Довгий, И.Г. Тананаев // Материалы XXII Всероссийской научно-практической конференции «Дни науки – 2022», посвященной 80-летию со дня основания НИЯУ МИФИ и 70-летию юбилею ОТИ НИЯУ МИФИ. 20 – 23 апреля 2022 г. Озёрск. – С. 22–24.

283. Dong L. Research on the application potential of spent biological activated carbon from BAC process to remove radionuclides  $\text{Sr}^{2+}$  from water / L. Dong, C. Wu, Y. Han, Sh. Pan, Zh. Wang, G. Zhang, L. Hou, P. Gu // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2021. – Vol. 327. – P. 1179–1190.

284. Атталла М.Ф. Выделение Cs из низкоактивных жидких отходов с помощью импрегнированного полимерного материала: кинетическое и термодинамическое исследование / М.Ф. Атталла, Е.Х. Борай, К.Ф. Аллан // Радиохимия. – 2009. – Т. 51, № 6. – С. 541–545. [Attallah M.F. Kinetic and thermodynamic studies for cesium removal from low-level liquid radioactive waste using impregnated polymeric material / M.F. Attallah, E.H. Borai, K.F. Allan // Radiochemistry. – 2009. – Vol. 51. – P. 622–627.]

285. Dakroury G.A. Utilization of olive pomace in nano MgO modification for sorption of Ni(II) and Cu(II) metal ions from aqueous solutions / G.A. Dakroury, Sh.F. Abo-Zahra, H.S. Hassan // Arabian Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 13. – P. 6510–6522.

286. El-Shazly E.A.A. Kinetic and isotherm studies for the sorption of  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$  radionuclides onto supported titanium oxide / E.A.A. El-Shazly, G.A. Dakroury, H.H. Someda // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2021. – Vol. 330. – P. 127–139.

287. Javadian H. Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyamidine/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution / H. Javadian // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – Vol. 20, No. 6. – P. 4233–4241.

288. Ho Y.S. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes / Ho Y.S., McKay G. // *Process Biochemistry*. – 1999. – Vol. 34, No. 5. – P. 451–465.

289. Хамизов Р.Х. О кинетическом уравнении псевдо-второго порядка в сорбционных процессах / Р.Х. Хамизов // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94, № 1. – С. 125–130. [Khamizov R.K. A Pseudo-Second Order Kinetic Equation for Sorption Processes / R.K. Khamizov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2020. – Vol. 94, No. 1. – P. 171–176.]

290. Maslova M. A novel sorbent based on Ti-Ca-Mg phosphates: synthesis, characterization, and sorption properties / M. Maslova, N. Mudruk, A. Ivanets, I. Shashkova, N. Kitikova // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – Vol. 27. – P. 3933–3949.

291. Dubinin M.M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface / M.M. Dubinin // *Chemical Reviews*. – 1960. – Vol. 60, No. 2. – P.235–241.

292. Hu Q. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis / Q. Hu, Zh. Zhang // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 277. – P. 646–648.

293. Chabani M. Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin / M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili // *Chemical Engineering Journal*. – 2006. – Vol. 125, No. 2. – P. 111–117.

294. Lakhdhar I. Development of a bio-based sorbent media for the removal of nickel ions from aqueous solutions / I. Lakhdhar, D. Belosinschi, P. Mangin, B.

Chabot // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 4, No. 3. – P. 3159–3169.

295. Tran H.N. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review / H.N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.-P. Chao // Water Research. – 2017. – Vol. 120. – P. 88–116.

296. Бежин Н.А. Сорбционное концентрирование радионуклидов из морской среды / Н.А. Бежин, И.И. Довгий, В.В. Милютин, И.Г. Тананаев // Сборник тезисов X Российской конференции с международным участием «Радиохимия 2022». 26–30 сентября 2022 г. Санкт-Петербург. – С. 158.

297. Бежин Н.А. Извлечение радионуклидов из морской воды / Н.А. Бежин, О.Н. Козловская, Е.В. Слизченко, Ю.Г. Шибецкая, И.И. Довгий // Материалы Всероссийской научной конференции «Моря России: вызовы отечественной науки». 26–30 сентября 2022 г. Севастополь. – С. 270 – 271.

298. Бежин Н.А. Сорбционное концентрирование  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды сорбентами марки Термоксид / Н.А. Бежин, И.Г. Тананаев // Вопросы радиационной безопасности. – 2022. – № 4 (108). – С. 30–38.

299. Bezhin N.A. Cesium-137 Recovery from Seawater by Sorption onto Termoxid Sorbents / N.A. Bezhin, I.G. Tananaev // Radiochemistry. – 2023. – Vol. 65, No. S1. – P. S36–S43.

300. Бежин Н.А. Извлечение радионуклидов из нейтральных сред сорбентами импрегнированного типа / Н.А. Бежин, И.И. Довгий, О.А. Коптева, А.А. Выдыш, В.В. Милютин // Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018». – Севастополь: СевГУ, 2018. – С. 150–152.

301. Козловская О.Н. Концентрирование изотопов радия из морской воды / Козловская О.Н., Ю.Г. Шибецкая, И.И. Довгий, Н.А. Бежин // Сборник тезисов X Российской конференции с международным участием «Радиохимия 2022». 26–30 сентября 2022 г. Санкт-Петербург. – С. 211.

302. Шибецкая Ю.Г. Акриловое волокно на основе гидроксида железа(+3): методы получения, свойства, применение в океанологических исследованиях / Ю.Г. Шибецкая, Е.В. Слизченко, Н.А. Бежин, И.И. Довгий, И.Г. Тананаев // Сборник тезисов X Российской конференции с международным участием «Радиохимия 2022». 26–30 сентября 2022 г. Санкт-Петербург. – С. 185.

303. Фролова М.А. Концентрирование фосфора сорбентами на основе акрилатного волокна, импрегнированного гидроксидом железа(III) / М.А. Фролова, Н.А. Бежин, О.Н. Козловская, И.Г. Тананаев // Радиохимия. – 2023. – Т. 65, № 4. – С. 317–328. [Frolova M.A. Concentration of phosphorus by sorbents based on acrylate fiber impregnated with iron(III) hydroxide / M.A. Frolova, N.A. Bezhin, O.N. Kozlovskaya, I.G. Tananaev // Radiochemistry. – 2023. – Vol. 65, No. 4. – P. 411–422.]

304. Бежин Н.А. Комплексное сорбционное концентрирование радионуклидов из морской воды // Н.А. Бежин, Ю.Г. Шибецкая, В.А. Разина, О.Н. Козловская, В.В. Милютин, И.Г. Тананаев // Материалы Всероссийской конференции «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» 15–22 октября 2023 г. Севастополь. – С. 58.

305. Dovhyi I. Distribution of  $^{137}\text{Cs}$  in the Surface Mixed Layer of the Black Sea in summer 2017 / I. Dovhyi, D. Kremenchutskii, O. Kozlovskaya, N. Bezhin, V. Milyutin, E. Kozlitin // Abstracts of the 26th International Conference of Pacific Congress on Marine Science and Technology (PACON-2019). 16–19 July 2019. Vladivostok. – P. 135.

306. Delfanti R. Evolution and fluxes of  $^{137}\text{Cs}$  in the Black Sea/Turkish Straits System/North Aegean Sea / Delfanti R., Özsoy E., Kaberi H., Schirone A., Salvi S., Conte F., Tsabaris C., Papucci C. // Journal of Marine Systems. – 2014. – Vol. 135. – P. 117–123.

307. Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523 – 09. Нормы радиационной безопасности НРБ-99-2009. – Москва: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 88 с.

308. Moore W.S. Oceanic concentrations of  $^{228}\text{Radium}$  / W.S. Moore // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1969. – Vol. 6, No. 6. – P. 437–446.

309. Гращенко С.М. Концентрация радия в водах Черного моря / С.М. Гращенко, Д.С. Николаев, Л.Б. Колядин, Ю.В. Кузнецов, К.Ф. Лазарев // *Доклады Академии наук СССР*. – 1960. – Т. 132, № 5. – С. 1171–1172.

310. Falkner K.K. Depletion of barium and radium-226 in Black Sea surface waters over the past thirty years / K.K. Falkner, D.J. O'Neill, J.F. Todd, W.S. Moore, J.M. Edmond // *Nature*. – 1991. – Vol. 350. – P. 491–494.

311. O'Neill D.J.  $^{226}\text{Ra}$  in the Black Sea and Sea of Marmara / D.J. O'Neill, J.F. Todd, W.S. Moore // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1992. – Vol. 110, No. 1–4. – P. 7–21.

312. Moore W.S. Cycling of radium and barium in the Black Sea / W.S. Moore, K.K. Falkner // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 1999. – Vol. 43, No. 2. – P. 247–254.

313. Tazoe H. Vertical Profiles of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  Activity Concentrations in the Western Subarctic Gyre of the Pacific Ocean / H. Tazoe, H. Obata, T. Hara, M. Inoue, T. Tanaka, J. Nishioka // *Frontiers in Marine Science*. – 2022. – Vol. 9. – 824862.

314. Inoue M. Unique current connecting Southern and Indian Oceans identified from radium distributions / M. Inoue, S. Hanaki, H. Kameyama, Y. Kumamoto, S. Nagao // *Scientific Reports*. – 2022. – Vol. 12. – 1781.

315. Wei Ch.-L.  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  disequilibria in the Black Sea / Ch.-L. Wei, J.W. Murray // *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. – 1991. – Vol. 38. – P. S855–S873.

316. Dovhyi I. Sorption of Radium and Thorium isotopes from seawater by  $\text{MnO}_2$  impregnated fiber / I. Dovhyi, D. Kremenchutskii, Ya. Tovarchii, Yu. Shibetskaya, N. Bezhin, A. Egorin, E. Tokar, I. Tananaev // *Abstracts of the 26th International Conference of Pacific Congress on Marine Science and Technology (PACON-2019)*. 16–19 July 2019. Vladivostok. – P. 136.

317. Козловская О.Н. Распределение долгоживущих изотопов радия в прибрежных и глубоководных районах Черного моря / О.Н. Козловская, Ю.Г. Шибецкая, Н.А. Бежин, И.И. Довгий // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Моря России: Год науки и технологий в РФ – Десятилетие наук об океане ООН», 20–24 сентября 2021 г. Севастополь. – С. 410.

318. Козловская О.Н. Сорбционное концентрирование изотопов радия из морской воды / О.Н. Козловская, Ю.Г. Шибецкая, Н.А. Бежин, И.И. Довгий // Материалы Всероссийского симпозиума «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» 27 октября – 3 ноября 2021 г. Севастополь. – С. 59.

319. Gurov K.I. Factors of formation and features of physical and chemical characteristics of the bottom sediments in the Balaklava Bay (the Black Sea) / K.I. Gurov, E.I. Ovsyany, E.A. Kotelyanets, S.K. Konovalov // *Physical Oceanography*. – 2015. – Vol. 31, No. 4. – P. 46–52.

320. Шибецкая Ю.Г. Сорбционное концентрирование тория-234 из морской воды / Ю.Г. Шибецкая, Н.А. Бежин, И.И. Довгий // Материалы Всероссийского симпозиума «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» 27 октября – 3 ноября 2021 г. Севастополь. – С. 61.

321. IOC; SCOR; IAEA: Submarine groundwater discharge: management implications, measurements and effects. Manuals and guides. – Paris: UNESCO/IOC, 2004. – Vol. 44. – 35 p.

322. Jiang Sh. Geochemical tracers in submarine groundwater discharge research: practice and challenges from a view of climate changes / Sh. Jiang, J.S.P. Ibáñez, Y. Wu, J. Zhang // *Environmental Reviews*. – 2021. – Vol. 29, No. 2. – P. 242–259.

323. Bishop J.M. Effect of land use and groundwater flow path on submarine groundwater discharge nutrient flux / J.M. Bishop, C.R. Glenn, D.W. Amato, H. Dulai // *Journal of Hydrology: Regional Studies*. – 2017. – Vol. 11. – P. 194–218.

324. Tamborski J. Submarine karstic springs as a source of nutrients and bio-active trace metals for the oligotrophic Northwest Mediterranean Sea / J. Tamborski, P. van Beek, P. Conan, M. Pujo-Pay, C. Odobel, J.F. Ghiglione, J.L. Seidel, B. Arfib, M. Diego-Feliu, J. Garcia-Orellana, A. Szafran, M. Souhaut // *Science of the Total Environment*. – 2020. – Vol. 732. – 139106.

325. Довгий И.И. Субмаринная разгрузка карстовых вод как источника биогенных элементов и изотопов радия в прибрежной зоне юго-западного района Крыма / И.И. Довгий, О.Н. Козловская, Н.А. Бежин, Ю.Г. Шибецкая, А.И. Чепыженко, И.Г. Тананаев // *Материалы XXII Всероссийской научно-практической конференции «Дни науки – 2022»*, посвященной 80-летию со дня основания НИЯУ МИФИ и 70-летию юбилею ОТИ НИЯУ МИФИ. 20–23 апреля 2022 г. Озёрск. – С. 27–30.

326. Zektser I.S. Submarine groundwater / I.S. Zektser, R.G. Dzhamalov; ed. L.G. Everett. – New York: CRC Press. Taylor & Francis Group, 2007. – 474 p.

327. Mejías M. Methodological study of submarine groundwater discharge from a karstic aquifer in the Western Mediterranean Sea / M. Mejías, B.J. Ballesteros, C. Antón-Pacheco, J.A. Domínguez, J. Garcia-Orellana, E. Garcia-Solsona, P. Masqué // *Journal of Hydrology*. – 2012. – Vol. 464–465. – P. 27–40.

328. Garcia-Orellana J. Radium isotopes as submarine groundwater discharge (SGD) tracers: Review and recommendations / J. Garcia-Orellana, V. Rodellas, J. Tamborski, M. Diego-Feliu, P. van Beek, Y. Weinstein, M. Charette, A. Alorda-Kleinglass, H.A. Michael, T. Stieglitz, J. Scholten // *Earth-Science Reviews*. – 2021. – Vol. 220. – 103681.

329. Perrine F. Sources sous-marines et aquiferes karstiques côtiers mediterraneens. Fonctionnement et caracterisation: PhD thesis / Perrine Fleury. – Paris: Université Pierre et Marie Curie, 2005. – 286 p.

330. Marine Tech, expert in marine environment, USV and survey. – URL: <http://www.marinetech.fr/> (дата обращения 16.04.2024)

331. Козловская О.Н. Распределение  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{226}\text{Ra}$  в поверхностном слое вод Черного моря / О.Н. Козловская, Д.А. Кременчужский, Ю.Г. Шибецкая,

В.А. Разина, Н.А. Бежин // Морской гидрофизический журнал. – 2023. – Т. 39, № 6. – С. 831–850. [Kozlovskaja O.N. Distribution of  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in the surface layer of the Black Sea / O.N. Kozlovskaja, D.A. Kremenchutskii, I.G. Shibetskaia, V.A. Razina, N.A. Bezhin // Physical Oceanography. – 2023. – Vol. 30, No. 6. – P. 792–810.]

332. Dovhiy I.I. Seasonal variability of nutrients and radium isotopes fluxes from submarine karstic spring at the southwest of Crimea, Black Sea / I.I. Dovhiy, O.N. Kozlovskaja, N.A. Bezhin, I.G. Shibetskaia, A.I. Chepyzhenko, I.G. Tananaev // Water. – 2022. – Vol. 14, No. 4. – 568.

333. Кондратьев С.И. Наблюдения субмаринной разгрузки подземных вод (Южный берег Крыма) / С.И. Кондратьев, А.В. Прусов, Ю.Г. Юровский // Морской гидрофизический журнал. – 2010. – № 1. – С. 32–45.

334. Юровский Ю.Г. Оценка величины субмаринной разгрузки карстовых вод в районе мыса Айя / Юровский Ю. Г. // Морской гидрофизический журнал. – 1998. – № 3. – С. 78–80.

335. Новиков Д.А. Новый взгляд на гидрогеологические условия города федерального значения Севастополь / Д.А. Новиков, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330, № 8. – С. 105–122.

336. Довгий И.И. Изотопы радия как трассеры субмаринной разгрузки подземных вод / И.И. Довгий, Д.А. Кременчуцкий, А.И. Чепыженко, Н.А. Бежин, Я.Ю. Товарчий, Ю.Г. Шибецкая // Радиохемозкология: успехи и перспективы. Материалы чтений памяти академика Г.Г. Поликарпова. 14-16 августа 2019 г. Севастополь. – С. 37.

337. Довгий И.И. Радиотрассерный метод изучения субмаринной разгрузки подземных вод / И.И. Довгий, Я.Ю. Товарчий, Ю.Г. Шибецкая, Д.Ю. Чайкин, А.В. Вертерич, Н.А. Бежин, Д.А. Кременчуцкий, О.Н. Козловская // Материалы Всероссийской научной конференции «Моря России: методы, средства и результаты исследований». 23–28 сентября 2019 г. Севастополь. – С. 69.

338. Dovhyi I. Radium Isotopes as Tracers of Submarine Groundwater Discharge in the Area of Cape Aiya, Sevastopol Region / I. Dovhyi, N. Bezhin, D. Kreminchutskii, O. Kozlovskaiia, Y. Tovarchii, Y. Shibetskaya // Materials of International Conference «Goldschmidt-2020». 21 – 26 June 2020. Honolulu. – URL: <https://doi.org/10.46427/gold2020.608> (дата обращения 16.04.2024).

339. Довгий И.И. Баланс пресной воды в юго-западном регионе Крыма и использование субмаринных источников для решения проблем вододефицита / И.И. Довгий, Н.А. Бежин, И.Г. Тананаев // Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2021», 20–23 сентября 2021 г. Севастополь. – С. 200–204.

340. Шибецкая Ю.Г. Сезонная изменчивость активности изотопов радия в местах субмаринной разгрузки подземных вод / Ю.Г. Шибецкая, Я.Ю. Товарчий, Д.А. Кременчуцкий, Н.А. Бежин, И.И. Довгий // Материалы научной конференции молодых учёных «Комплексные исследования Мирового океана». 18–22 мая 2020 г. Калининград. – С. 405–406.

341. Fleury P. Submarine springs and coastal karst aquifers. A review / P. Fleury, M. Bakalowicz, G. Marsily // Journal of Hydrology. –2007. –Vol. 339, No. 1–2. – P. 79–92.

342. Lazorenko G.E.  $^{210}\text{Po}$  accumulation by components of the Black Sea ecosystem / G.E. Lazorenko, G.G. Polikarpov, I. Osvath // Radioprotection. – 2009. – Vol. 44, No. 5. – P. 981–986.

343. Бежин Н.А. Сорбенты импрегнированного типа для извлечения  $\text{Pb}^{2+}$  из нейтральных и кислых водных растворов / Н.А. Бежин, И.И. Довгий, А.Ю. Ляпунов, В.Е. Баулин, Д.В. Баулин, А.Ю. Цивадзе // Журнал неорганической химии. – 2019. – Т. 64, № 9. – С. 997–1005. [Bezhin N.A. Impregnated type sorbents for  $\text{Pb}^{2+}$  recovery from neutral and acidic solutions / N.A. Bezhin, I.I. Dovhyi, A.Yu. Lyapunov, V.E. Baulin, D.V. Baulin, A.Yu. Tsivadze // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2019. – Vol. 64, No. 9. – P. 1178–1185.]

344. Бежин Н.А. Сорбенты импрегнированного типа для селективного извлечение  $Pb^{2+}$  / Н.А. Бежин, И.И. Довгий, Я.Ю. Товарчий // Материалы V Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение». 19–23 ноября 2018 г. Томск. – С. 112.

345. Бежин Н.А. Селективное извлечение  $^{210}Pb$  из морской воды сорбентами импрегнированного типа / Н.А. Бежин, И.И. Довгий, А.А. Выдыш, В.С. Янковская // Материалы Всероссийской научной конференции «Моря России: методы, средства и результаты исследований». 23–28 сентября 2019 г. Севастополь. – С. 42.

346. Слизченко Е.В. Извлечение  $^{210}Pb$  из морской воды / Е.В. Слизченко, Ю.Г. Шибецкая, Н.А. Бежин, И.И. Довгий, И.Г. Тананаев // Сборник тезисов X Российской конференции с международным участием «Радиохимия 2022». 26–30 сентября 2022 г. Санкт-Петербург. – С. 174.

347. Бежин Н.А. Радиоаналитическое определение  $^{210}Pb$  в морской воде / Н.А. Бежин, И.И. Довгий, А.А. Выдыш, В.С. Янковская // Тезисы докладов всероссийской научной конференции «Моря России: исследования береговой и шельфовой зон» (XXVIII Береговая конференция). 21–25 сентября 2020 г. Севастополь. – С. 363–364.

348. Слизченко Е.В. Концентрирование  $^{210}Pb$  из морской воды / Е.В. Слизченко, Ю.Г. Шибецкая, Н.А. Бежин, И.И. Довгий // Материалы Всероссийской научной конференции «Моря России: вызовы отечественной науки». 26–30 сентября 2022 г. Севастополь. – С. 357.

349. Huina H.  $^{210}Po/^{210}Pb$  Disequilibria and Its Estimate of Particulate Organic Carbon Export Around Prydz Bay, Antarctica / H. Huina, L. Xiao, R. Chunyan, J. Renming, Q. Yusheng, Z. Minfang, C. Min // *Frontiers in Marine Science*. – 2021. – Vol. 8. – 701014.

350. Verdeny E. Particle export within cyclonic Hawaiian lee eddies derived from  $^{210}Pb - ^{210}Po$  disequilibrium / E. Verdeny, P. Masque', K. Maiti, J. Garcia-

Orellana, J.M. Bruach, C. Mahaffey, C.R. Benitez-Nelson // Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography – 2008. – Vol 55. – P. 1461–1472.

351. Wei Ch.-L. The behavior of scavenged isotopes in marine anoxic environments:  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in the water column of the Black Sea / Ch.-L. Wei, J.W. Murray // Geochimica et Cosmohimica Acta. – 1994. – Vol. 58, No. 7. – P. 1795–1811.

352. Шибецкая Ю.Г. Распределение долгоживущих изотопов радия в глубоководных районах Черного моря / Ю.Г. Шибецкая, О.Н. Козловская, Е.В. Слизченко, В.А. Разина, И.И. Довгий, Н.А. Бежин // Материалы Всероссийской научной конференции «Моря России: вызовы отечественной науки». 26–30 сентября 2022 г. Севастополь. – С. 366–367.

353. Шибецкая Ю.Г. Вертикальное распределение изотопов радия в Черном море // Ю.Г. Шибецкая, О.Н. Козловская, В.А. Разина, Н.А. Бежин // Материалы X конференции молодых учёных «Океанологические исследования». 24–28 апреля 2023 г. Владивосток. – С. 192.

354. Шибецкая Ю.Г. Поверхностное и вертикальное распределение долгоживущих изотопов радия в Черном море / Ю.Г. Шибецкая, О.Н. Козловская, В.А. Разина, Д.А. Кременчуцкий, Н.А. Бежин // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Моря России: от теории к практике океанологических исследований». 25–29 сентября 2023 г. Севастополь. – С. 318–319.

355. Слизченко Е.В. Оценка потоков  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  в Черном море // Слизченко Е.В., Шибецкая Ю.Г., Бежин Н.А. // Материалы X конференции молодых учёных «Океанологические исследования». 24–28 апреля 2023 г. Владивосток. – С. 179.

356. Слизченко Е.В. Потоки и распределение  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  в Черном море / Е.В. Слизченко, В.А. Разина, Ю.Г. Шибецкая, Н.А. Бежин // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Моря России: от теории к практике океанологических исследований». 25–29 сентября 2023 г. Севастополь. – С. 305–306.

357. Шибецкая Ю.Г. Концентрирование тория-234 из морской воды для изучения потоков взвешенного органического углерода / Ю.Г. Шибецкая, Н.А. Бежин, Д.А. Кременчуцкий, И.И. Довгий // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Моря России: Год науки и технологий в РФ – Десятилетие наук об океане ООН», 20–24 сентября 2021 г. Севастополь. – С. 486–487.

358. Wei C. Particle-reactive radionuclides ( $^{234}\text{Th}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ) as tracers for the estimation of export production in the South China Sea / C. Wei, S. Lin, D. Sheu, W. Chou, M. Yi, P.H. Santschi, L. Wen // Biogeosciences Discussions – 2011. – Vol. 8. – P. 9671 – 9707.

359. Honjo S. Material fluxes and modes of sedimentation in the mesopelagic and bathypelagic zones / S. Honjo // Journal of Marine Research. – 1980. – Vol. 38. – P. 53–97.

360. U.S. GOFS. Sediment trap technology and sampling // U.S. Global Ocean Flux Study. Planning Report №10 of the Working Group on Sediment Trap Technology and Sampling / Eds. G. Knauer, V. Asper. – Woods Hole: WHOI, 1989. – 94 p.

361. Поликарпов Г.Г. Морская динамическая радиохемозология / Г.Г. Поликарпов, В.Н. Егоров. – Москва: Энергоатомиздат, 1986. – 176 с.

362. Ducklow H.D. Upper ocean carbon export and the biological pump / H.D. Ducklow, D.K. Steinberg, K.O. Buesseler // Oceanography. – 2001. – Vol. 14. – P. 50–58.

363. Дубовская О.П. Методология использования седиментационных ловушек для изучения вертикального потока и скорости осаждения взвешенных частиц большого размера: морского снега, фекальных пеллет и трупов зоопланктона (обзор литературы) / О.П. Дубовская, А.П. Толмеев, Ж.Ф. Бусева // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Биология. – 2017. – Т. 10, № 3. – С. 269–300.

364. Денисов В.И. Потоки взвешенного вещества в прибрежной части шельфа в российском секторе Черного моря / В.И. Денисов // Система Черного

моря / отв. ред. А.П. Лисицын. – М.: Научный мир, 2018. – Гл. 5.2. – С. 397–425.

365. Ruttенberg K.C. 10.13 – The Global Phosphorus Cycle / K.C. Ruttенberg // *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* / Eds. D.H. Holland, K.K. Turekian. – Honolulu: Elsevier, 2014. – Vol. 10. – P. 499–558.

366. Фролова М.А. Извлечение радиоизотопов  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  из морской воды для оценки состояния прибрежной экосистемы / М.А. Фролова, Н.А. Бежин, О.Н. Козловская, И.Г. Тананаев // Тезисы докладов VI Международной (XIX Региональной) научной конференции «Техногенные системы и экологический риск». 20–21 апреля 2023 г. Обнинск. – С. 369–371.

367. Waser N.A.D. Natural activities of  $^{32}\text{P}$  and  $^{33}\text{P}$  and the ratio in suspended particulate matter and plankton in the Sargasso Sea / N.A.D. Waser, M.P. Bacon, A.F. Michaels // *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. – 1996. – Vol. 43, No. 2–3. – P. 421–436.

368. Довгий И.И. Извлечение радиоизотопов  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  из морской воды / И.И. Довгий, Н.А. Бежин, А.А. Выдыш, О.Н. Козловская, Д.А. Кременчуцкий, В.Ю. Проскурнин // Материалы Всероссийской научной конференции «Моря России: методы, средства и результаты исследований». – Севастополь: МГИ, 2018. – С. 131.

369. Довгий И.И. Извлечение космогенных изотопов фосфора  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  из морской среды для изучения биодинамики фосфора / И.И. Довгий, О.Н. Козловская, Д.А. Кременчуцкий, Н.А. Бежин, В.Ю. Проскурнин // Материалы научной конференции молодых учёных «Комплексные исследования Мирового океана». 18–22 мая 2020 г. Калининград. – С. 363.

370. Фролова М.А. Использование космогенных изотопов  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  для оценки параметров биодинамики фосфора / М.А. Фролова, Н.А. Бежин, О.Н. Козловская, И.Г. Тананаев // Материалы X конференции молодых учёных «Океанологические исследования». 24–28 апреля 2023 г. Владивосток. – С. 188.

371. Фролова М.А. Оценка сезонной изменчивости биодинамики фосфора по космогенным изотопам  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  / М.А. Фролова, Ю.Г. Шибецкая, Е.В. Слизченко, Н.А. Бежин, И.Г. Тананаев // Материалы VII Всероссийской научной конференции молодых ученых «Комплексные исследования Мирового океана». 15–19 мая 2023 г. Санкт-Петербург. – С. 405–406.