

## К ОПРЕДЕЛЕНИЮ $^{239,240}\text{Pu}$ В ВОДЕ КАСПИЙСКОГО МОРЯ ПО СОРБЦИОННО-ДИФфуЗИОННОЙ МОДЕЛИ ПОГЛОЩЕНИЯ РАДИОНУКЛИДА ДОННЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ

© 2024 г. Н. А. Бакунов\*, А. О. Аксенов

Арктический и антарктический научно-исследовательский институт, 199397 Санкт-Петербург, ул. Беринга, д. 38

\*e-mail: nik.bakunov@yandex.ru

Получена 07.02.2024, после доработки 27.05.2024, принята к публикации 03.06.2024

По сорбционно-диффузионной модели поглощения радионуклида донными отложениями водоема с коэффициентами распределения ( $K_d$ )  $50 \times 10^3$  и диффузии ( $D$ )  $0.1 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с рассчитано содержание глобального  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде Каспийского моря (1996–2056 гг.). Выпадение глобального  $^{239,240}\text{Pu}$  на море принято близким к найденному экспериментально для среднеширотного пояса страны – 60 Бк/м<sup>2</sup>. При плотности выпадения плутония на поверхность водоема 58 Бк/м<sup>2</sup> его запас в море  $Q$  на 1964 г. равен 21.9 ТБк. На 1996 г. концентрация  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде Каспийского моря по опыту определена на уровне ~20 мкБк/л, а расчетом по модели – 17.8 мкБк/л. За ~30-летний период миграции глобального  $^{239,240}\text{Pu}$  около 93% радионуклида перешло из водной фазы в грунты дна. По данным расчета, концентрация  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде моря (1996–2056 гг.) снижалась с 17.8 до 10.5 мкБк/л, а запас  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде моря – с 6.3 до 3.7% от выпадения на водоем. К верификации результатов исследования привлекали независимый метод, использующий данные мониторинга  $^{90}\text{Sr}$  в воде Каспийского моря и отношения в воде концентраций  $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ . Между этими оценками концентрации  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде моря (2017–2020 гг.) наблюдалось удовлетворительное согласие.

**Ключевые слова:**  $^{239,240}\text{Pu}$ , вода, концентрация, сорбция, диффузия

**DOI:** 10.31857/S0033831124040123

Миграции и поведению  $^{239,240}\text{Pu}$  в водах Мирового океана уделялось значительное внимание из-за дам-пинга радиоактивных отходов в моря и проведения в них ядерных испытаний [1–4]. Высокотоксичные радионуклиды  $^{239,240}\text{Pu}$  относятся к долгоживущим с полупериодами распада  $T_{\text{физ}}$   $2.4 \times 10^4$  и  $6.5 \times 10^3$  лет соответственно. Поэтому необходимо располагать знаниями закономерностей их миграции в системах водосбор-водоем и накопления в глубоководных озерах и в морях средиземноморского типа, принимающих речной сток.

Актуальность изучения миграции плутония в водоемах не ограничивается  $^{239,240}\text{Pu}$ , так как среди компонентов радиоактивного загрязнения природных сред может присутствовать  $^{241}\text{Pu}$  с  $T = 14$  лет с его дочерним радионуклидом  $^{241}\text{Am}$ . Определения радионуклидов Pu глобальных выпадений в воде глубоких озер и морей средиземноморского типа (Балтийское, Черное моря) [5–9] относятся к редким наблюдениям, выполненным через ~7–30 лет после поступления  $^{239,240}\text{Pu}$  в водоемы. Поэтому о реальном изменении содержания Pu в воде глубоководных озер и морей средиземноморского типа можно судить лишь приближенно. Уровень глобального  $^{239,240}\text{Pu}$  в глубоководном ( $H_{\text{ср}} = 84$  м) оз. Мичиган [5] в 1972–1975 гг. составил 20 мкБк/л. По единичным наблюдениям в водах Балтийского моря

(1984–1985 гг.) и в Ладожском оз. (1991 г.) концентрации  $^{239,240}\text{Pu}$  составили 7–22 и 20 мкБк/л соответственно [7, 8]. В глубоком ( $H_{\text{ср}} = 16$  м) финляндском оз. Пяйянне в 1986–1987 гг. загрязнение вод  $^{239,240}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$  характеризовалось концентрацией 13 и 800 мкБк/л соответственно [9]. Из морских и океанических вод [1–3, 10–12]  $^{239,240}\text{Pu}$  мигрировал в грунты дна быстрее, чем радионуклиды  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ . Эти радионуклиды в морской среде имеют химические аналоги в виде элементов Ca и K, способствующих удержанию  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в водной фазе.  $^{239,240}\text{Pu}$  сорбировался из морских вод взвесью и грунтами дна с коэффициентами распределения  $K_d$   $n \cdot (10^3–10^4)$  л/кг [13].  $^{239,240}\text{Pu}$  накапливался в верхнем слое (0–2 см) морских донных отложений [1–3, 7, 10, 12, 14, 15] и слабо мигрировал в толщу грунтов.

Изучение миграции глобального  $^{239,240}\text{Pu}$  в Каспийском море проводилось в два этапа. На первом этапе по литературным данным уточнялось физико-химическое состояние Pu в воде и донных отложениях водоемов. Сведения о химических формах плутония в донных отложениях водоемов ограничены [2, 12, 16–19]. Результаты первого этапа работы использовались во втором – определении концентрации  $^{239,240}\text{Pu}$  в водах Каспийского моря с применением сорбционно-диффузионной модели поглощения радионуклида донными отложениями водоема.

Материалом исследования послужили данные редких экспериментальных определений  $^{239,240}\text{Pu}$  в водах Балтийского и Каспийского морей [7, 11], в глубоких пресных водоемах [5, 6, 8, 9], а также результаты изучения физико-химического состояния Pu в почвах и донных отложениях [12, 16–19].

Актуальность исследования определяется высокой токсичностью радионуклидов Pu, длительным временем жизни и отсутствием надежных долгосрочных прогнозов миграции Pu в экосистемах морей и океана после захоронения в них радиоактивных отходов. Каспийское море, как замкнутый морской водоем, является удобным объектом исследования, так как позволяет исключить влияние стока или обмена вод с океаном на миграцию  $^{239,240}\text{Pu}$  и его запасы в экосистеме моря.

Задача исследования сводилась к определению содержания  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде Каспийского моря с применением сорбционно-диффузионной модели поглощения радионуклида грунтами дна. До 1995–1996 гг. отсутствовали экспериментальные определения  $^{239,240}\text{Pu}$  в водах этого водоема [11]; нет и более позднего контроля Pu в водах моря. Обращение к расчетной оценке загрязнения  $^{239,240}\text{Pu}$  вод бессточного моря представлялось целесообразным, так как ни одно из 5 государств, владеющих его водным ресурсом, не проводит мониторинга  $^{239,240}\text{Pu}$ .

Конспективно остановимся на отдельных характеристиках Каспийского моря, влияющих на загрязнение моря долгоживущими радионуклидами и на длительную миграцию их в водоеме. Плотность выпадения глобального  $^{239,240}\text{Pu}$  на поверхность моря принята равной  $58 \text{ Бк/м}^2$ , что близко к оценке в среднеширотном поясе северного полушария  $60 \text{ Бк/м}^2$  [4, 18]. Каспий при северной границе  $47^\circ \text{ с.ш.}$  расположен ниже этого пояса. Здесь на почвы водосборов глобального  $^{239,240}\text{Pu}$  выпало меньше. Роль поступления глобального  $^{239,240}\text{Pu}$  в Каспийское море с поверхностным стоком за  $\sim 70$  лет низка, так как сток не превышает сотой доли процента запаса  $^{239,240}\text{Pu}$  на водосборе. В море система течений обеспечивает хороший обмен вод между северным, средним и южным регионами водоема. За 36 лет завершается обмен между поверхностными и глубинными водами моря [20, 21]. Средняя глубина Каспийского моря равна  $\sim 180 \text{ м}$ , площадь —  $374 \text{ тыс. км}^2$ , объем вод —  $78.2 \text{ тыс. км}^3$ . Эти характеристики в маловодные и полноводные периоды водоема подвержены изменениям.

Выпадения глобального  $^{239,240}\text{Pu}$  в  $\sim 1958$ – $1964$  гг. пришлись на маловодный период Каспия. Запасы вод северного, среднего и южного районов моря оцениваются в  $< 0.5$ ,  $\sim 34$  и  $\sim 66\%$  общего. Соленость моря не превышает  $13\text{‰}$ . В глубоких районах моря донные отложения представлены глинистыми илами, а на мелководье — песками и ракушей. Воды Каспийского моря характеризуются повышенным рН ( $8.2$ – $8.4$ ), большим, чем в океане. Содержание  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде за 32 года ( $1964$ – $1996$  гг.)

снизилось от максимального в  $1964$  г. до более низкого в  $\sim 20 \text{ мкБк/л}$  к  $1996$  г.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сорбционно-диффузионная модель поглощения радионуклида дном водоема, разработанная В.М. Прохоровым [22, 23], использовалась в прогнозах концентрации  $^{90}\text{Sr}$ , а позднее  $^{137}\text{Cs}$  [24, 25] в воде озер. Ее привлечение к определению  $^{239,240}\text{Pu}$  в водах Каспийского моря сдерживалось крайней ограниченностью данных по коэффициентам сорбции ( $K_d$ , л/кг) и диффузии ( $D$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$ ) Pu в системе вода–донные отложения опресненных морей. Донные отложения (ДО) представляют собой сложный гетерогенный сорбент. При его взаимодействии с загрязненной водой сорбция зависит от  $K_d$  отдельных компонентов сорбента и парциального вклада (по массе) компонента в составе сорбента [3]. Сорбционные свойства компонентов ДО уменьшаются от мелких фракций ила и глины к более крупным — песку, ракуши, гальки. Илы слагают толщи отложений на дне водоемов, они же обладают высокой емкостью поглощения химических элементов. Частицы ила в качестве примеси присутствуют в других компонентах ДО. В водоемах роль илов является определяющей в миграции искусственных радионуклидов. Илы стали основным депо долгоживущих литофилов  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$ ,  $^{237}\text{Np}$  среди грунтов водоемов [1–3, 25]. Коэффициенты диффузии  $^{239,240}\text{Pu}$  в ДО чаще всего определялись в модельных краткосрочных опытах [2, 12]. Нами по опытным данным послыного распределения  $^{239,240}\text{Pu}$  в кернах илов Белого моря и Ладожского оз. [26, 27] были рассчитаны коэффициенты диффузии плутония. Коэффициенты диффузии  $D$  в грунтах рассчитывали с использованием выражения [28]

$$D = b[(\ln \varepsilon) 4t], \quad (1),$$

где  $b = (x_2)^2 - (x_1)^2$ ;  $\varepsilon = C_1/C_2$ ;  $D$  — коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $x_1$  и  $x_2$  — произвольно взятые слои профиля концентраций  $^{239,240}\text{Pu}$  с отметками слоя, см;  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации  $^{239,240}\text{Pu}$ , соответствующие слоям  $x_1$  и  $x_2$ ;  $t$  — время миграции, с. С целью характеристики диффузии на всем пути миграции  $^{239,240}\text{Pu}$  индивидуальные значения  $D$  для слоев керна усредняли. К датам мониторинга время миграции глобального  $^{239,240}\text{Pu}$  грунтах Белого моря и Ладожского озера составило  $\sim 28$  и  $44$  лет. Образцы илов в Белом море были взяты с глубин  $290$  и  $127$ , а в Ладожском озере —  $67$  и  $55$  м соответственно [26, 27]. Коэффициенты диффузии для алевритовых илов Белого моря составили  $2.0 \times 10^{-8}$ – $5.8 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ , а Ладожского озера —  $6.8 \times 10^{-9}$ – $1.1 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$  [27]. В краткосрочных ( $\sim 1.6$  года) модельных опытах [29] с влагонасыщенной почвой ( $100\%$  полевой влагоёмкости) коэффициент диффузии  $^{239,240}\text{Pu}$  составил  $(0.18$ – $0.09) \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Почвенные растворы от таковых донного грунта моря отличались солевым

составом и низким рН 4.5–5.5. Для миграции плутония в ДО Каспийского моря значение коэффициента диффузии принималось близким к верхней границе диапазона  $D 1.0 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$  морского грунта. В сорбционно-диффузионной модели [22, 23] параметры сорбции  $K_d$  и диффузии  $D$  радионуклида относятся к его заряженной форме, сорбируемой взвесью и грунтами дна.

Плутоний в составе раствора промышленных отходов, взаимодействующих с горными породами и почвами [17], присутствовал в катионной, анионной и незаряженной формах. В растворах химические формы зависят от состояния плутония, которое может изменяться от Pu(III) до Pu(VI). Кроме того, в растворах плутонию в состоянии Pu(IV) свойственно диспропорционирование [2, 3, 12, 16].

При дампинге плутония в воды Ирландского моря [15, 19] обнаружено присутствие радионуклида в состоянии валентности Pu(VI). Соленость вод Ирландского моря – 32–34.8‰ – в 3 раза выше, чем в Каспийском море. На частицах взвеси плутоний находился в состоянии Pu(III) и Pu(IV). В морской воде высока вероятность нахождения плутония в составе комплексных ионов состава  $\text{PuO}_2\text{CO}_3$  и  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2$ . Более высокое по сравнению с Мировым океаном значение рН 8.2–8.4 вод Каспийского моря позволяет предположить присутствие Pu в составе упомянутых комплексов. Для вод Ирландского моря коэффициент сорбции  $K_d$   $^{239,240}\text{Pu}$ (V, VI) составил  $10^3$ – $10^4$  л/кг, а для  $^{239,240}\text{Pu}$ (III, IV) –  $10^5$ – $10^6$  л/кг. С учетом диапазона значений  $K_d$   $^{239,240}\text{Pu}$  для Ирландского моря и рекомендуемых значений для морских водоемов [13] для Каспийского моря принято  $K_d = 50 \times 10^3$ .

Концентрация радионуклида в воде  $U_t$  при больших временах сорбции донными отложениями водоема [23, 25] определяется из выражения

$$U_t/U_0 = H/K_d \sqrt{(\pi Dt)}, \quad (2)$$

где  $U_0$  и  $U_t$  – концентрации  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде исходная и на время  $t$  соответственно,  $H$  – средняя глубина водоема,  $K_d$  – коэффициент распределения  $^{239,240}\text{Pu}$   $50 \times 10^3$ ,  $D$  – коэффициент диффузии  $^{239,240}\text{Pu}$   $0.1 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$  в донных отложениях,  $t$  – время. По условию постоянства коэффициентов  $K_d$  и  $D$  на значительном отрезке времени (годы) концентрация  $U_t$  равна

$$U_t = HU_0/K_d \sqrt{(\pi Dt)}. \quad (3)$$

Выражение (2) отвечает условию больших времен сорбции радионуклида ДО. Его оценка проводится по формуле (4) с расчетом показателя  $y^2 \geq 10.5$ , отвечающего основному условию применения формулы (2) для расчета  $U_t$ :

$$y^2 = K_d^2 Dt/H^2. \quad (4)$$

При определении  $U_t$  допускается, что начальная концентрация  $U_0$  отвечает условию быстрого загрязнения радионуклидом всего объема вод:

$$U_0 = Q/V, \quad (5)$$

где  $U_0$  – концентрация в воде на  $t_0$ ,  $Q$  – запас радионуклида в объеме вод на время  $t_0$ ,  $V$  – объем водоема. Из-за большого полураспада  $T_{\text{физ}}$   $^{239}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$  распад плутония можно было пренебречь.

Для Каспийского моря показатели площади, средней глубины и объема вод принимались равными  $376.3 \times 10^3 \text{ км}^2$ , 180 м и  $78.2 \times 10^3 \text{ км}^3$ . При плотности выпадения глобального  $^{239,240}\text{Pu}$  58 Бк/м<sup>2</sup> на поверхность водоема его запас  $Q = 21.9 \text{ ТБк}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде Каспийского моря по сорбционно-диффузионной модели (3) будут сравниваться с данными экспериментальных наблюдений за содержанием плутония в водах водоема в 1995–1996 гг., выполненных коллективом авторов [11]. Кроме данных этого опыта, других наблюдений за содержанием  $^{239,240}\text{Pu}$  в водах моря нет. Конспективно остановимся на описании этого опыта и полученном результате. Исследования загрязнения  $^{239,240}\text{Pu}$  вод Каспия [11] проведены на 12 станциях, расположенных с юга на север по маршруту, близкому к средней линии моря, разделяющий водоем на западную и восточную части. Из-за неодинакового загрязнения Pu поверхностных и глубинных вод среднего и южного регионов моря запас  $^{239,240}\text{Pu}$  в работе [11] оценивали с учетом содержания  $^{239,240}\text{Pu}$  в вертикальном профиле станций наблюдений. Поверхностные воды из среднего и южного Каспия в 1995–1996 гг. содержали  $^{239,240}\text{Pu}$  в 2–3 раза меньше, чем воды на глубинах 200–600 м. Здесь уровни  $^{239,240}\text{Pu}$  достигали 20–40 мкБк/л. Средняя концентрация  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде Каспийского моря с учетом разного содержания по глубине моря оценена в ~20 мкБк/л. При такой концентрации запас  $^{239,240}\text{Pu}$  в объеме вод ~7% от выпадения на море. За 32 года (1964–1996 гг.) миграции около 93–94 %  $^{239,240}\text{Pu}$  перешло из водной фазы моря в грунты дна.

Определение концентрации  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде Каспийского моря по сорбционно-диффузионной модели (3) выполнено при  $K_d = 50 \times 10^3$ ,  $D = 0.1 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$  и экспозиции 32 года (1964–1996 гг.). Опытное значение  $^{239,240}\text{Pu}$  на 1996 г. – ~20 мкБк/л [11] – немного выше расчета по модели – 17.8 мкБк/л (табл. 1). За время миграции (1964–1996 гг.) условная концентрация  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде моря  $U_0 = 278 \text{ мкБк/л}$  на  $t_0$  уменьшилась в 14 раз. Снижение содержания  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде произошло на фоне полного обмена поверхностных и придонных вод моря. В Каспийском море их обмен завершается за ~28 лет [21]. Расчет  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде с экспозицией 55 лет (1964–2019 гг.) показал

уровень в 13.6 мкБк/л. С 1996 по 2019 гг. концентрация  $^{239,240}\text{Pu}$  в каспийской воде уменьшилась с 17.8 до 13.6 мкБк/л.

Проверка корректности определения плутония в воде Каспийского моря по сорбционно-диффузионной модели (1996–2056 гг.) встречает затруднения из-за отсутствия после 1996 г. наблюдений  $^{239,240}\text{Pu}$  в водах моря. На основе опытной величины отношения [11] средних концентраций  $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr} = 0.0027$  в воде Каспийского моря (1995–1996 гг.) и более поздних наблюдений за  $^{90}\text{Sr}$  в море [30] нами были определены концентрации  $^{239,240}\text{Pu}$  (табл. 2). Цель этой процедуры сводилась к проверке сходимости определения концентрации  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде моря по модели (табл. 1) с независимой оценкой, использующей опытные значения концентраций  $^{90}\text{Sr}$  в воде моря. Уровни  $^{90}\text{Sr}$  в воде Каспийского моря [30] в 2017, 2018 и 2019 гг. составили 3.88, 4.78 и 3.31 Бк/м<sup>3</sup> при среднем  $3.99 \pm 0.74$  Бк/м<sup>3</sup> и вариации среднего 18.6%. Изменение во времени 1996–2019 гг. отношения  $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$  (табл. 2) учитывалось поправкой на распад  $^{90}\text{Sr}$ . На 2016 г. (табл. 1) концентрация  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде, рассчитанная по модели, равна 14.0 мкБк/л. Это значение близко к нижней границе диапазона концентраций плутония, определенных по отношению  $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$  и содержанию  $^{90}\text{Sr}$  [30] в воде моря (табл. 2). В условиях вариабельности уровней  $^{90}\text{Sr}$  в море (2017–2019 гг.) получаем приближенное значение средней концентрации  $^{239,240}\text{Pu}$   $18.0 \pm 3.3$  мкБк/л. Определение по сорбционно-диффузионной модели (3) концентрации  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде Каспийского моря на срок ~55 лет удовлетворительно согласовалось с независимой оценкой. При длительной миграции плутония (1964–2056 гг.) ожидается снижение его концентрации до 10.5 мкБк/л. В каспийских водах останется не более 3.7% плутония от выпадения на водоем. После мониторинга  $^{239,240}\text{Pu}$  [11] в водах Каспийского моря (1995–1996 гг.) прошло 27 лет. Этот интервал времени несоизмерим с  $T_{\text{физ}}$  радионуклидов Pu и временем, в течение которого радионуклиды Pu будут поступать с водосбора в бессточный водоем.

Каспийскому бессточному морскому водоему с площадью водосбора  $3.1 \times 10^6$  км<sup>2</sup> необходим периодический мониторинг  $^{239,240}\text{Pu}$  с целью прогноза (сотни лет) последствия продолжающейся миграции радионуклидов Pu с водосбора и накопления их в экосистеме моря.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По сорбционно-диффузионной модели поглощения радионуклида дном водоема определено содержание  $^{239,240}\text{Pu}$  в водах Каспийского моря при коэффициенте распределения плутония  $K_d = 50 \times 10^3$  и диффузии  $D = 0.1 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. Плотность выпадения глобального  $^{239,240}\text{Pu}$  на поверхность моря принята равной 58 Бк/м<sup>2</sup>. На 1996 г. по расчету и

**Таблица 1.** Концентрация  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде моря и запас в объеме вод, данные расчета по уравнению (3)

| Дата | $^{239,240}\text{Pu}$ в воде, мкБк/л и запас |                       |
|------|--|-----------------------|
|      | мкБк/л                                       | запас, % от выпадения |
| 1996 | 17.8   | 6.3                   |
| 2006 | 15.5   | 5.5                   |
| 2016 | 14.0   | 5.0                   |
| 2026 | 12.8   | 4.6                   |
| 2036 | 11.9   | 4.2                   |
| 2046 | 11.1   | 4.0                   |
| 2056 | 10.5   | 3.7                   |

**Таблица 2.**  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде моря, данные расчета по отношению уровней  $^{90}\text{Sr}/^{239,240}\text{Pu}$

| Год  | $^{90}\text{Sr}$ в воде, Бк/м <sup>3</sup> [30] | Отношение $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ | $^{239,240}\text{Pu}$ в воде, мкБк/л |
|------|---|--|--------------------------------------|
| 2017 | 3.88  | 0.0044   | 17.1                                 |
| 2018 | 4.78  | 0.0045   | 21.7                                 |
| 2019 | 3.31  | 0.0046   | 15.3                                 |

опыту содержание  $^{239,240}\text{Pu}$  в водах моря составила 17.8 и 20 мкБк/л соответственно. К этой дате запас  $^{239,240}\text{Pu}$  в объеме вод составил ~7% от количества, выпавшего на водоем (21.9 ТБк). За 32 года миграции ~93% плутония перешло из водной фазы неглубокого моря ( $H_{\text{ср}} = 180$  м) в грунты дна. К ~55-му году миграции  $^{239,240}\text{Pu}$  в водах Каспийского моря (2019 гг.) ожидаемая концентрация радионуклида в воде составит 13.6 мкБк/л, а запас – 4.8% от выпадения на водоем. Определение концентрации  $^{239,240}\text{Pu}$  в воде Каспийского моря по сорбционно-диффузионной модели согласовывалось с независимой оценкой, использующей данные мониторинга  $^{90}\text{Sr}$  в море и отношения в воде радионуклидов  $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ . Кумулятивный запас  $^{239,240}\text{Pu}$  в донных отложениях Каспия и его водосборе стал тысячелетним источником поддержания низких концентраций радионуклида в воде и экосистеме водоема.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивинцев Ю.В., Вакуловский С.М., Васильев А.П., Высоцкий В.П., Губин А.Т., Данилян В.А., Кобзев В.И., Крышев И.И., Лавковский С.А., Мазокин В.А., Никитин А.И., Петров О.И., Пологих Б.Г., Скорик Ю.И. Техногенные радионуклиды в морях, омывающих Россию. М.: ИздАт, 2005. 624 с.

2. Пути миграции искусственных радионуклидов в окружающей среде. Радиоэкология после Чернобыля / Под ред. Ф. Уорнера и Р. Харрисона. М.: Мир, 1999. 508 с.
3. Громов В.В., Москвин А.И., Сапожников Ю.А. Техногенная радиоактивность Мирового океана. М.: Атомэнергиздат, 1985. 272 с.
4. Hardy J.E., Krey P.V., Volchok H.L. // Nature. 1973. Vol. 241 P. 444–445.
5. Edgington D.N., Robbins J.A. // Impact of Nuclear Releases into the Aquatic Environment. Vienna: IAEA, 1975. P. 245–260.
6. Nikitin A.T., Tsaturov Yu.S., Chumichev V.B., Valetova N.K., Katrich I.Yu., Berezhnov V.I., Kabanov A.I., Pegoev N.N. // The 4th Int. Conf. on Environmental Radioactivity in the Arctic. Edinburg, 1999. P. 181–183.
7. Саксен Р., Илус Э., Синкко К., Съёблом Л., Ойала Я., Лазарев Л.Н., Геденов Л.И., Гритченко Э.Г., Иванова Л.М., Тишков В.П. Исследование радиоактивного загрязнения Балтийского моря в 1984–1985 гг. М.: ЦНИИАтоминформ, 1988. 24 с.
8. Агапов А.М., Беленький М.И., Гаврилов В.М., Гритченко З.Г., Иванова Л.М., Конопаткин А.С., Лебедев Е.Д., Орлова Т.А., Пантелеев Ю.А., Плехов В.С., Степанов А.В., Тишков В.П., Тишкова Н.А., Цветков О.С. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 4. С. 370–374.
9. Ikaheimoinen T.K., Saxen R. // Boreal Environ. Res. 2002. Vol. 7. P. 99–104.
10. Горяченкова Т.А., Емельянов В.В., Казинская И.Е., Барсукова К.В., Степанец О.В., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 3. С. 264–267.
11. Орегиони Б., Гостауд Ж., Фам М.К., Повинец П.П. // Водные ресурсы. 2003. Т. 30. № 1. С. 94–99.
12. Трансурановые элементы в окружающей среде / Под ред. У.С. Хансона. М.: Энергоатомиздат. 1985. 344 с.
13. Sediment  $K_{ds}$  and Concentration Factors for Radionuclides in the Marine Environment. Vienna: IAEA, 1985. P. 74.
14. Матишов Д.Г., Матишов Г.Г. Радиационная экологическая океанология. Апатиты: КНЦ РАН, 2001. 417 с.
15. Nelson D.M., Lovett M.B. Nature. 1978. Vol. 276. P. 599–601.
16. Марков В.К., Мясоедов В.Ф. // Радиохимия. 1975. № 5. С. 778–786.
17. Бессонов А.А., Шилов В.П. // Радиохимия. 2022. Т. 64. № 6. С. 515–520.
18. Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф., Павлоцкая Ф.И., Френкель В.Я. // Атом. энергия. 1992. Т. 72. Вып. 6. С. 593–604.
19. Лукашенко С.Н., Эдомская М.А. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2021. Т. 61. № 4. С. 394–424.
20. Зонн И.С. Каспийская энциклопедия. М., 2004. 401 с.
21. Ферронский В.И., Брезгунов В.С., Власова Л.С., Поляков В.А., Фрелих К., Ружанский К. // Водные ресурсы. 2003. Т. 30. № 1. С. 15–38.
22. Прохоров В.М. // Атом. энергия. 1966. № 5. С. 448–449.
23. Прохоров В.М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. Физико-химические механизмы и моделирование. М.: Энергоиздат, 1981. 96 с.
24. Коноплев А.В., Булгаков А.А., Жирнов В.Г., Бобовникова Ц.И., Кутняков И.В., Сиверина А.А., Попов В.Е., Вирченко Е.П. // Метеорология и гидрология. 1998. № 11. С. 78–87.
25. Бакунов Н.А., Большиянов Д.Ю., Макаров А.С. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 3. С. 271–275.
26. Rissanen K., Ikaheimonen T.K., Nielson S.P., Matishov D.G., Matishov G.G. // The Third Int. Conf. on Environmental Radioactivity in the Arctic. Tromse, Norway, June 1–5, 1997. Vol. 2. P. 222–224.
27. Бакунов Н.А., Большиянов Д.Ю., Правин С.А., Макаров А.С. // Радиохимия. 2022. Т. 64. № 1. С. 92–98.
28. Поляков Ю.А. Радиоэкология и дезактивация почв. М.: Атомиздат, 1970. 303 с.
29. Иванов Ю.А., Каушаров В.А., Левчук С.Е., Зварич С.И. // Радиохимия. 1996. Т. 38. Вып. 3. С. 272–277.
30. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств. Ежегодник. Обнинск: НПО «Тайфун», Гидрометеиздат, 2018, 2019, 2020.

## Determination of $^{239,240}\text{Pu}$ in Caspian Sea Water Using the Sorption–Diffusion Model of the Radionuclide Uptake by Bottom Sediments

N. A. Bakunov\* and A. O. Aksenov

*Arctic and Antarctic Research Institute, St. Petersburg, 199397 Russia*

*\*e-mail: nik.bakunov@yandex.ru*

Received February 7, 2024; revised May 27, 2024; accepted June 3, 2024

The content of global  $^{239,240}\text{Pu}$  in Caspian sea water (1996–2056) was calculated using the sorption–diffusion model of the radionuclide uptake by bottom sediments with the distribution coefficient  $K_d = 50 \times 10^3$  and diffusion coefficient  $D = 0.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . The  $^{239,240}\text{Pu}$  global fallout on the sea was assumed to be equal to the experimental value for the mid-latitude belt of Russia,  $60 \text{ Bq/m}^2$ . At the plutonium fallout density on the sea surface of  $58 \text{ Bq/m}^2$ , its inventory in the sea  $Q$  as of the year 1964 is 21.9 TBq. In 1996, the experimentally determined  $^{239,240}\text{Pu}$  concentration in Caspian sea water was  $\sim 20 \text{ }\mu\text{Bq/L}$ , and the calculation by the model gives  $17.8 \text{ }\mu\text{Bq/L}$ . During the  $\sim 30$ -year migration of global  $^{239,240}\text{Pu}$ , about 93% of the radionuclide passed from the aqueous phase to bottom soils. According to the calculations, the  $^{239,240}\text{Pu}$  concentration in the seawater in the period 1996–2056 will decrease from 17.8 to  $10.5 \text{ }\mu\text{Bq/L}$ , and the  $^{239,240}\text{Pu}$  inventory in the seawater, from 6.3 to 3.7%, of the fallout value. The results were verified using an independent method for  $^{90}\text{Sr}$  monitoring in Caspian sea water and determining the  $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$  concentration ratio in the water. The results of estimating the  $^{239,240}\text{Pu}$  concentrations in the seawater (2017–2020) by these two methods reasonably agree with each other.

**Keywords:**  $^{239,240}\text{Pu}$ , water, concentration, sorption, diffusion