

Н.Н.Терещенко, С.Б.Гулин, В.Ю.Проскурнин

Институт биологии южных морей НАН Украины, г.Севастополь

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛУТОНИЯ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Разработан комбинированный метод радиохимического определения низких концентраций плутония в морской воде, сочетающий в себе достоинства адсорбционного соосаждения трансурановых элементов диоксидом марганца и последующей очистки плутония от сопутствующих актинидов по хлоридной схеме взамен традиционной – нитратной. Это позволяет упростить процедуру выделения плутония по сравнению с существующей методической схемой и адаптировать её для определения плутония в больших объемах морской воды с целью мониторинга основных дозообразующих антропогенных альфа-радионуклидов в прибрежных и открытых районах морей. Определены концентрации $^{239,240}\text{Pu}$ в пробах поверхностной воды из Черного, Средиземного морей и пригибралтарского района Атлантического океана.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *модифицированная методика, радиоэкологический мониторинг, определение альфа-радионуклидов плутония, концентрация $^{239,240}\text{Pu}$ в морской воде, Черное и Средиземное моря, Атлантика*

Изотопы плутония относятся к числу техногенных радионуклидов, наиболее опасных для окружающей среды и здоровья человека [1, 2]. В результате аварии на Чернобыльской АЭС значительное количество трансурановых элементов, прежде всего плутония, поступило в Черное море с атмосферными выпадениями и с речным стоком. Уже в первые месяцы после аварии концентрация $^{239,240}\text{Pu}$ в поверхностном слое черноморской воды резко возросла по сравнению с доаварийным периодом и достигла $17 \text{ мБк}\cdot\text{м}^{-3}$ в соотношении примерно 1:1 с $^{239,240}\text{Pu}$ глобальных радиоактивных выпадений, вызванных испытаниями ядерного оружия в атмосфере в конце 50-х – начале 60-х гг. [3 – 5].

Значительные темпы увеличения содержания плутония в гидросфере во второй половине XX в., его высокая радио- и хемотоксичность и дальнейшее развитие ядерной промышленности, обуславливают необходимость изучения радиоэкологии плутония в морских экосистемах, для оценки и прогноза радиоэкологической ситуации [6 – 8]. Особый интерес вызывают при этом шельфовые и прибрежные зоны, а также толща вод морей и океанов, которые служат средой обитания многих промысловых видов гидробионтов, в первую очередь, рыб, моллюсков, одноклеточных и многоклеточных водорослей. Поэтому измерение концентрации радионуклидов плутония представляет интерес для изучения и понимания закономерностей биогеохимического поведения этого элемента в морской среде, как радиоэкологического фактора. Не меньшее значение радионуклиды плутония представляют и как трассеры различных природных процессов в морских экосистемах (перемещение водных масс, седиментация, взаимодействие с живым веществом и др.) [9, 10], а также как индикаторы источников посту-

© Н.Н.Терещенко, С.Б.Гулин, В.Ю.Проскурнин, 2011

пления радиоактивного загрязнения путем расчета соотношения различных изотопов, преимущественно в абиогенных компонентах [10 – 12].

Вместе с тем, после аварии на ЧАЭС в водной толще Черного моря наблюдалось достаточно быстрое снижение концентрации чернобыльских радионуклидов, обусловленное их радиоактивным распадом и процессами самоочищения [10]. Это привело к тому, что в настоящее время концентрация плутония в поверхностных водах Черного моря многократно уменьшилась и, по отдельным изотопам, практически достигла предела чувствительности современных радиоаналитических методов. Это определяет необходимость совершенствования этих методов для повышения их чувствительности и производительности.

Поэтому целью данной работы была разработка модифицированной методики определения низких концентраций $^{239,240}\text{Pu}$ плутония из больших объемов морской воды для осуществления радиоэкологического мониторинга плутония в экосистемах прибрежных и открытых районов морей и океанов. Решение этой задачи особенно актуально для Черного моря, как внутреннего водоема, подвергшегося радиоактивному загрязнению и в водосборном бассейне которого расположены территории многих государств, использующих и развивающих ядерные технологии.

Результаты и обсуждение. Как уже было отмечено, низкие концентрации плутония в морской воде обуславливают необходимость отбора проб большого объема (несколько сотен литров и более). Малые количества радиоактивных элементов требуют проведения сложных и длительных физико-химических процедур их соосаждения, разделения, очистки и выделения с последующим использованием высокочувствительного радиометрического метода измерений – альфа-спектрометрии или же более чувствительного, но менее доступного масс-спектрометрического метода, например в случае необходимости раздельного определения ^{239}Pu и ^{240}Pu и других изотопов [13 – 15].

Существующие методики определения плутония в морской воде предназначены либо для обработки проб объемом до 100 – 200 л [14, 16 – 18], либо создавались для более широких задач. Так, методики, описанные в [13, 15], позволяют обрабатывать пробы объемом до 500 л и предназначены для определения четырех актиноидов, включая нептуний (Np), плутоний (Pu), америций (Am) и торий (Th), вследствие чего содержат много ступеней хроматографического разделения этих элементов и, поэтому являются достаточно трудоёмкими, длительными и дорогостоящими. Кроме того, эти методики включают использование высокотоксичных веществ [17], что связано с созданием дополнительных условий реализации процедур определения и соблюдения особого режима обращения с токсичными отходами в значимых весовых количествах. В связи с этим, возникла необходимость модифицировать существующую методику, адаптировав ее для определения только плутония, являющегося одним из наиболее значимых трансурановых элементов в морской среде.

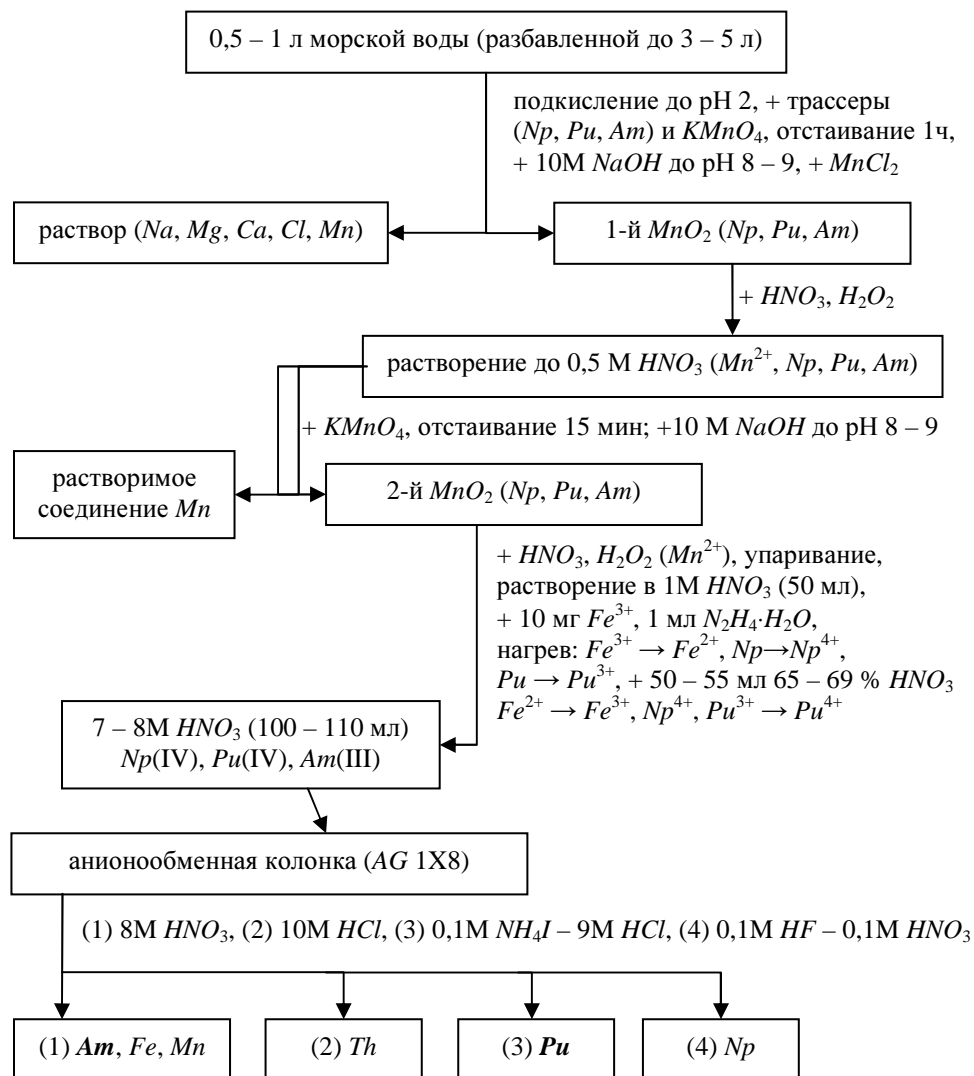
Для измерений использовали 300-литровые пробы поверхностной морской воды, отобранной в центральной части Черного и Средиземного (Ионического) морей, а также в Атлантическом океане у пролива Гибралтар во время 7-й Украинской антарктической экспедиции в 2002 г. [19]. Поскольку

данные исследования проводились в сотрудничестве с Международным Агентством по Атомной Энергии, первоначальная обработка проб была выполнена по стандартной методике, разработанной в 90-х годах в Лаборатории морской среды МАГАТЭ для определения концентрации тория и ТУЭ (плутония, америция и нептуния) в морской воде [18]. Пробы морской воды подкисляли соляной кислотой (HCl), вносили известное количество эталонного раствора радиоактивного трассера ^{242}Pu для контроля радиохимического выхода (т.е. учета потерь плутония во время процедур обработки пробы). После этого проводили сосаждение плутония и других сопутствующих актинидов с диоксидом марганца (MnO_2), последовательно добавляя слабощелочной буфер (25 %-ный раствор аммония), перманганат калия ($KMnO_4$) и двухлористый марганец ($MnCl_2$), в результате чего в толще отобранной воды образовывалась тонкодисперсная взвесь микрокристаллов MnO_2 , активно сорбирующая актиниды.

После отстаивания осадка диоксида марганца, надосадочную жидкость декантировали, а осадок переносили в 20-литровые пластиковые контейнеры. Эта процедура завершала первое сосаждение актинидов с диоксидом марганца. В таком виде образцы транспортировали в радиохимическую лабораторию Отдела радиационной и химической биологии (ОРХБ) ИнБЮМ НАН Украины, для дальнейшей обработки в стационарных условиях. Первоначально предполагалось проводить дальнейшее извлечение плутония и его очистку от сопутствующих элементов по упомянутой выше стандартной методике, обобщенная схема которой, до стадии первого отделения Pu от сопутствующих ТУЭ, представлена на рис.1.

После первого хроматографического разделения сосажденных актинидов методика предполагает индивидуальную доочистку и выделение каждого элемента с использованием 1 – 2 дополнительных процедур на хроматографических колонках, изготовление тонкослойных препаратов и их радиометрические измерения на альфа-спектрометре.

Следует, однако, отметить, что при использовании этой стандартной методики был выявлен целый ряд существенных ограничений для ее применения в наших условиях. Во-первых, она рассчитана на анализ высокоактивных по ТУЭ и, соответственно, сравнительно небольших по объему проб морской воды. В частности, разработчики данного метода использовали пробы воды объемом 0,5 – 1 л из Ирландского моря, которое является самым загрязненным радионуклидами морским водоемом [12], тогда как в исследованных нами акваториях уровни содержания плутония в воде многократно ниже. В связи с этим, радиоаналитическое определение концентрации плутония в исследованных пробах потребовало существенного увеличения их объема (до 300 л), что в случае использования рассмотренного выше метода привело бы к образованию большого количества осадка диоксида марганца при первичном сосаждении, для минимизации которого пришлось бы проводить дополнительные процедуры переосаждения. Во-вторых, окислительно-восстановительные преобразования плутония с помощью железа и гидразина для стабилизации плутония в состоянии Pu^{4+} затруднительны в связи с большим объемом проб и затратны по времени. В-третьих, плутоний в соответствии с данной методикой нужно доочищать на



Р и с . 1 . Схема выделения ТУЭ из морской воды с использованием соосаждения диоксидом марганца и первого этапа ионообменного отделения плутония от сопутствующих ТУЭ по «нитратной» схеме [18].

второй ионообменной колонке, что влечет существенные материальные и временные затраты. В-четвертых, вымывание плутония из колонок в этой методике проводят с использованием NH_4I в качестве восстановителя, что увеличивает количество присутствующих ионов в растворе, а также толщину осадка на мембранном фильтре, значительно осложняя тем самым приготовление тонкослойных препаратов для альфа-спектрометрии и усиливая эффект самопоглощения α -частиц плутония, что снизило бы чувствительность метода, а также требовало бы значительных дополнительных временных затрат на определение плутония.

Указанные ограничения существенно нивелируются при использовании методики разделения и очистки ТУЭ не по «нитратной», согласно стандарт-

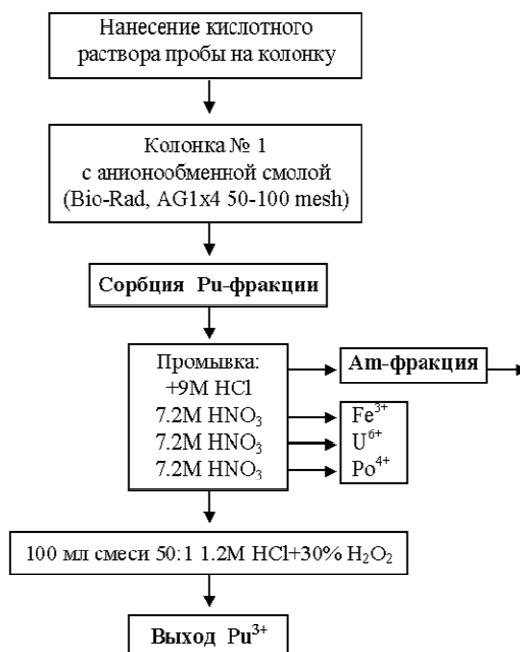
ной методике (рис.1), а по «хлоридной» схеме, успешно применяемой в ОРХБ ИнБЮМ [20]. Этот метод заключается в концентрировании ТУЭ путем их соосаждения с гидроокисью железа и последующей радиохимической обработке по схеме, представленной на рис.2.

Несмотря на то, что в нашей модифицированной методике была введена третья процедура соосаждения актинидов с MnO_2 , предназначенная для минимизации количества вещества, наносимого на хроматографическую колонку, ее основным преимуществом, значительно повышающим производительность, является уменьшение числа хроматографических колонок до одной.

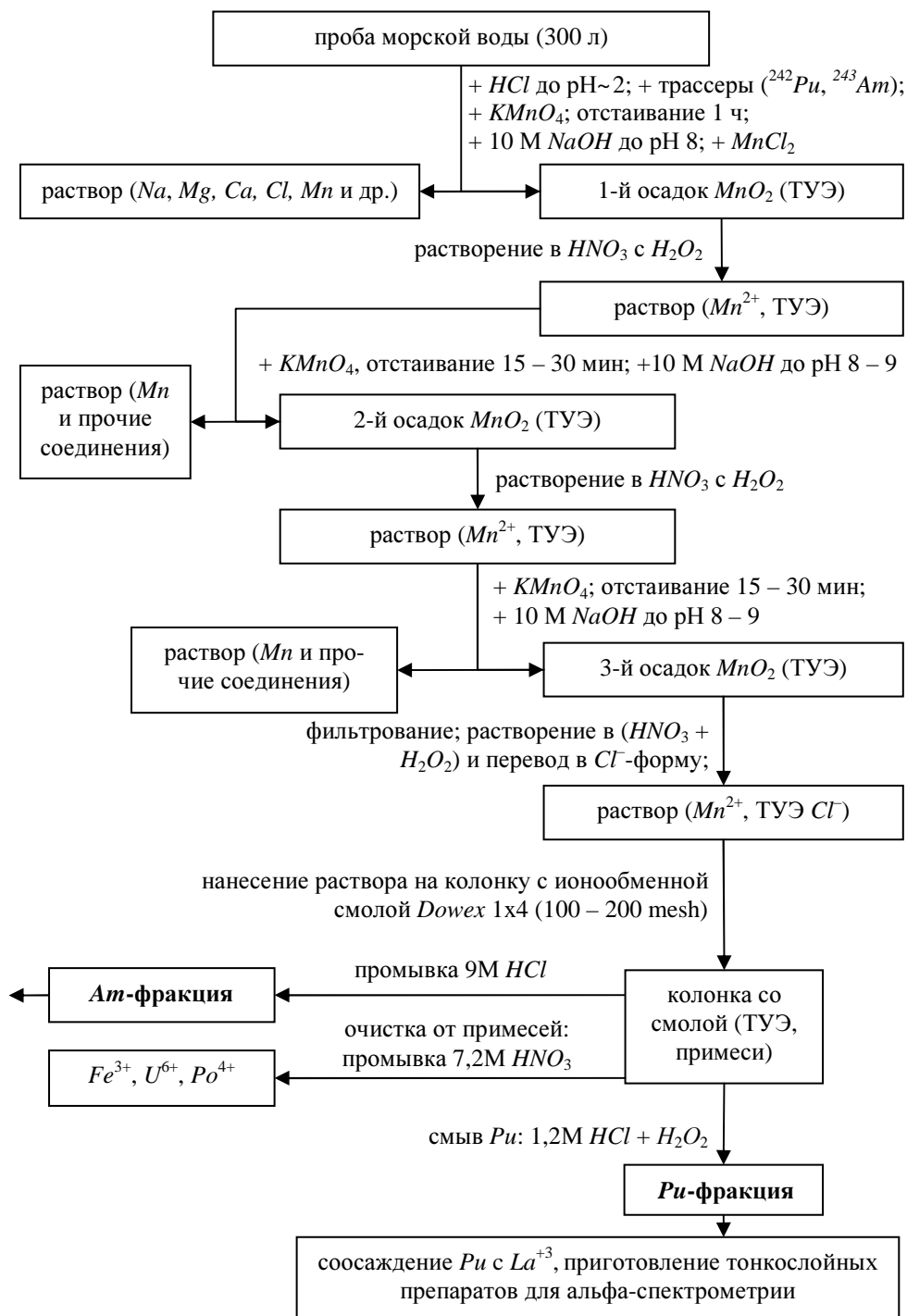
Итоговый вариант разработанной методики представлен на рис.3. Он включает в себя следующую последовательность операций.

В пробу морской воды объемом 300 литров добавляли соляную кислоту (до $pH = 2$), после чего вносили известное количество ^{242}Pu в качестве трассера радиохимического выхода (а также ^{243}Am , если предполагалось параллельное определение концентрации америция-241). Затем добавляли 125 мл насыщенного раствора перманганата калия и оставляли на 1 час, после чего вносили 10М раствор $NaOH$ до pH , равного 8 – 9, и добавляли 80 мл 0,5 М $MnCl_2$. В результате этого происходило первое осаждение диоксида марганца. Осадок MnO_2 отстаивали не меньше суток, в течение которых в нем адсорбировались ТУЭ, а в растворе оставались в различных формах уран, натрий, магний, кальций, хлорид-ионы и некоторое количество марганца.

После отстаивания осадка, надосадочную жидкость декантировали, а осадок растворяли в 7 М азотной кислоте (до $pH = 0,5$) и вносили порциями по 1 мл 30%-ную перекись водорода при интенсивном перемешивании до полного растворения осадка. Затем переходили ко второму осаждению. Сначала оттитровывали остатки перекиси, добавляя небольшими порциями насыщенный раствор перманганата калия, после чего вносили его избыточное количество (~12 мл) и оставляли на 15 – 30 минут. При этом наблюдали переход окраски от винно-красной до бурой, означающей образование взвеси микрокристаллов диоксида марганца. По истечении указанного времени доводили pH до 8 – 9 добавлением 10 М раствора гидроксида натрия, в результате образовывался второй осадок диоксида марганца. В растворе оставалось некоторое количество марганца и других растворимых соединений, а в осадке сорбировались ТУЭ.



Р и с . 2 . Схема ионообменного выделения и очистки плутония по «хлоридной» схеме [20].



Р и с . 3 . Схема модифицированной методики выделения ТУЭ из морской воды соосаждением с MnO_2 , а также последующей ионообменной очистки и выделения плутония по «хлоридной схеме».

Операции растворения второго осадка диоксида марганца и третьего осадения MnO_2 проводили аналогично второму соосаждению, за исключением того, что в данном случае количество добавляемого перманганата калия (после оттитровывания остатков перекиси водорода) составляло 1,2 – 1,3 мл.

После отстаивания надосадочную жидкость декантировали, а осадок фильтровали через бумажный фильтр, смывали его 7,2 М азотной кислотой (90 – 100 мл) с добавлением перекиси водорода и выпаривали досуха. Затем проводили повторное выпаривание с добавлением 9М соляной кислоты порциями по 50 – 100 мл (в сумме ~ 300 мл). Сухой остаток пробы растворяли в 140 – 150 мл 9 М HCl с перекисью водорода, нагревали (накрыв колбу часовым стеклом) до 80 – 90 °С и после остывания наносили на ионообменную колонку, заполненную анионообменной смолой *Dowex 1x4* с размером гранул 100 – 200 мэш.

Дальнейшее выделение и очистку плутония проводили согласно схеме, представленной на рис.3.

Завершающей операцией данного метода являлось соосаждение полученного плутония с фторидом лантана и изготовление тонкослойного радиометрического препарата по методике, изложенной в работе [21]. Для этого осадок с выделенным плутонием, полученный после выпаривания элюата, растворяли в 10 мл 1 М HCl , нагревали примерно до 50 °С на водяной или песчаной бане, добавляли 0,5 мл 50%-ного (либо 1 мл 30%-ного) раствора перекиси водорода, перемешивали и опять помещали на баню. Сняв с бани, вносили 1 мл раствора хлорида трёхвалентного лантана с исходной концентрацией 20 мкгLa·мл⁻¹ и перемешивали. Переливали полученную смесь в полиэтиленовый флакон объемом 20 мл, закрывали его крышкой и тщательно перемешивали содержимое. После отстаивания в течение 30 – 40 мин во флакон вносили 5 мл HF, закрывали крышку и опять перемешивали. При этом смесь должна обесцветиться, а оптимальное значение pH полученного раствора должно составлять 1,85 с целью наиболее полного соосаждения плутония. Содержимое флакона фильтровали под вакуумом через нитроцеллюлозный мембранный фильтр *Millipore*TM диаметром 20 – 25 мм и номинальным размером пор 0,1 – 0,2 мкм. Фильтр с осадком сушили при комнатной температуре в течение 2 суток, монтировали на подложку, маркировали и помещали в камеру детектора альфа-спектрометра.

Измерение полученных препаратов производили на полупроводниковом альфа-спектрометре *EG&G ORTEC OCTETE PC* (США). Статистическая обработка спектров выполнялась автоматически с помощью компьютерной программы *Maestro*TM II (версия А64-В1), разработанной компанией *EG&G ORTEC*.

Для апробации и сравнительной оценки эффективности данного метода, было выполнено определение концентрации плутония в поверхностной воде Атлантического океана и Черного моря по разработанной нами «хлоридной» схеме, с тем отличием, что с фильтра черноморскую пробу изначально смывали соляной кислотой, а атлантическую – азотной, с последующим переводом в хлоридную форму (рис.3). Нанесение на колонку актинидной фракции обеих проб производили из солянокислого раствора высокой концентрации с перекисью водорода. Это стабилизировало плутоний в степени

окисления Pu^{4+} и обеспечивало его сорбирование на ионообменной смоле. Элюировали Pu слабым солянокислым раствором в присутствии перекиси водорода, что обеспечивало восстановление плутония до степени окисления Pu^{3+} и его полный смыв с колонки. В пробе из Ионического моря определение выполняли по «нитратной» схеме, близкой к предложенной в работе [17], используя в качестве восстановителя иодид аммония. Данные этих измерений представлены в табл.1. Оказалось, что во всех случаях полученные величины концентраций плутония соответствовали литературным данным по содержанию $^{239+240}Pu$ в этих акваториях, измеренному в начале 2000-х гг. и составившему в центральной части Атлантического океана $1,5 - 4,1$ мБк·м⁻³, в Средиземном море $8 - 14$ мБк·м⁻³, в Черном море $3 - 7,6$ мБк·м⁻³ [12, 22, 23]. Вместе с тем, радиохимический выход плутония при «хлоридной» схеме его радиохимического извлечения и очистки в два раза превосходил таковой при «нитратной» схеме (табл.1). Это свидетельствует о достаточно высокой эффективности предлагаемого модифицированного метода определения концентрации плутония в морской воде, что позволяет использовать его в условиях очень низких концентраций техногенных радионуклидов, характерных для современного уровня их содержания в Черном море и смежных акваториях. Для сравнения, радиохимический выход для традиционных методов определения плутония в воде составляет $40 - 60$ %, для последних разработок $60 - 80$ % [13,15]. Для предлагаемой модифицированной методики радиохимический выход составил $60 - 70$ %, что свидетельствует о достаточно хороших аналитических возможностях метода.

Результаты измерений концентрации плутония, представленные в табл.1, показывают, что к моменту пробоотбора (2002 г.) концентрация плутония в поверхностной воде Черного моря была значительно меньше, чем в Средиземном море и в Атлантике, несмотря на их бóльшую удаленность от района Чернобыльской АЭС. Это, очевидно, связано с более высокой скоро-

Т а б л и ц а . 1 . Концентрация радионуклидов плутония в поверхностной воде разных акваторий, определенная с помощью использования при очистке и выделении плутония «хлоридной» (рис.3) и «нитратной» (рис.1) схем.

схема обработки пробы	изотоп	радиохимический выход, %	концентрация, мБк·м ⁻³	погрешность измерений, мБк·м ⁻³
Атлантический океан (34°45.56' с.ш.; 07°35.57' з.д.), отбор: 2 января 2002 г.				
«хлоридная» схема	$^{242}Pu^*$	60	107,8	2,1
	$^{239+240}Pu$		3,3	0,4
Черное море (43°06.95' с. ш.; 31°31.47' в. д.), отбор 6 мая 2002 г.				
«хлоридная» схема	$^{242}Pu^*$	70	107,8	2,0
	$^{239+240}Pu$		1,7	0,3
Ионическое море (36°20.99' с.ш; 18°20.18' в.д.), отбор 2 мая 2002 г.				
«нитратная» схема	$^{242}Pu^*$	30	107,8	3,1
	$^{239+240}Pu$		8,8	0,9

* – трассер радиохимического выхода, добавленный в пробы до начала обработки.

стью самоочищения мезотрофных вод Черного моря от плутония, который, активно накапливается взвешенным веществом и вовлекается в процессы седиментационного переноса, более интенсивные в черноморской воде по сравнению с олиготрофными водами Средиземноморья и Атлантики.

Заключение. Разработан модифицированный метод радиохимического определения концентрации плутония в морской воде, сочетающий в себе достоинства адсорбционного соосаждения трансурановых элементов диоксидом марганца и последующей очистки плутония от сопутствующих актинидов по хлоридной схеме взамен традиционной – нитратной. Для сравнительной оценки эффективности данного метода, выполнено определение концентрации плутония в поверхностной воде Черного моря, Средиземного моря и Атлантического океана. Оказалось, что радиохимический выход плутония при хлоридной схеме более чем в два раза превосходит таковой при нитратной. Это существенно повышает чувствительность радиоаналитического определения концентрации плутония в морской среде, что особенно актуально в условиях относительно низкого уровня его содержания в Черном море и смежных акваториях Средиземноморья и Атлантического океана.

Следовательно, модифицированная методика, успешно апробированная на образцах природной воды, может применяться для проведения радиоэкологического мониторинга плутония, а также биогеохимических исследований в прибрежных и открытых районах Черного моря, а также и в других морских и океанических акваториях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Трансурановые* элементы в окружающей среде / Под ред. У.С.Хэнсона.– М.: Энергоатом издат, 1985.– 344 с.
2. *Журалев В.Ф.* Токсикология радиоактивных веществ.– М: Энергоатомиздат, 1982.– 127 с.
3. *Израэль Ю.П., Петров В.Н., Авдюшин С.И., Гасилина Н.К., Ровинский Ф.Я., Ветров В.А., Вакуловский С.М.* Радиоактивное загрязнение природных сред в зоне аварии на Чернобыльской атомной станции // Метеорология и гидрология.– 1987.– 2.– С.5-18.
4. *Buesseler K.O., Livingston H.D.* Natural and man-made radionuclides in the Black Sea / Radionuclides in the Oceans. Input and Inventories.– IPSN, Editions de Physique, 1996.– P.201-217.
5. *Чернобыль: радиоактивное загрязнение природных сред* / Под ред. Ю.А. Израэля.– Л: Гидрометеоздат, 1990.– 296 с.
6. *Поликарпов Г.Г., Ааркрос А.* Источники радиоактивного загрязнения окружающей среды в России, Украине, Казахстане // Радиобиология.– 1993.– вып.1.– С.15-24.
7. *Чернобыльская катастрофа* / Под ред. В.Г. Барьяхтара.– Киев: Наукова думка, 1995.– 473 с.
8. *Терещенко Н.Н., Поликарпов Г.Г.* Изотопы плутония в экосистеме Черного моря после аварии на Чернобыльской АЭС / Радиозэкологический отклик Черного моря на чернобыльскую аварию / Под ред. Г.Г.Поликарпова, В.Н.Егорова.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008.– С.296-311.
9. *Гулин С.Б., Поликарпов Г.Г., Егоров В.Н., Стокозов Н.А.* Использование природных искусственных радиотрассеров для изучения биогеохимических процессов переноса, трансформации и депонирования радиоактивных и химиче-

- ских загрязнений в условиях окислительно-восстановительной водной среды Черного моря / Междунар. семинар "Радиоэкология: успехи и перспективы". Севастополь, 3-7 октября 1994 г.– Севастополь: ИнБЮМ, 1996.– С.326-342.
10. *Радиоэкологический отклик Черного моря на чернобыльскую аварию* / Под ред. Г.Г.Поликарпова, В.Н.Егорова.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008.– 667 с.
 11. *Aarkrog A., Dahlgaard H., Foulquier L., Kutlakhmedov Yu., Kulebakina L.G., Mytternaere C, Nielsen S.P., Polikarpov G.G.* On the variation of radionuclide ratios in Chernobyl Debris / Proc. Seminar on Comparative assessment of the environmental impact of radionuclides released during three major nuclear accidents: Kyshtym, Windscale, Chernobyl, 1-5 October 1990, Luxembourg / Ed. by Commission of the EC, Directorate-General XI, Environment, Civil Protection and Nuclear Safety. Commission of the EC "Radiation protection-53", Report EUR 13574.– 1991.– P.507-519.
 12. *Worldwide Marine Radioactivity Studies (WOMARS). Radionuclide Levels in Oceans and Seas.*– Vienna: IAEA, 2005.– 1287 p.
 13. *La Rosa J.J., Burnet W., Lee S.H., Levy I., Gastaund J., Povinec P.P.* Separation of actinides, cesium and strontium from marine samples using extraction chromatography and sorbents // J. Radioanalyt. and Nuc. Chem.– 2001.– 248, № 3.– P.765-770.
 14. *Ballestra S., Holm E., Fukai R.* Low Level Determination of Transuranic Elements in Marine Environmental Samples // Proc. Symposium on Determination of Radionuclides in Environmental and Biological Materials (Sudbury House, London, 9-10 October 1987).– 1987.– Paper № 15.– 6 p.
 15. *Lee S.H., Levy I., Gastaund J., Liong Woe Kwong L., Povinec P.P., Wyse E., Fifield L.K., Hausladen P.A., Di Tada L.M., Santos G.M.* Analysis of plutonium isotopes in marine samples by radiometric, ICP-MS and AMS techniques // J. Radioanalyt. and Nuc. Chem.– 2001.– 248, № 3.– P.757-764.
 16. *Talvitie N.A.* Radiochemical determination of plutonium in environmental and biological samples by ion exchange // Analytical Chemistry.– 1971.– 43, 13.– P.1827-1830.
 17. *Chen Qingjiang, Aarkrog A., Nielsen Sven P., Dahlgaard Henning* Plutonium procedure for 200 liters sea water / Analytical method.– Department of Nuclear Safety Research and Facilities. Riso National Laboratory: Denmark, 1998.– P.5-8.
 18. *La Rosa J., Gastaund J., Lagan L., Lee S.-H., Levy-Palomo I., Povinec P.P., Wyse E.* Recent developments in the analysis of transuranics in seawater // J. Radioanalyt. and Nuc. Chem.– 2005.– 263, № 2.– P.427-436.
 19. *Gulin S.B., Stokozov N.A.* ¹³⁷Cs concentrations in Atlantic and western Antarctic surface waters: results of the 7th Ukrainian Antarctic Expedition, 2002 // J. Envir. Radioact.– 2005.– 83, № 1.– P.1-7.
 20. *Терещенко Н.Н.* Методика определения трансурановых элементов плутония и америция в объектах окружающей среды // Радиоэкологический отклик Черного моря на чернобыльскую аварию / Под ред. Г.Г.Поликарпова и В.Н.Егорова.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008.– С.70-74.
 21. *Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А., Федорова З.М., Емельянов В.В., Мясоедов Б.Ф.* Методика определения плутония в почве // Радиохимия.– 1984.– 26, № 4.– С.260-267.
 22. *Delfanti R., PaPucci C.* Mediterranean Sea / Radionuclides in the Environment / Ed. by D.A.Atwood.– Chichester (UK): John Wiley & Sons, Ltd., 2010.– P.401-414.
 23. *PaPucci C., Charmasson S., Delfanti R., Gasco C., Mitchel P., Sanchez-Cabeza J.A.* Time evolution and levels of man-maderadioactivity in the Mediterranean Sea / Radionuclides in the Oceans. Input and Inventories.– IPSN, Editions de Physique.– 1996.– P.177-193.

Материал поступил в редакцию 5.08.2011 г.

АНОТАЦІЯ. Розроблено комбінований метод радіохімічного визначення низьких концентрацій плутонію в морській воді, що включає в себе переваги адсорбційного співосадження трансуранових елементів діоксидом марганцю та подальшого очищення плутонію від супутніх актиноїдів за хлоридною схемою замість традиційної – нітратної. Це дозволяє спростити процедуру видалення плутонію у порівнянні з існуючою методичною схемою та адаптувати її для визначення плутонію у великих об'ємах морської води з метою моніторингу основних дозоутворюючих антропогенних альфа-радіонуклідів у прибережних та відкритих районах морів. Визначені концентрації $^{239,240}\text{Pu}$ в пробах поверхневої води із Чорного, Середземного морів та пригібралтарського району Атлантичного океану.

ABSTRACT. The combined method for radiochemical determination of a low plutonium concentration in seawater has been developed, which joins advantages of adsorptive co-precipitation of transuranium elements with manganese dioxide and subsequent Purification of plutonium against other actinides using chloride scheme instead of traditional - nitrate one. This approach allows simplification of procedure of plutonium separation as compared to existing methodical scheme and to adapt it for plutonium determination in the large-volume seawater samples with Purpose to monitor of the main dose-forming anthropogenic alpha-radionuclides in the coastal and open sea areas. The $^{239,240}\text{Pu}$ concentrations were determined in the samples of surface water from the Black Sea, Mediterranean Sea and the Atlantic area adjacent to the Gibraltar Strait.