

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Направление подготовки *Химия*

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

*Аккумуляция радионуклидов Pb-210 и Po-210
лишайниками*

Студентки 6 курса

Лобынцевой Натальи Игоревны

Уровень/ступень образования:

специалитет

Заведующий кафедрой:

профессор, д.х.н, Смирнов И.В.

Научный руководитель:

старший преподаватель,

к.х.н. Еремин В. В.

Санкт-Петербург

2016 год

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
1.1. Источники поступления ^{210}Po и ^{210}Pb в окружающую среду	5
1.2. Источники поступления ^{210}Pb и ^{210}Po в лишайники	6
1.3. Механизмы аккумуляции ^{210}Pb и ^{210}Po лишайниками	7
1.4. Распределение тяжелых металлов в талломах лишайников	8
1.5. Аккумуляция лишайниками других радиоактивных нуклидов	11
1.6. Постановка задачи	23
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	24
2.1. Описание исследованных образцов	24
2.2. Обоснование метода, выбранного для экспериментального исследования	27
2.3. Методика эксперимента	27
2.3.1. Химическая обработка образцов	27
2.3.2. Приготовление источников α -излучения изотопов Po	30
2.4. Альфа-спектрометрия	32
2.5. Вычисления	34
2.6. Статистическая обработка результатов измерений	36
2.6.1. Вычисление стандартной неопределенности	36
2.6.2. Неопределенность прямых и косвенных измерений	37
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	38
3.1. Удельная активность ^{210}Po в образцах	38
3.2. Распределение ^{210}Po в талломах лишайников	38
3.3. Распределение ^{210}Pb и ^{210}Po во фракциях из образца <i>Evernia prunastri</i>	40
3.4. Активное и пассивное поглощение ^{210}Po лишайниками	41
3.5. Исследование нерастворимых остатков лишайников	42
ВЫВОДЫ	46
БЛАГОДАРНОСТИ	47
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	48

Введение

Общеизвестно, что лишайники обладают способностью аккумулировать токсичные вещества и радионуклиды в значительно большей степени, чем сосудистые растения. Причиной этого является зависимость минерального питания лишайников от атмосферных источников из-за отсутствия у лишайников корневой системы. Вследствие этого, вся поверхность используется для поглощения атмосферных осадков, а при дальнейшем испарении воды происходит концентрация элементов в слоевищах лишайников - талломах.

Основным источником поступления минеральных веществ в талломы лишайников являются атмосферные осадки. Все атмосферные выпадения содержат радионуклиды. Среди долгоживущих естественных радионуклидов в атмосфере наиболее распространены ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22$ года) и ^{210}Po ($T_{1/2} = 138.4$ суток).

Проблеме высокого содержания этих радионуклидов в лишайниках издавна уделяется очень большое внимание. Накоплена огромная база данных об уровнях активности ^{210}Pb и ^{210}Po в лишайниках из разных регионов планеты. В середине XX в. такой интерес был вызван проблемой повышенного внутреннего облучения северных народов ^{210}Po из-за высокого содержания этого радионуклида в местной фауне и рационе населения.

В настоящее время лишайники широко используются в качестве индикаторов промышленного загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, а также искусственными и естественными радионуклидами. База данных о содержании различных загрязнителей в талломах лишайников насчитывает несколько сотен исследований. Следует отметить, что в подавляющем большинстве работ определялось общее содержание тяжелых металлов и радионуклидов в лишайниках. Только небольшая часть исследований посвящена изучению физико-химического состояния и распределения загрязнителей в талломах. Для радиоактивных изотопов сведения такого рода отсутствуют. Кроме того, вопросы о том, насколько быстро химический состав лишайников следует за изменениями состава окружающей среды и каков механизм транспорта катионов металлов и радионуклидов с поверхности таллома внутрь клеток очень актуальны. Эти вопросы являются также предметом непосредственного интереса лишайниковедов и специалистов в области радиоэкологии.

Поэтому новые оригинальные данные в этой научной области имеют ярко выраженный практический интерес.

Данная работа - первая попытка с помощью методики последовательной экстракции, используя возможности α -спектрометрии, изучить распределение катионных форм ^{210}Po на поверхности и внутри клеток лишайников. Другая, более сложная задача заключалась в определении отношения удельных активностей ^{210}Pb и ^{210}Po ($^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$) в экстрактах.

1. Литературный обзор

1.1. Источники поступления ^{210}Po и ^{210}Pb в окружающую среду

Различают природные и антропогенные источники поступления радионуклидов ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22$ года) и ^{210}Po ($T_{1/2} = 138.4$ суток) в биосферу: радиоактивный распад ^{238}U ; выветривание, выщелачивание и эрозия горных пород и почв; отходы ядерного топливного цикла; фосфорные и прочие минеральные удобрения; отходы энергетических установок и ТЭС, которые используют природное органическое топливо. Эти процессы являются основными причинами непрерывной миграции и распространения радионуклидов ^{210}Pb и ^{210}Po в окружающей среде.

Наибольший вклад в поступление ^{210}Pb и ^{210}Po в окружающую среду вносит радиоактивный распад ^{238}U , входящего в состав поверхностного покрова континентов. Одним из продуктов распада ^{238}U является инертный газ ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3.8$ суток), распад которого происходит в атмосфере. Продукты радиоактивного распада ^{222}Rn адсорбируются на частицах аэрозолей и вместе с атмосферными осадками возвращаются на поверхность Земли.

Выветривание выщелачивание горных пород также приводит к распространению радионуклидов в биосфере. Под действием осадков, колебаний температуры окружающей среды и прочих природных воздействий происходит разрушение горных пород, приводящее к образованию различных твердых материалов. При этом, радиоактивные включения частично смываются осадками и поверхностными водами в ближайшие реки, озера, а часть распыляется. Эти процессы происходят постоянно, но их интенсивность зависит от состава и растворимости горных пород и прочих свойств. Схематически источники поступления ^{210}Pb и ^{210}Po в окружающую среду представлены на рис. 1.

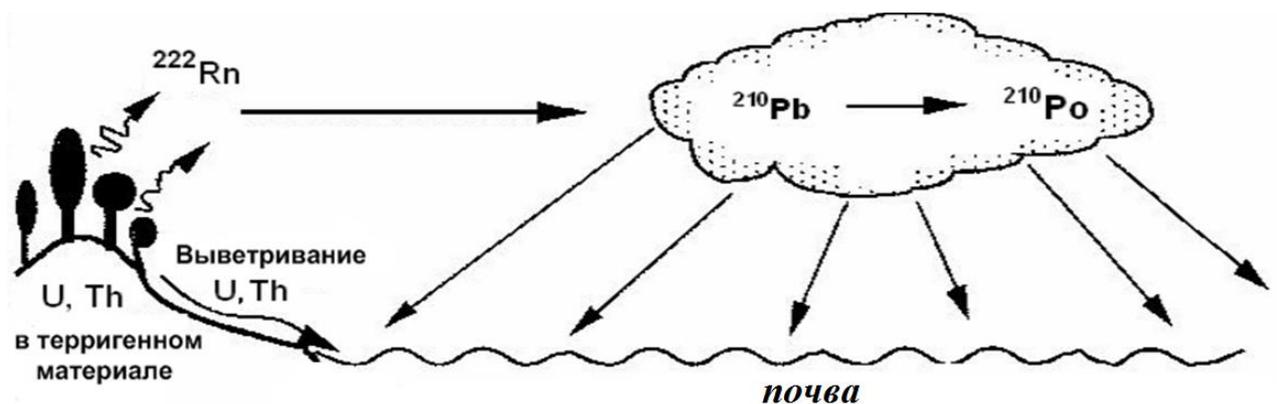


Рис. 1. Перераспределение продуктов распада ^{238}U в биосфере [1].

Важным источником поступления ^{210}Pb и ^{210}Po в окружающую среду являются отходы ядерного топливного цикла, а также отходы энергетических установок и ТЭС, которые используют природное органическое топливо, выбросы промышленных предприятий по добыче, переработке цветных металлов, а так же предприятия стекольной, лакокрасочной, оборонной промышленности, аккумуляторные заводы, предприятия электротехники и нефтехимии.

Одним из возможных путей поступления ^{210}Pb и ^{210}Po в наземные экосистемы является его осаждение из атмосферного воздуха. Так в начале XX столетия было доказано, что содержание инертного газа ^{222}Rn и его дочерних продуктов распада в атмосферном воздухе в 1000 раз меньше, чем в почвенном [2]. Результаты исследований [3, 4, 5] показали, что отношение содержания ^{210}Pb и ^{210}Po в атмосферном воздухе северного и южного полушарий примерно равно отношению площадей суши этих полушарий [1].

1.2. Источники поступления ^{210}Pb и ^{210}Po в лишайники

Как было показано выше, основным источником ^{210}Pb и ^{210}Po для лишайников являются атмосферные выпадения. Механизм поступления ^{210}Pb и ^{210}Po в талломы лишайников из атмосферы следующий. При радиоактивном распаде ^{238}U , входящего в состав поверхностного покрова континентов, образуется инертный газ ^{222}Rn . Средняя продолжительность жизни его ядер составляет 5.5 суток. За этот промежуток времени атомы ^{222}Rn , как правило, покидают место своего образования и поступают в различные слои атмосферы. Радиоактивный распад ^{222}Rn приводит к образованию

ядер ^{218}Po , которые адсорбируются на мелкодисперсной (550 нм) фракции аэрозолей [6]. Все последующие продукты радиоактивного распада ^{218}Po , в том числе ^{210}Pb и ^{210}Po , также адсорбированы. В связи с этим, их дальнейшее поведение определяется физико-химическими свойствами аэрозолей [7, 8]. Среднее время удерживания указанной фракции аэрозолей в тропосфере достигает 10 дней [9], а в стратосфере - 1 года [10]. Эти промежутки времени достаточны для распространения ^{210}Pb и ^{210}Po с атмосферными потоками на большие расстояния. При осаждении аэрозолей в виде сухих и влажных выпадений радионуклиды возвращаются на поверхность земли [11]. Таким образом, ^{210}Pb и ^{210}Po распространены повсеместно, и лишайники вынуждены их накапливать из-за особенностей своего минерального питания.

1.3. Механизмы аккумуляции ^{210}Pb и ^{210}Po лишайниками

Известно, что лишайники обладают способностью аккумулировать радионуклиды в значительно большей степени, чем сосудистые растения [11, 12]. Из-за отсутствия у лишайников специальных органов водо- и газообмена, они обладают крайне низкой способностью к авторегуляции. Это приводит к высокой степени соответствия химического состава лишайников и окружающей их среды. Одной из причин этого является зависимость питания лишайников от атмосферных источников, так как у них отсутствует корневая система [13]. Это стало одной из причин использования лишайников, как аккумулятивных биоиндикаторов загрязнения окружающей среды.

На сегодняшний день известны три основных механизма аккумуляции металлов в талломах лишайников:

- улавливание твердых частиц пыли и почвы поверхностью талломов, приводящее к концентрированию этих частиц в межклеточных и внутриклеточных пространствах;
- связывание с катионообменными центрами, расположенными на внешней поверхности клеточных стенок лишайников (экстрацеллюлярное связывание);
- внутриклеточное поглощение (интрацеллюлярное связывание) [13, 14].

Несмотря на постоянное совершенствование процедур последовательной экстракции металлов [14, 15], данные о пропорциях интра - и экстрацеллюлярно расположенных ионов до сих пор весьма немногочисленны.

Атмосферные источники минеральных веществ относительно бедны по сравнению с почвенными, поэтому лишайники выработали механизмы пассивного получения и концентрирования элементов. Твердые частицы на поверхности лишайников не остаются неизменными: даже относительно нерастворимые могут со временем растворяться осадками и органическими соединениями и вступать в процессы ионного обмена [14]. Вследствие этого, вся поверхность используется для поглощения атмосферных осадков [16], а при дальнейшем испарении воды происходит концентрация элементов в талломах. Экстрацеллюлярное связывание - пассивный, обратимый физико-химический процесс, и связанные катионы могут быть замещены другими, имеющими большее сродство к обменным центрам или находящимися в более высоких концентрациях [14, 17].

1.4. Распределение тяжелых металлов в талломах лишайников

Имеется небольшой круг работ, в которых исследовалось распределение тяжелых металлов в талломах лишайников, а именно - в межклеточной, обменной, внутриклеточной и остаточной фракциях. Такие исследования были проведены на талломах эпифитного лишайника *Нурогymnia physodes* [18]. Была изучена динамика накопления металлов (Cu, Fe, Pb, Zn и Cd) и их локализация в талломах. Результаты анализа показали, что Pb и Cd локализованы преимущественно внешнеклеточно (экстрацеллюлярно), Zn - внутриклеточно (интрацеллюлярно), а Fe - в остаточной фракции. Cu распределена практически поровну между экстрацеллюлярной и остаточной фракциями. Для всех металлов отмечено снижение суммарного содержания в период с июня по октябрь. Содержание металлов в экстрацеллюлярной и остаточной фракциях подвержено ярко выраженным сезонным колебаниям. Для металлов, локализованных преимущественно экстрацеллюлярно (Pb и Cd), характерно снижение их суммарного содержания в течение вегетационного сезона (в основном за счет экстрацеллюлярной фракции) и резкий подъем концентраций весной (достоверность различий подтверждает критерий Шеффе ($p < 0.05$)). Для остальных

металлов (Fe, Cu и Zn) отмечено убывание общего содержания металлов (преимущественно за счет остаточной фракции) с июня в течение всего года. Количество экстрацеллюлярной фракции Cu и Zn практически неизменно; содержание экстрацеллюлярного Fe в октябре достоверно ниже, чем в другие месяцы ($p < 0.05$).

В табл. 1 представлены результаты исследования концентраций Zn, K, Mg и Ca в различных клеточных расположениях по данным работы [19].

Табл. 1. Концентрации Zn, K, Mg и Ca (ммоль/г) в *Hylocomium splendens* собранных в 4, 8.5 и 25 км от металлообрабатывающего завода, Liepaja, Latvia [19]

Клеточное расположение	Год исследования	Zn (ммоль/г)			K (ммоль/г)			Mg (ммоль/г)			Ca (ммоль/г)		
		4 км	8.5 км	25 км	4 км	8.5 км	25 км	4 км	8.5 км	25 км	4 км	8.5 км	25 км
Межклеточный	1993	0.21	0.14	0.07	65.5	60.7	56.1	2.9	2.7	3.7	5.5	6.7	5.1
	1992	0.14	0.06	0.04	36.4	66.9	44.5	1.8	2.4	1.5	4.5	4.5	2.7
	1991	0.15	0.09	0.05	33.1	56.5	10.9	2.3	2.6	1.8	6.4	5.7	3.4
	1990	0.18	0.09	0.05	25.2	43.8	33.6	2.6	2.2	2.3	9.4	6.6	5.7
Внеклеточный обменный	1993	0.93	0.41	0.53	52.0	74.3	63.2	56.9	35.1	66.7	113.6	80.1	93.5
	1992	1.35	0.63	0.58	32.0	57.1	36.0	48.7	41.5	38.1	119.8	114.3	73.2
	1991	1.81	0.76	0.71	27.1	55.5	31.3	57.5	40.8	40.2	154.4	123.7	84.4
	1990	2.73	1.19	0.73	23.0	52.6	23.8	59.6	36.4	37.6	194.6	157.7	104.1
Внутриклеточный	1993	1.15	0.66	0.74	223.3	177.8	245.0	66.1	50.6	66.6	49.4	51.5	30.0
	1992	0.86	0.52	0.14	80.0	84.5	113.5	26.8	25.7	27.0	27.1	23.2	13.4
	1991	1.10	0.59	0.21	81.2	65.5	105.8	28.5	22.5	20.2	34.9	30.5	18.3
	1990	1.63	0.87	0.30	48.0	58.7	59.5	22.9	21.7	16.9	36.9	40.2	28.1
Остаточный	1993	0.36	0.22	0.46	2.2	1.4	2.2	3.8	2.8	4.0	2.4	2.6	2.7
	1992	0.63	0.41	0.19	2.8	2.8	1.9	9.2	5.6	6.2	6.3	7.3	2.8
	1991	1.11	0.37	0.22	5.8	2.9	2.5	14.6	9.0	9.4	7.8	7.6	5.8
	1990	1.34	0.60	0.29	5.7	3.8	7.6	15.9	10.0	13.9	7.7	6.4	6.3

Так же был изучен осажденный Ni в лишайниках *Cladina Stellaris*. Ni осаждается в высоких концентрациях, чем вызвано значительное снижение концентрации K, указывающего на повреждение клеточных мембран. Ni, вероятно, может повлиять на целостность мембраны. Таким образом, соотношение общей концентрации катионов в слоевище лишайника довольно нечувствительно к отложению Ni. Несмотря на то, что поглощение катионов и обмен в слоевище лишайника были в центре внимания целого ряда исследований в течение последних десятилетий [20-25], есть только несколько сообщений, где потенциал обмена лишайников катионов в качестве экологического биомаркера был подробно рассмотрен [26].

Значительно более низкие концентрации (например, 0,01 - 1 мг) тяжелых металлов могут вызвать неблагоприятные изменения в физиологии лишайников [20, 27]. Результаты показали, что распределение катионов в слоевище лишайника изменяется при умеренных добавках Ni в виде водного раствора. Обработка солями Ni приводит к повреждению клеточных мембран, а не к катионному обмену. Следовательно, соотношение концентраций внутри- и внеклеточных катионов никеля не может быть использовано для биомониторинга [28].

Лишайники, по-видимому, могут регулировать поглощение некоторых элементов, избыточных в субстрате, поскольку лишайники рода *Cladina*, растущие на сфагновых болотах, бедных железом, и на почвах, богатых Fe, имели одинаковый уровень Fe в слоевищах [29]. Интересно, что у мхов и лишайников, развивающихся на бедных микроэлементами субстратах, отмечался более высокий коэффициент биологической аккумуляции микроэлементов и естественных радиоактивных элементов, чем у тех, которые росли на богатых ими субстратах [30]. Также наблюдали, что в мертвой базальной части лишайников *Cladina* содержание Fe, Pb, Си и золы выше, чем в живых верхушках, причем наибольшие различия (в 2.5 раза) наблюдались для Fe [29]. У *Cladina stellaris*, таллом которой постепенно переходит в органические остатки субстрата, повышенное содержание Fe, видимо, связано с субстратом. Кроме того, Fe может поступать вниз и из верхушек, поскольку экспериментально установлено относительно быстрое передвижение ⁵⁵Fe от верхушки к основанию, и это движение однонаправленное [31].

Большинство лишайников, особенно встречающихся на почве и камнях, подвержены влиянию переносимой ветром пыли, источником большей части которой являются частицы почвы, иногда содержащие радионуклиды. Эти почвенные частицы могут легко внедриться в межклеточное пространство лишайников и стать причиной относительно высоких концентраций в слоевище Al, Fe, Sc, Ti и других элементов литосферного происхождения, а также радионуклидов. Растворимые соединения их являются потенциальным источником элементов минерального питания, но процесс растворения медленный, и большинство элементов из этих частиц, вероятно, остаются недоступными.

Относительный вклад почвенных частиц в общее обеспечение лишайников минеральными элементами может быть оценен сравнением отношений макро- и микроэлементов питания к инертным элементам как S или Ti [24]. Однако при изучении поглощения из субстрата и накопления лишайниками питательных веществ четких физиологических, таксономических или морфологических корреляций не выявлено [32]. Имеются лишь косвенные свидетельства как, например, избирательность некоторых видов по отношению к субстрату [29, 33, 34], толерантность к действию очень высоких концентраций металлов [35, 36, 37], большие различия между видами в способности их к накоплению металлов [16, 36, 38].

1.5. Аккумуляция лишайниками других радиоактивных нуклидов

Эксперименты с радионуклидами показали возможность поступления их из верхнего наиболее загрязненного слоя почвы в эпигейные лишайники рода *Cladonia* [39]. При этом соотношение радионуклидов остается таким же, что и при загрязнении слоевищ из атмосферных источников — через 3 месяца после начала эксперимента в лишайниках содержалось от 2 до 4% внесенного в верхний слой почвы ^{137}Cs и только 0.1-0.3% - ^{90}Sr (табл.2). Возможно, эти различия обусловлены тем, что трансформация ^{90}Sr в почве и талломах иная, нежели у ^{137}Cs .

Табл. 2. Миграция ^{90}Sr и ^{137}Cs из почвы в лишайники рода *Cladina* [39]

Длительность опыта (сутки)	2	7	30	45	83	105
Количество накопленного ^{90}Sr по отношению к внесенному количеству радионуклида в почву, %	0.0004	0.0017	0.0011	0.114	0.233	0.150
Количество накопленного ^{137}Cs по отношению к внесенному количеству радионуклида в почву, %	0.013	0.024	0.170	4.230	1.430	1.990

Были выполнены исследования локализации ^{137}Cs в лишайниках *Cetraria Islandica* [40]. Изучалась удельная активность ^{137}Cs в различных водных и органических экстрактах. Было показано, что лишь незначительная часть ^{137}Cs экстрагируется органическими растворителями. В противоположность этому, водные экстракты показали высокие уровни активности ^{137}Cs . Полученные результаты позволили авторам работы сделать следующие выводы:

1. ^{137}Cs присутствовал в качестве органической соли (ей);
2. возможен катионный обмен ^{137}Cs в растворах различных неорганических солей (особенно солей аммония);
3. ионы ^{137}Cs могут быть отделены от солей обработкой сильными неорганическими кислотами;
4. не весь ^{137}Cs может быть извлечен из лишайников методом экстракции.

К настоящему времени накоплена большая база данных о содержании естественных радионуклидов в лишайниках [29, 41, 42]. Выборка из этой базы представлена в табл. 3.

Лишайник	Год	Местонахождение	Источник данных	Изотопы									
				²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	²³² Th	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U	
<i>Cladina stellaris</i> + <i>Flavocetraria cucullata</i>	1958- 1966	Россия, Ленингр. обл.	Троицкая и др., 1971	311									
<i>Cladina mitis</i>	1991	Украина, ок.140 км от ЧАЭС на юг	Кондратюк и др., 1993				63/ 185						
<i>Cladina mitis</i>	1991	Украина, ок.140 км от ЧАЭС на юг	Кондратюк и др., 1993				126/ 37/32						
<i>Cladina rangiferina</i>	1991	Украина, ок.140 км от ЧАЭС на юг	Кондратюк и др., 1993				307						
<i>Cladina furcata</i>	1991	Украина, ок.70 км от ЧАЭС на юг	Кондратюк и др., 1993				370						
<i>Cetraria islandica</i>	1991	Украина, ок.70 км от ЧАЭС на юг	Кондратюк и др., 1993				703						
<i>Cladina mitis</i>	1991	Украина, ок.100 км от ЧАЭС на ЮЗ	Кондратюк и др., 1993				44						
<i>Cladina crispata</i>	1991	Украина, ок.100 км от ЧАЭС на ЮЗ	Кондратюк и др., 1993			70							

Лишайник	Год	Местонахождение	Источник данных	Изотопы									
				²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	²³² Th	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U	
Cladina arbuscula	1957	Польша, лес Кампинос	Jaworowski, 1966	63									
Cladina arbuscula	1958	Польша, лес Кампинос	Jaworowski, 1966	96									
Cladina stellaris	1958	Польша, лес Кампинос	Jaworowski, 1966	174									
Cladina arbuscula	1960	Польша, лес Кампинос	Jaworowski, 1966	70									
Cladina arbuscula	1960	Польша, лес Кампинос	Jaworowski, 1966	59									
Cladina stellaris	1963	Польша, лес Кампинос	Jaworowski, 1966	248									
Cladina arbuscula	1965	Польша, лес Кампинос	Jaworowski, 1966	63									
Cladina mitis	1965	Польша, лес Кампинос	Jaworowski, 1966	37									
Cladina mitis	1958	Польша, Краковское нагорье	Jaworowski, 1966	52									

Лишайник	Год	Местонахождение	Источник данных	Изотопы									
				²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	²³² Th	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U	
<i>Cladina mitis</i>	1958-1960	Норвегия, арх. Шпицберген, юг	Jaworowski, 1966	233-296									
<i>Flavocetraria nivalis</i>	2000-2002	Норвегия, арх. Шпицберген .	Dowdall et al., 2003			<20			20				<18
<i>Hypogymnia physodes</i>	1988-1991	Словения	Jeran et al., 1995	625-1904		59-279							
<i>Hypogymnia physodes</i>	1988-1991	Словения	Jeran et al., 1995	712-1021		13-54							
<i>Hypogymnia physodes</i>	1988-1991	Словения	Jeran et al., 1995	175-348		12-24							
<i>Hypogymnia physodes</i>	1988-1991	Словения	Jeran et al., 1995	474-1089		14-57							
<i>Hypogymnia physodes</i>	1988-1991	Словения	Jeran et al., 1995	916-1004		8							
<i>Melanelia exasperatula</i>	1999	Сербия, Косово, Врановац	Sansone et al., 2001							0.6	6.4	2.0 (3.6)	
<i>Melanelia exasperatula</i>	1999	Сербия, Косово, Рзниц	Sansone et al., 2001							6.3	3.9	39.4 (27.4)	
<i>Melanelia exasperatula</i>	1999	Сербия, Косово, Белеборд	Sansone et al., 2001							10.1	58	44.6 (37.2)	
<i>Melanelia exasperatula</i>	1999	Италия, Рим	Sansone et al., 2001							14.4			

Лишайник	Год	Местонахождение	Источник данных	Изотопы								
				²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	²³² Th	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U
Melanelia exasperatula	1999	Италия, Рим	Sansone et al., 2001							2.5		
Lasallia pustulata	1979	Нижняя Австрия, 720 м	Eckl et al., 1984									592
Lasallia pustulata	1982	Нижняя Австрия, 720 м	Eckl et al., 1984									1591
Cetraria ericetorum	1981	Австрия	Eckl et al., 1986	<7		<37						<74
Cetraria islandica	1981	Австрия	Eckl et al., 1986	<7		<33						<67
Cetrelia cetrarioides	1982	Австрия	Eckl et al., 1986	<7		<33						<63
Cladonia furcata	1981	Австрия	Eckl et al., 1986	<7		<33						<63
Cladonia furcata	1981	Австрия	Eckl et al., 1986	33		<33						<63
Cladina rangiferina	1981	Австрия	Eckl et al., 1986	<7		<33						<67
Hypogymnia physodes	1980	Австрия	Eckl et al., 1986	67		<22						<44
Hypogymnia physodes	1982	Австрия	Eckl et al., 1986	<11		<48						<93

Лишайник	Год	Местонахождение	Источник данных	Изотопы									
				²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	²³² Th	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U	
<i>Parmelia saxatilis</i>	1979	Австрия	Eckl et al, 1986	70		<22							<44
<i>Hypogymnia physodes</i>	1981	Австрия	Eckletal., 1986	<7		<41							<81
<i>Parmelia sulcata</i>	1982	Австрия	Eckl et al., 1986	<11		<48							<93
<i>Peltigera canina</i>	1981	Австрия	Eckl et al., 1986	<7		<33							<67
<i>Platismatia glauca</i>	1980	Австрия	Eckl et al., 1986	56		<22							<44
<i>Platismatia glauca</i>	1981	Австрия	Eckl et al., 1986	<7		<41							<78
<i>Pseudevernia furfuracea</i>	1980	Австрия	Eckl et al., 1986	<4		<22							<44
<i>Pseudevernia furfuracea</i>	1982	Австрия	Eckl et al., 1986	<7		<30							<59
<i>Pseudevernia furfuracea</i>	1981	Австрия	Eckl et al., 1986	<7		<30							<56
<i>Pseudevernia furfuracea</i>	1982	Австрия	Eckl et al., 1986	48		<37							<74
<i>Umbilicaria deusta</i>	1981	Австрия	Eckl et al., 1986	<11		<48							<93

Лишайник	Год	Местонахождение	Источник данных	Изотопы									
				²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	²³² Th	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U	
<i>Pseudevernia furfuracea</i>	2000	Турция, запад, 250 м	Egilli et al., 2003						<7				311
<i>Ramalina farinacea</i>	2000	Турция, запад, 550 м	Egilli et al., 2003						<7				583
<i>Cladina</i> spp. + <i>Cetraria</i> spp.	1964-1965	США, Аляска	Hanson et al., 1967			0.4		0.3					
<i>Flavocetraria cucullata</i> , <i>Cetraria islandica</i>	1964-1965	США, Аляска	Hanson et al., 1967			0.6		0.3					
<i>Cladina stellaris</i>	1964-1965	США, Аляска	Hanson et al., 1967		-	0.5		0.2					
<i>Cladonia cenoiea</i>	1923	США, Аляска	Blanchard, Moore, 1970	229		1							
<i>Cladonia subulata</i>	1923	США, Аляска	Blanchard, Moore, 1970	270		5							
<i>Cladonia uncialis</i>	1923	США, Аляска	Blanchard, Moore, 1970	126		1							
<i>Cetraria islandica</i>	1948	США, Аляска	Blanchard, Moore, 1970	640		2							

Лишайник	Год	Местонахождение	Источник данных	Изотопы									
				²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	²³² Th	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U	
Bryoria nitidula + Cladonia sp.	1949	США, Аляска	Blanchard, Moore, 1970	1295		2							
Sphaerophorus globosus	1949	США, Аляска	Blanchard, Moore, 1970	358		5							
Cetrariella delisei	1949	США, Аляска	Blanchard, Moore, 1970	451		1							
Кустистые лишайники		США, Огайо	Blanchard, 1967	260	218								
Листоватые лишайники		США, Огайо	Blanchard, 1967	209	191								
Листоватые лишайники		США, Аляска	Blanchard, 1967	127	126								
Кустистые лишайники		США, Аляска	Blanchard, 1967	133	138								
Кустистые лишайники		США, Аляска	Blanchard, 1967	246	207								
Листоватые лишайники		США, Аляска	Blanchard, 1967	149	133								
Лишайники, смесь	1965	США, Аляска	Beasley, Palmer, 1966		174								

Лишайник	Год	Местонахождение	Источник данных	Изотопы									
				²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	²³² Th	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U	
Bryocaulon diver-gens + Alectoria nigricans + A. ochroleuca	1961	США, Аляска	Holtzman, 1966	2575		15							
Cladina spp.	1965	США, Аляска	Holtzman, 1966	282	271								
Cladina spp.	1965	США, Аляска	Holtzman, 1966	257	278								
Cladina mitis	1990	Канада, СЗТ, оз. Baker, тундра	Thomas et al., 1994	361	338								
Cladina mitis	1990	Канада, СЗТ, оз. Kasha, лесотундра	Thomas et al., 1994	253	215								
Flavocetraria nivalis	1990	Канада, СЗТ, оз. Kasha, лесотундра	Thomas et al., 1994	527	594								
Cladina mitis	1990	Канада, СЗТ, Snowdrift, лесотундра	Thomas et al., 1994	319	248								
Flavocetraria nivalis	1990	Канада, СЗТ, Snowdrift, лесотундра	Thomas et al., 1994	451	392								

Лишайник	Год	Местонахождение	Источник данных	Изотопы									
				²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	²³² Th	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U	
Cladina rangiferina	1983	Канада, Саскачеван, север	Sheard, 1986a	330- 370	180- 250	2.37- 4.01							
Cladina mitis	1983	Канада, Саскачеван, север	Sheard, 1986a	330- 430	233- 300	5.63- 9.55							

1.6. Постановка задачи

Проблеме высокого содержания ^{210}Po в лишайниках издавна уделяется очень большое внимание. В середине XX в. такой интерес был вызван проблемой повышенного внутреннего облучения северных народов ^{210}Po из-за высокого содержания этого радионуклида в рационе населения [11]. В настоящее время лишайники широко используются в качестве индикаторов промышленного загрязнения окружающей среды искусственными и естественными радионуклидами [16], в том числе и ^{210}Po [43]. Следует отметить, что почти во всех исследованиях определяется общее содержание ^{210}Po в лишайниках. Сведения о физико-химическом состоянии и клеточном распределении нуклида в талломах до сих пор отсутствуют. Также ничего не известно о механизме поглощения полония лишайниками.

Целью настоящей работы являются исследование распределения катионных форм ^{210}Pb и ^{210}Po в талломах напочвенных и эпифитных (древесных) лишайников.

2. Экспериментальная часть

2.1. Описание исследованных образцов

Исследования проводились на свежесобранных талломах дикорастущих лишайников. Сведения об исследованных образцах и их местонахождении представлены в табл. 4 и на рис. 2.

Табл. 4. Сведения об исследованных образцах и местах их сбора

№	Название образца	Тип лишайника	Место сбора	Дата сбора
1.	<i>Evernia prunastri</i> (L.) Ach.	Эпифитный	Республика Крым, Бахчисарайский район, гора Мангуп-Кале, окрестности мужского монастыря, 44 ⁰ 35' с.ш.; 33 ⁰ 48' в.д. Материал собран на кустах терновника Пучковой Е. В.	30.04.2015.
2.	<i>Pseudevernia furfuracea</i> (L.) Zopf	Эпифитный	Ленинградская область, Лужский район, планируемый заказник «Ящера-Лемовжа», к югу от деревни Ящера, 58°53'20" с. ш., 29°49'41" в. д., молодой сосняк мохово-вересково-лишайниковый. Материал собран на коре сосен Гимельбрантом Д. Е. и Степанчиковой И. С.	17.05.2015

№	Название образца	Тип лишайника	Место сбора	Дата сбора
3.	<i>Cladonia arbuscula</i> (Wallr.) Flot. subsp. <i>arbuscula</i>	Напочвенный	Санкт-Петербург, Курортный район, окрестности города Сестрорецк, центральная часть заказника	01.05.2015
4.	<i>Cetraria islandica</i> (L.) Ach. subsp. <i>islandica</i>	Напочвенный	«Сестрорецкое болото», дюнный остров, 60°06'52" с. ш., 30°01'01" в. д., сосняк лишайниково-вересковый. Материал собран на песчаной почве Гимельбрантом Д. Е., Дёминой А. В. и Розанцевой Е. И.	01.05.2015
5.	<i>Cladonia stellaris</i> (Opiz) Pouzar et Vězda	Напочвенный	Ленинградская область, Лужский район, планируемый заказник «Ящера-Лемовжа», к югу от деревни Ящера, 58°53'20" с. ш., 29°49'41" в. д., молодой сосняк мохово-вересково-лишайниковый. Материал собран на песчаной почве (<i>Cladonia stellaris</i>) Гимельбрантом Д. Е. и Степанчиковой И. С.	17.05.2015



Рис. 2. Карты с указанием мест сбора образцов лишайников.

1 – место сбора образцов № 3 и № 4;

2 – место сбора образцов № 2 и № 5;

3 – место сбора образца № 1.

2.2. Обоснование метода, выбранного для экспериментального исследования

Исследования проводили по методу [44] в варианте [27]. Эти методики разработаны для элементов класса В по классификации E. Nieboer & D. Richardson [17]. В рамках этой классификации химически и биологически значимые ионы металлов делятся на 3 группы в зависимости от их сродства к O-, N-, и S-содержащим лигандам. Элементы класса А (например, Al, Ba, Cs, Sr, Y) при образовании химических соединений предпочитают кислородсодержащие лиганды ($O > N > S$). Элементы класса В (Cu, Hg, Pb и др.) обладают повышенным сродством к серосодержащим лигандам ($S > N > O$). Для промежуточных элементов (например, Cd, Co, Fe, Mn, Ni) не наблюдается специфического сродства к конкретным лигандам.

В работе [17] принадлежность к определенному классу указана не для всех элементов. В частности, ничего не говорится о полонии (точнее, изотопе ^{210}Po), который широко распространен в окружающей среде и присутствует практически во всех биологических объектах [11; 45]. Наиболее устойчивая степень окисления полония равна +4. В этом состоянии проявляется его сходство с теллуrom. По химическим свойствам оба элемента являются халькогенами, поэтому их следует отнести к классу В. Например, полоний способен замещать серу в белках, где её содержание весьма велико. [45]. Полоний образует комплексные соединения с $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ [46], используемой в методике [27] в качестве экстрагента. Таким образом, по нашему мнению, эта методика применима для такого элемента, как полоний.

2.3. Методика эксперимента

2.3.1. Химическая обработка образцов

Образцы лишайников, очищенные от посторонних включений, помещали в эксикатор с дистиллированной водой в атмосферу повышенной влажности на 24 часа для восстановления целостности межклеточных мембран. Методом квартования отбирали навески массой 9 г. Для каждого образца брали 2 параллельные пробы.

Образцы последовательно обрабатывали реагентами в соответствии с методикой [44] (см. рис.3).

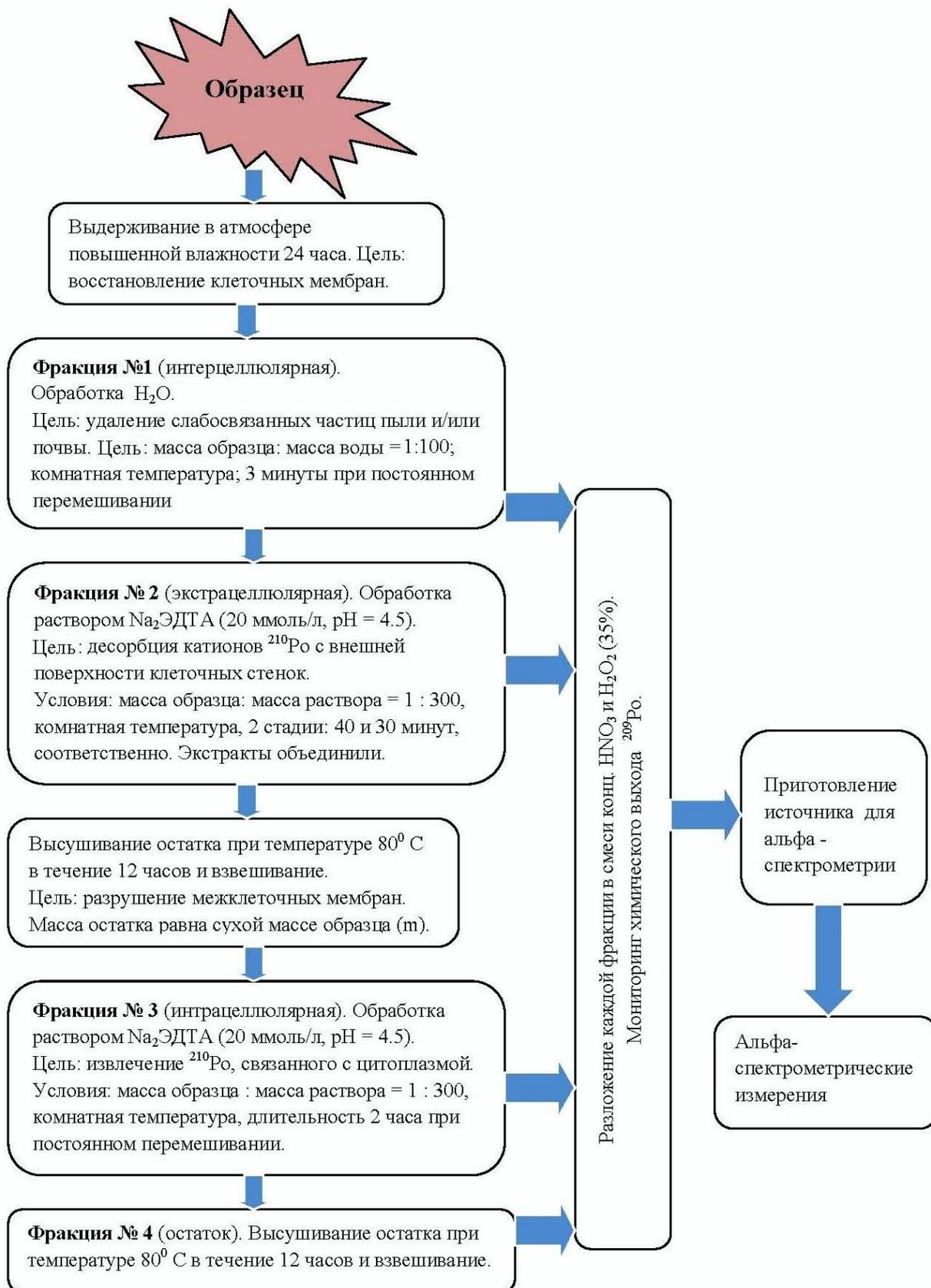


Рис. 3. Методика эксперимента

Из каждой навески выделяли 4 фракции, содержащие ^{210}Pb и ^{210}Po в следующих формах:

1) *межклеточная (интерцеллюлярная) и поверхностная фракция*. Данная фракция содержит слабосвязанные частицы пыли и/или почвы, находящиеся на поверхности лишайника и в межклеточных пространствах. Катионы ^{210}Pb и ^{210}Po адсорбированы на этих частицах;

2) *катионообменная (экстрацеллюлярная) фракция* содержит катионы ^{210}Pb и ^{210}Po , десорбированные с наружной поверхности клеточных стенок;

3) *интрацеллюлярная фракция* содержит катионы ^{210}Pb и ^{210}Po , присутствующие в цитоплазме (внутриклеточном содержимом) клеток;

4) *нерастворимый остаток* содержит частицы пыли и/или почвы, механически инкорпорированные в талломы лишайников. Катионы ^{210}Pb и ^{210}Po адсорбированы на этих частицах.

Извлечение фракций осуществлялось при комнатной температуре по следующей схеме.

Фракция № 1:

- 1) обработка дистиллированной водой ($V = 1$ л) 3 минуты при встряхивании;
- 2) повторная обработка;
- 3) повторная обработка.

Водную фазу отделяли от остатка фильтрованием через пористую ткань (флизелин), фильтраты объединяли.

Фракция № 2:

- 1) обработка раствором $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ (20 ммоль/л, $V = 3$ л, $\text{pH} = 4,5$) 40 минут при перемешивании с помощью магнитной мешалки;
- 2) повторная обработка в течение 30 минут.

Экстракты отделяли от остатка фильтрованием через флизелин и объединяли.

Остаток высушивали при температуре 80°C в сушильном шкафу в течение 12 часов (с целью разрушения межклеточных мембран) и взвешивали. Полученную величину принимали за *массу исходного сухого образца* (m_1).

Фракция № 3:

1) обработка раствором $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ (20 ммоль/л, $V = 3$ л, $\text{pH} = 4,5$) 2 часа при перемешивании с помощью магнитной мешалки. Экстракт отделяли от остатка фильтрованием через флизелин.

Остаток, представляющий собой **фракцию № 4**, высушивали при температуре 80°C до постоянной массы и взвешивали. Полученная величина (m_2) является *массой клеточных стенок*.

К фракциям добавляли определенное количество изотопа ^{209}Po для контроля химического выхода. Фракции № 1 – 3 подкисляли концентрированной HNO_3 (30 – 40 мл) и упаривали до объема $\sim 100 - 150$ мл. Полученные концентраты, а также фракцию № 4 обрабатывали смесью HNO_3 (конц.) и H_2O_2 (35%) при нагревании до полного разложения органических соединений. Растворы упаривали до влажных солей, которые переводили в форму хлоридов трехкратной обработкой концентрированной HCl .

2.3.2. Приготовление источников α -излучения изотопов Po

При обработке образцов раствором концентрированной HNO_3 полоний окисляется до Po(IV) . Потенциал пары Po(IV)/Po равен $+0,765$ В. Следовательно в ряду напряжений металлов Po располагается между Te и Hg [47] и поэтому может без внешней ЭДС выделяться на различных металлах [48]. В настоящей работе для выделения изотопов полония использовались диски из никеля и нержавеющей стали. Перед началом осаждения диски полировали и обезжировали. Методика осаждения полония заимствована из работы [49]. Схема установки для выделения полония представлена на рис. 4.

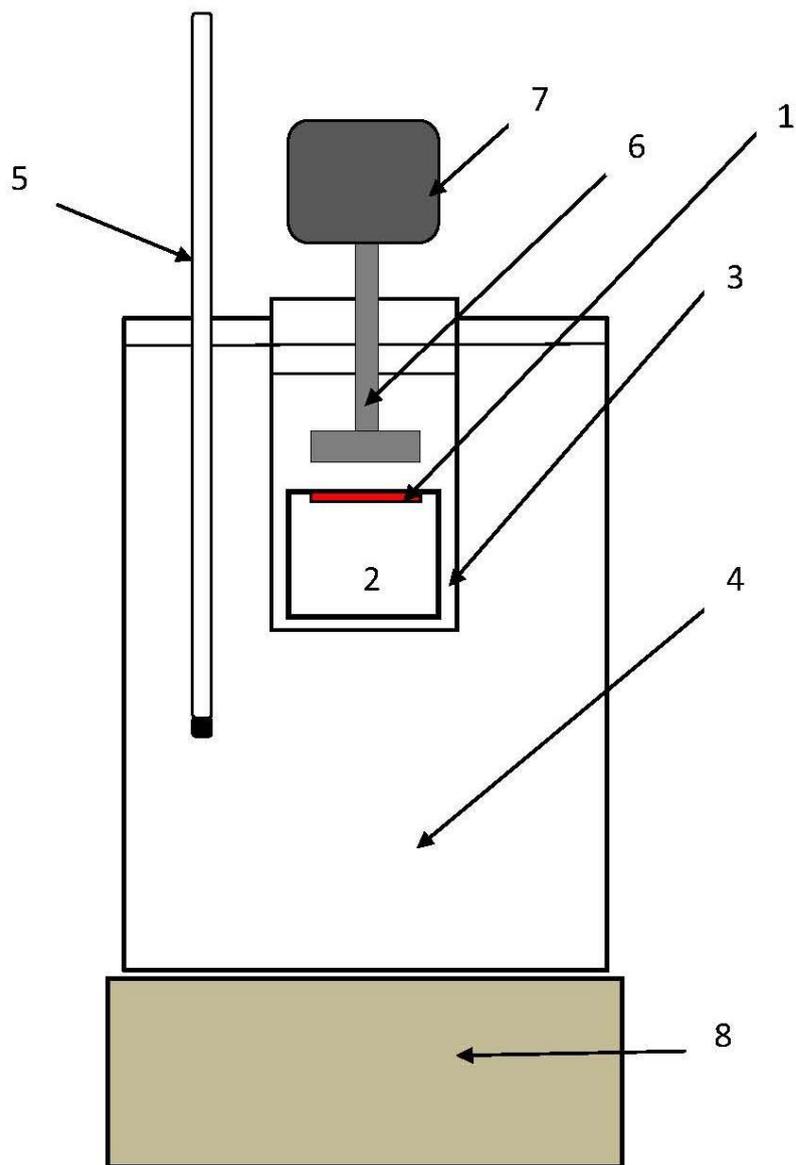


Рис. 4. Установка для электрохимического выделения Po

1. Металлическая подложка в форме диска
2. Тефлоновый кожух для закрепления подложки
3. Раствор радиоактивного вещества в стеклянном стаканчике
4. Водяная баня
5. Термометр
6. Тефлоновая мешалка
7. Электромотор
8. Электроплитка

Соли, полученные после разложения фракций № 1 - 4, растворяли в HCl (0,5 моль/л). К полученному раствору добавляли ~ 200 мг кристаллической аскорбиновой кислоты с целью восстановления катионов Fe^{3+} , препятствующих выделению полония. Подготовленные металлические диски помещали в специальные кассеты из тефлона и погружали в исследуемый раствор. стакан с раствором нагревали на водяной бане, в которой автоматически поддерживалась температура $\sim 80^{\circ}C$. Осаждение проводилось в течение 3 часов при постоянном перемешивании раствора. Процедуру осаждения выполняли 2 раза с целью полного извлечения изотопов полония из раствора. Химические выходы при этих условиях достигали 80 - 95%.

В раствор, оставшийся после удаления полония, вносили определенное количество изотопа ^{209}Po и H_2O_2 (35%) для разложения аскорбиновой кислоты. Затем раствор упаривали досуха и хранили в течение 4 – 6 месяцев для накопления ^{210}Po из ^{210}Pb . По истечении указанного срока осаждение повторяли при тех же условиях.

2.4. Альфа-спектрометрия

Регистрация α -частиц, излучаемых изотопами ^{209}Po и ^{210}Po , осуществлялась с помощью полупроводникового кремниевого поверхностно-барьерного детектора, входящего в состав спектрометра α -излучения. Блок-схема спектрометра представлена на рис. 5.

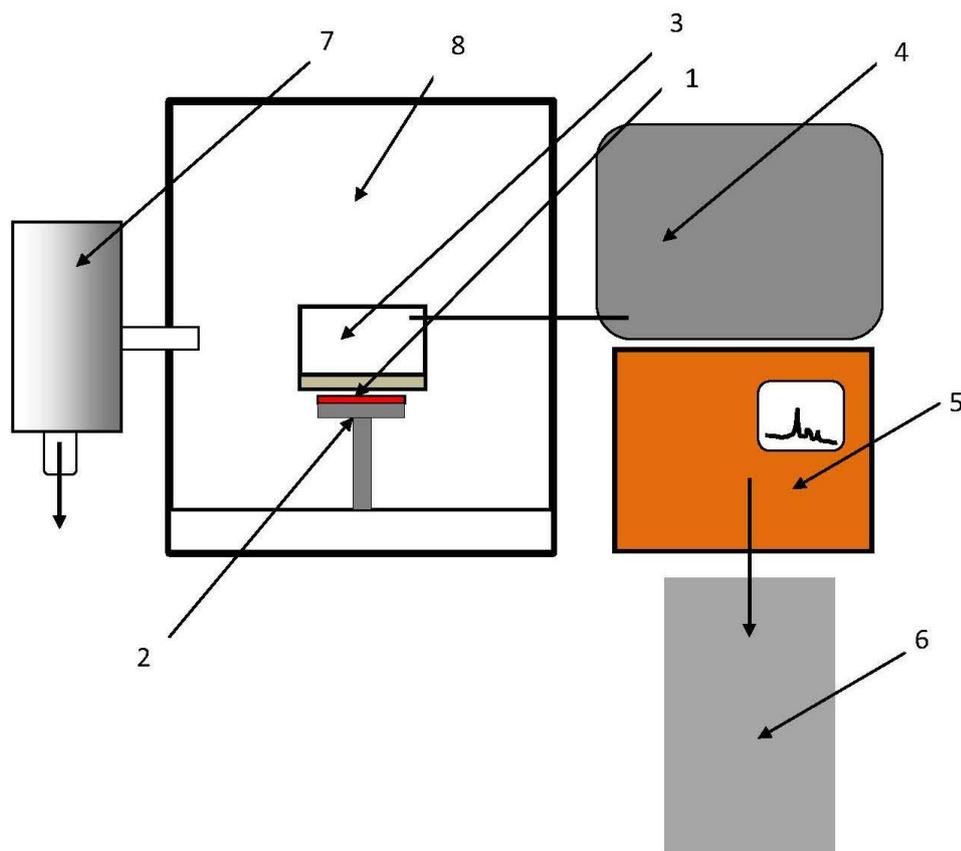


Рис. 5. Блок-схема альфа - спектрометра

1. Источник;
2. Подставка для источника;
3. Полупроводниковый детектор;
4. Блок высокого напряжения;
5. Анализатор импульсных амплитуд;
6. Компьютер;
7. Вакуумный насос;
8. Вакуумная камера

Характеристики детектора: площадь - 3 см^2 , эффективность регистрации α -излучения - 34%, собственная разрешающая способность – 25 кэВ, фон в рабочей области спектра не выше 0,0004 Бк. Измерения проводились в геометрии “*face to face*”. Энергетический диапазон спектрометра составлял 3,5 – 9,5 МэВ, растяжка спектра 8 – 10 кэВ/канал, собственная разрешающая способность – 35 кэВ.

Длительность измерения источников определялась интенсивностью α -излучения и варьировала от 1 до 3 суток. Идентификация изотопов ^{209}Po и ^{210}Po осуществлялась по линиям с энергиями 4,8 МэВ и 5,3 МэВ, соответственно.

Вид спектра α -частиц изотопов полония представлен на рис. 6.

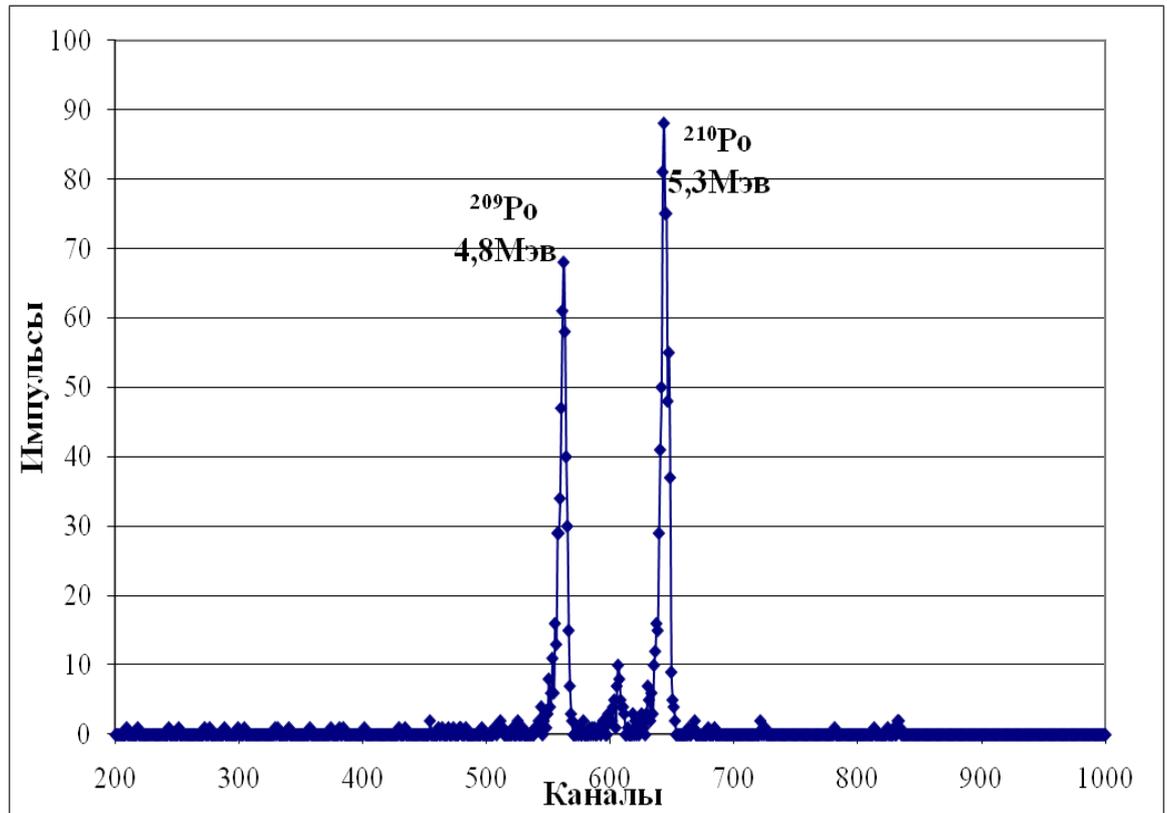


Рис. 6. Амплитудный спектр α -частиц изотопов ^{209}Po и ^{210}Po .

2.5. Вычисления

Активность ^{210}Po во фракциях ($A_{210\text{Po}}$, Бк) вычисляли по формуле:

$$A_{210\text{Po}} = \frac{N_{210\text{Po}} \cdot e^{\lambda_{210\text{Po}} \cdot t_1}}{t_{\text{изм.}} \cdot k \cdot \omega}, \quad (1)$$

где $N_{210\text{Po}}$ - площадь пика ^{210}Po с учетом фона, импульсы; $\lambda_{210\text{Po}}$ - постоянная скорости радиоактивного распада ^{210}Po , сут^{-1} ; t_1 - промежуток времени между датой осаждения ^{210}Po и датой измерения образца, сутки ; $t_{\text{изм.}}$ - длительность измерения источника, с ; k - эффективность регистрации α -частиц; ω - химический выход.

Активность ^{210}Pb во фракциях ($A_{210\text{Pb}}$, Бк) вычисляли по формуле:

$$A_{210\text{Pb}} = \frac{N_{210\text{Po}} \cdot e^{\lambda_{210\text{Po}} \cdot t_1}}{t_{\text{изм.}} \cdot k \cdot \omega \cdot (1 - e^{-\lambda_{210\text{Po}} \cdot t_2})}, \quad (2)$$

где $N_{210\text{Po}}$ - площадь пика ^{210}Po с учетом фона, *импульсы*; $\lambda_{210\text{Po}}$ - постоянная скорости радиоактивного распада ^{210}Po , *сут⁻¹*; t_1 - промежуток времени между датой осаждения ^{210}Po и датой измерения образца, *сутки*; $t_{\text{изм.}}$ - длительность измерения источника, *с*; k - эффективность регистрации α -частиц; ω - химический выход; t_2 - продолжительность накопления ^{210}Po из ^{210}Pb , *сутки*.

Химические выходы определяли по формуле (3):

$$\omega = \frac{N_{209\text{Po}}}{t_{\text{изм.}} \cdot k \cdot V_{\text{T}} \cdot A_{\text{T}}}, \quad (3)$$

где $N_{209\text{Po}}$ - площадь пика ^{209}Po с учетом фона, *импульсы*; $t_{\text{изм.}}$ - длительность измерения источника, *с*; k - эффективность регистрации α -частиц; V_{T} - объем введенного раствора ^{209}Po , *мл*; A_{T} - объемная активность раствора ^{209}Po , *Бк/мл*.

Активности ^{210}Pb и ^{210}Po в исследуемых образцах ($A_{210\text{Pb}\Sigma}$, Бк) и ($A_{210\text{Po}\Sigma}$, Бк), соответственно, вычисляли путем суммирования соответствующих величин, полученных для всех фракций:

$$A_{210\text{Pb}\Sigma} = \sum_i A_{210\text{Pb}_i} \quad (4)$$

и

$$A_{210\text{Po}\Sigma} = \sum_i A_{210\text{Po}_i}, \quad (5)$$

где $A_{210\text{Pb}_i}$ и $A_{210\text{Po}_i}$ - активности ^{210}Pb и ^{210}Po в данной фракции.

Процентное содержание ^{210}Pb и ^{210}Po во фракциях вычисляли по формулам:

$$\omega_{210\text{Pb}} = \frac{A_{210\text{Pb}_i}}{A_{210\text{Pb}\Sigma}} \cdot 100\% \quad (6)$$

и

$$\omega_{210\text{Po}} = \frac{A_{210\text{Po}_i}}{A_{210\text{Po}\Sigma}} \cdot 100\% \quad (7).$$

Удельные активности ^{210}Pb и ^{210}Po в исследуемых образцах ($A_{\text{уд.}^{210}\text{Pb}}^{\text{обр.}}$, Бк/кг сухой массы) и ($A_{\text{уд.}^{210}\text{Po}}^{\text{обр.}}$, Бк/кг сухой массы), соответственно, вычисляли по формулам:

$$A_{\text{уд.}^{210}\text{Pb}}^{\text{обр.}} = \frac{A_{210\text{Pb}\Sigma}}{m_1} \quad (8)$$

и

$$A_{уд.210Po}^{обр.} = \frac{A_{210Po\Sigma}}{m_1}, \quad (9)$$

где $A_{210Pb\Sigma}$ и $A_{210Po\Sigma}$ – суммарные активности ^{210}Pb и ^{210}Po во фракциях 1 – 4, Бк; m_1 – масса исходного сухого образца, кг.

Удельные активности ^{210}Pb и ^{210}Po в высушенных клеточных стенках, т.е. во фракции № 4, ($A_{уд.210Pb}^{кл.}$, Бк/кг сухой массы) и ($A_{уд.210Po}^{кл.}$, Бк/кг сухой массы), соответственно, вычисляли по формулам:

$$A_{уд.210Pb}^{кл.} = \frac{A_{210Pbb(фр.4)}}{m_2} \quad (10)$$

и

$$A_{уд.210Po}^{кл.} = \frac{A_{210Ppo(фр.4)}}{m_2}, \quad (11)$$

где $A_{210Pb(фр.4)}$ и $A_{210Po(фр.4)}$ – активности ^{210}Pb и ^{210}Po во фракции № 4, Бк, соответственно; m_2 – масса высушенного остатка, кг.

Отношения активностей $\frac{^{210}Po(Бк)}{^{210}Pb(Бк)}$ вычисляли по формуле:

$$\frac{^{210}Po}{^{210}Pb} = \frac{A_{210Po}}{A_{210Pb}}. \quad (12)$$

2.6. Статистическая обработка результатов измерений

2.6.1. Вычисление стандартной неопределенности

В силу статистического характера радиоактивного распада и применимости распределения Пуассона, необходима статистическая обработка результатов измерений, которая выполнялась согласно [50].

Мерой рассеивания значений случайной величины относительно её математического ожидания является стандартное отклонение, которое используется при расчёте стандартной ошибки при измерении линейной взаимосвязи между случайными величинами. Среднее количество измеренных импульсов $N_{ср.}$ связано с величиной абсолютной неопределенности соотношением:

$$\sigma_{N_{ср.}} = \sqrt{\frac{N_{ср.}}{n}}, \quad (13)$$

где n – число повторных измерений.

Достоверное представление результатов измерений требует указания расширенной неопределенности. В данной работе расширенная неопределенность вычислялась согласно [51] при коэффициенте охвата равном 2.

2.6.2. Неопределенность прямых и косвенных измерений

В зависимости от способа обработки экспериментальных данных измерения делятся на прямые и косвенные. Косвенным называется измерение, при котором искомое значение величины находится на основании известной зависимости между этой величиной и величинами, подвергаемыми прямым измерениям. В данной работе с помощью косвенных измерений рассчитывались отношения активностей изотопов. Неопределенности косвенных измерений вычисляли по формулам, согласно [52]:

если измеряемая величина Z представляет собой сумму или разность величин X и Y , т.е. $Z = X + Y$ или $Z = X - Y$, то абсолютная погрешность измерения величины Z равна:

$$\sigma_Z = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2} \quad (14)$$

если измеряемая величина Z представляет собой произведение величин X и Y , т.е. $Z = XY$, то абсолютная погрешность измерения величины Z равна:

$$\sigma_Z = \sqrt{\sigma_x^2 \cdot Y^2 + \sigma_y^2 X^2} \quad (15)$$

если измеряемая величина Z представляет собой частное величин X и Y , т.е. $Z = X/Y$, то абсолютная погрешность измерения величины Z равна:

$$\sigma_Z = \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{Y^2} + \frac{\sigma_y^2 X^2}{Y^4}} \quad (16)$$

3. Результаты исследований и их обсуждение

3.1. Удельная активность ^{210}Po в образцах

В таблице 5 представлены результаты определения удельной активности ^{210}Po в талломах лишайников.

Табл. 5. Удельная активность ^{210}Po в образцах

№	Образец	Удельная активность ^{210}Po , Бк/кг сухой массы
1.	<i>Cladonia arbuscula</i>	46±5
2.	<i>Cetraria islandica</i>	58±4
3.	<i>Cladonia stellaris</i>	59±5
4.	<i>Pseudevernia furfuracea</i>	120±20
5.	<i>Evernia prunastri</i>	191±26

Эпифитные лишайники характеризуются повышенным содержанием ^{210}Po по сравнению с напочвенными. Поскольку напочвенный лишайник *Cetraria islandica* относится к тому же семейству *Parmeliaceae* Zenker, что и эпифитные *Evernia prunastri* и *Pseudevernia furfuracea*, и не связан родством с другими исследованными напочвенными видами (виды рода *Cladonia*, семейство *Cladoniaceae* Zenker), нет оснований связывать полученный результат с какими-либо филогенетически обусловленными причинами, например различием в составе клеточных стенок микобионтов из разных таксономических групп. Специфика мест сбора образцов также не влияет на содержание ^{210}Po в талломах (см. табл. 1 и 2 в сравнительном отношении). Причины выявленных различий, вероятнее всего, лежат в области экологии анализируемых видов и могут быть связаны с большей доступностью талломов эпифитных образцов для атмосферных выпадений.

3.2. Распределение ^{210}Po в талломах лишайников

Распределение ^{210}Po во фракциях, выделенных из образцов, представлено в табл. 6 и на рис. 7.

Табл. 6. Содержание ^{210}Po в экстрактах из образцов

Образец	Содержание ^{210}Po во фракции, % (P = 0,95)			
	Интер- целлюлярная	Экстра- целлюлярная	Интра- целлюлярная	Остаток
<i>Cladonia arbuscula</i>	11,6 ± 1,5	34,8 ± 3,2	11,2 ± 1,5	42,5 ± 4,1
<i>Cetraria islandica</i>	5,2 ± 1,4	35,1 ± 2,3	10,2 ± 1,2	49,5 ± 6,4
<i>Cladonia stellaris</i>	8,9 ± 1,7	24,7 ± 2,1	11,7 ± 1,3	54,7 ± 7,1
<i>Pseudevernia furfuracea</i>	3,1 ± 1,5	35,3 ± 3,3	3,4 ± 0,8	58,3 ± 7,8
<i>Evernia prunastri</i>	8,4 ± 1,5	15,4 ± 2,9	4,6 ± 1,2	72,1 ± 7,6

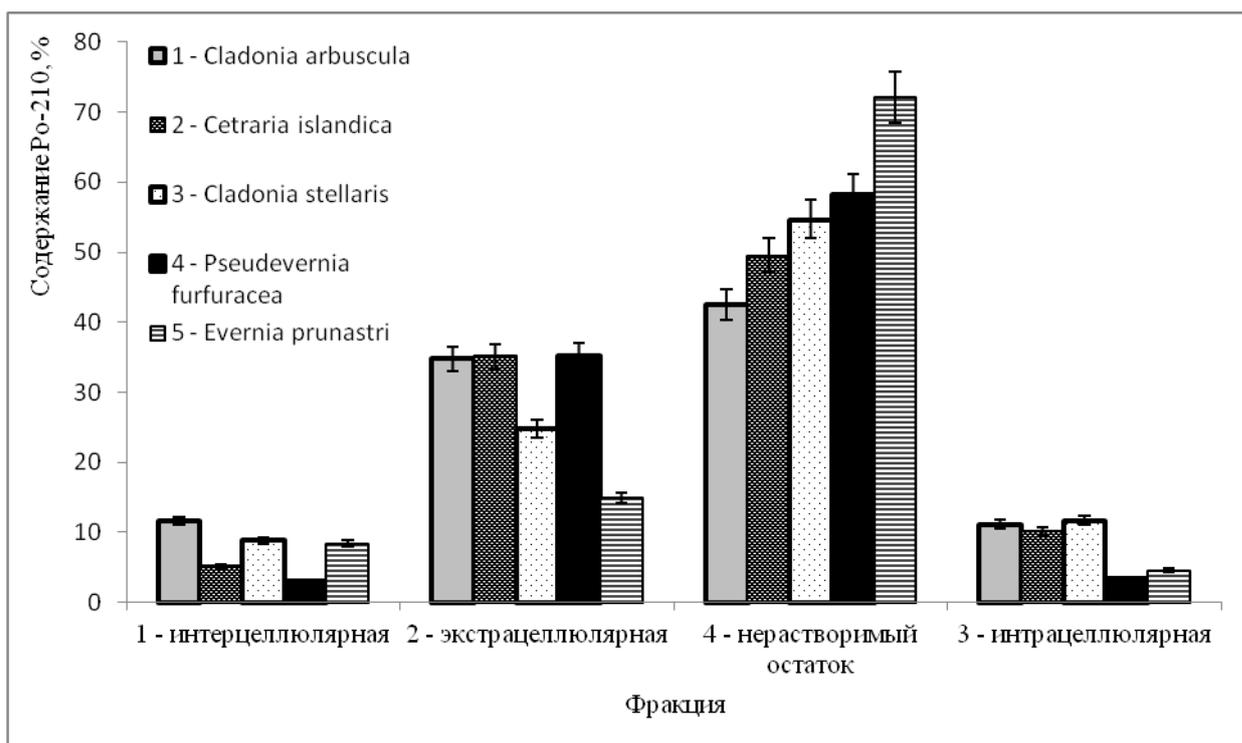


Рис. 7. Распределение ^{210}Po по фракциям. Фракции 1, 2, 4 отражают пассивное поглощение ^{210}Po . Фракция 3 соответствует активному поглощению ^{210}Po .

Как иллюстрирует рис. 7, количественное распределение ^{210}Po между выделенными фракциями неравномерно. От 3 до 12 % радионуклида адсорбировано на частицах пыли и/или почвы, связанных с поверхностью лишайников и

находящихся в межклеточных пространствах (фракция 1). Корреляции между субстратно-экологической группой, таксономической принадлежностью образцов и местом их сбора не наблюдаются. Это закономерно, т.к. в данную фракцию переходят частицы, захваченные случайным образом.

В экстрацеллюлярную фракцию перешло от 15 до 35% ^{210}Po . Эта фракция отражает долю катионов, адсорбированных на поверхности клеточных стенок, главным образом, гиф микобионта. Известно, что клеточные стенки связывают радионуклиды и металлы пассивно по механизму катионного обмена. Поверхность клеточной стенки микобионта представляет собой полимерный анион, отрицательные заряды которого создаются функциональными группами карбоновых и оксикарбоновых кислот [16].

Следует отметить наличие корреляции между местом сбора образцов и количеством ^{210}Po , извлекаемого в экстрацеллюлярную фракцию. Из образцов, собранных в Северо-Западном регионе (образцы № 1 – 4), во фракцию 2 экстрагировалось, в среднем, в 2 раза больше радионуклида, чем из образца № 5 крымского происхождения. Принято считать, что количество ионов, адсорбированных экстрацеллюлярно, зависит от недавних атмосферных выпадений [18]. Поэтому причиной наблюдаемого эффекта может быть различная интенсивность атмосферных выпадений в Крыму и в Северо-Западном регионе в период, предшествовавший сборам.

В нерастворимых остатках талломов содержится наибольшая доля ^{210}Po - от 42 до 72%.

3.3. Распределение ^{210}Pb и ^{210}Po во фракциях из образца *Evernia prunastri*

Распределение ^{210}Pb и ^{210}Po между фракциями удалось надежно получить лишь для образца *Evernia prunastri*. Согласно данным, представленным на рис. 8, поведение ^{210}Pb мало отличается от поведения ^{210}Po . Фракция 1 обогащена ^{210}Pb . Отношение активностей изотопов $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ в данной фракции равно 0,67. Этот результат закономерен, т. к. в атмосферных выпадениях отношение $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb} < 1$. Фракция 2 в меньшей степени обогащена ^{210}Pb ($^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb} = 0,88$), что указывает на менее прочную связь этого элемента (по сравнению с полонием) с функциональными группами клеточных стенок. Во фракции 3 оба радионуклида присутствуют

практически в равных количествах. Это означает, что избирательное поглощение какого-либо элемента клетками лишайника отсутствует. Фракция № 4 обеднена свинцом из-за повышенного его извлечения во фракции № 1 и № 2.

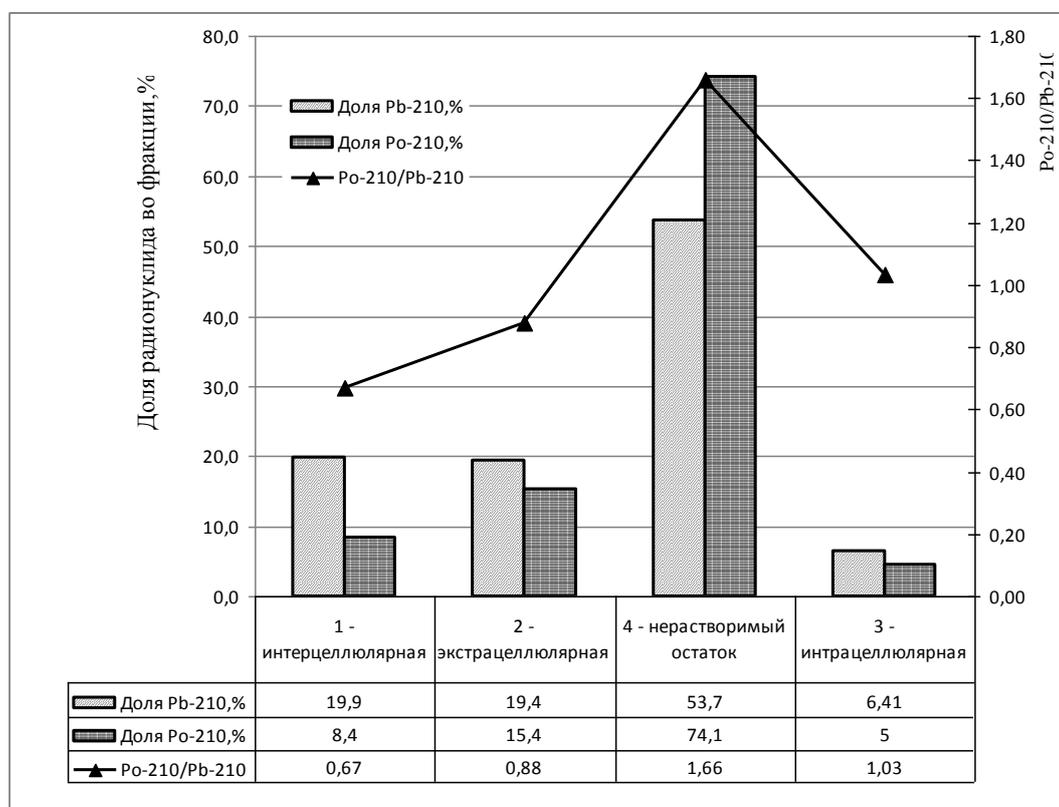


Рис. 8. Распределение ^{210}Pb и ^{210}Po во фракциях из образца лишайника *Evernia prunastri*

3.4. Активное и пассивное поглощение ^{210}Po лишайниками

Фракции № 1, 2 и 4 отражают пассивное поглощение ^{210}Po талломами лишайников, а интрацеллюлярная фракция (№ 3) – активное поглощение (рис. 7, 8). Суммарное количество пассивно поглощенного ^{210}Po колеблется от 88 до 97%, что указывает на преобладание этого способа аккумуляции. Лидерами по уровню пассивного поглощения ^{210}Po являются эпифитные лишайники *Evernia prunastri* и *Pseudevernia furfuracea*, содержащие, соответственно, 95 и 97% нуклида во фракциях № 1, 2, 4.

Интрацеллюлярно, т.е. активно, поглощается от 3 до 12% ^{210}Po . Для напочвенных лишайников этот показатель, в среднем, в 2.75 раза выше, чем для эпифитных. Наблюдаемый эффект не зависит от формы таллома и площади его

поверхности, поскольку корреляции между содержанием ^{210}Po во фракциях 2 и 3 не наблюдается. Взаимосвязь между таксономической принадлежностью лишайников и долей активного поглощения также не выявлена. Наиболее вероятной причиной может быть различие химических соединений, в виде которых полоний поступает в эпифитные и наземные лишайники. Для эпифитных лишайников основным источником ^{210}Po являются атмосферные аэрозоли, состоящие из неорганических соединений [53]. Гипотетическое поглощение лишайниками ^{210}Po из субстрата маловероятно из-за высокой склонности полония к адсорбции.

Напочвенные лишайники, по-видимому, поглощают ^{210}Po как из атмосферы, так и из верхнего слоя почвы, обогащенного этим радионуклидом [45]. По данным [54], до 45% ^{210}Po , имеющего атмосферное происхождение, связано с поверхностным органическим слоем почв. Следовательно, почвы могут быть источником органических соединений ^{210}Po . Эти соединения, видимо, в большей степени биологически доступны для интрацеллюлярного поглощения лишайниками по сравнению с неорганическими соединениями, поступающими из атмосферы.

3.5. Исследование нерастворимых остатков лишайников

Используемая методика не позволяет интерпретировать физико-химическое состояние в нерастворимых остатках лишайников (фракция № 4). В связи с этим, идентификация возможных источников ^{210}Pb и ^{210}Po в остатках осуществлялась с помощью методов электронной микроскопии и качественного микрозондового анализа. Полученные нами результаты представлены на рис. 9 - 12.

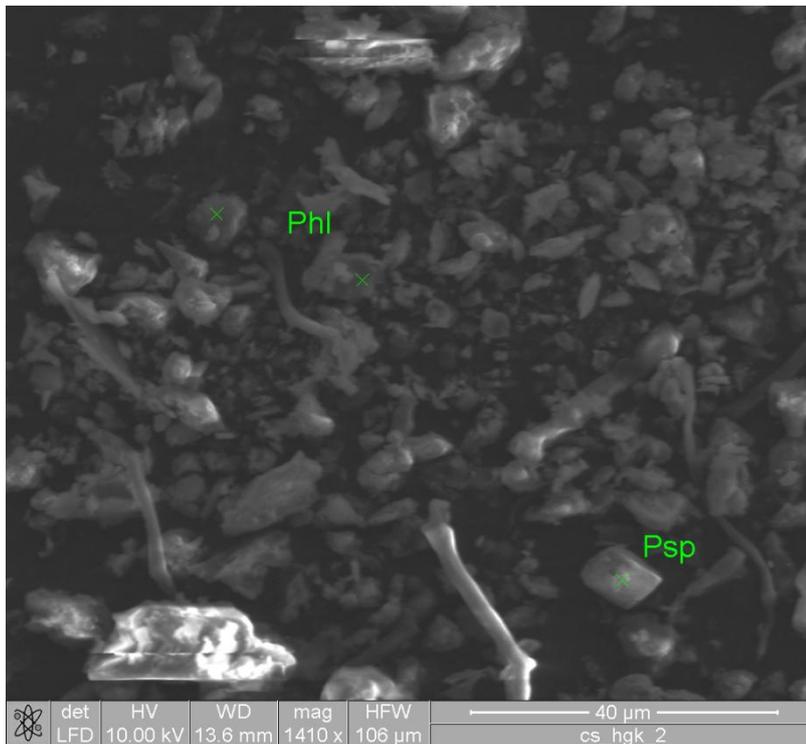


Рис. 9. Фотография включений полевого шпата (Psp) и слюды (Phl) в образце *Evernia prunastri*

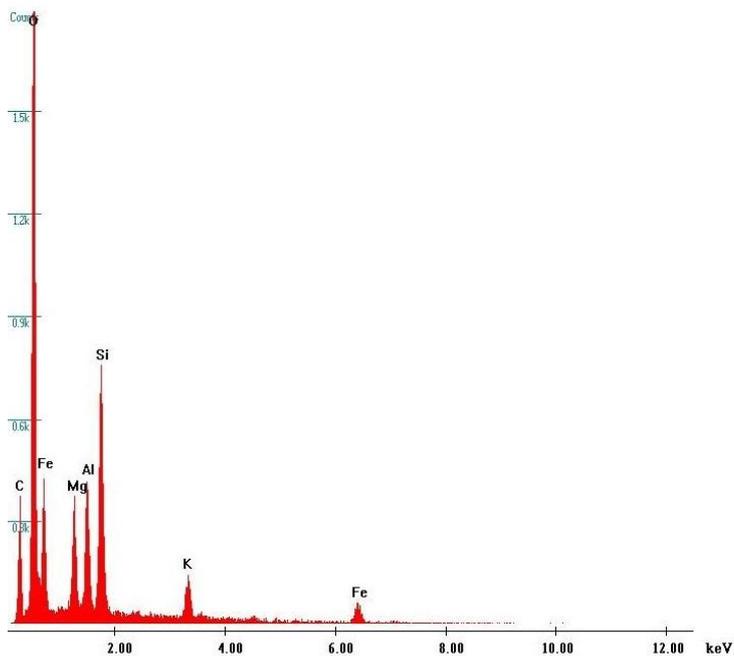


Рис. 10. Спектр включений полевого шпата (Psp) и слюды (Phl) в образце *Evernia prunastri*.

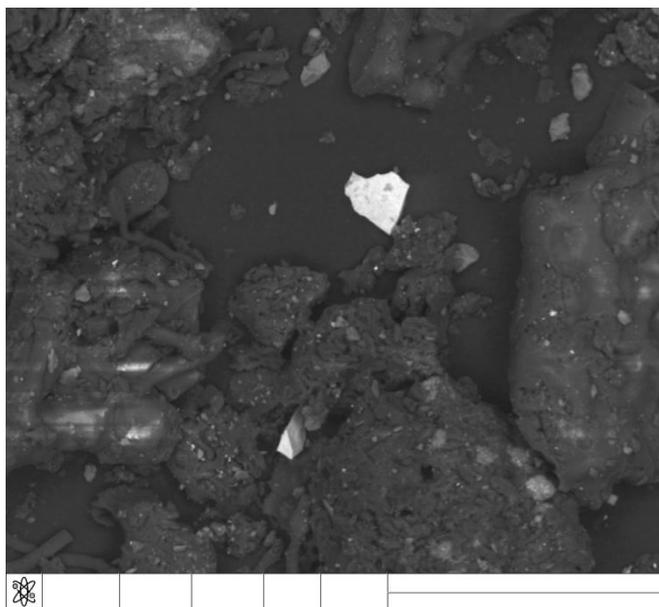


Рис. 11. Фотография включения пирохлора в образце *Cetraria islandica*

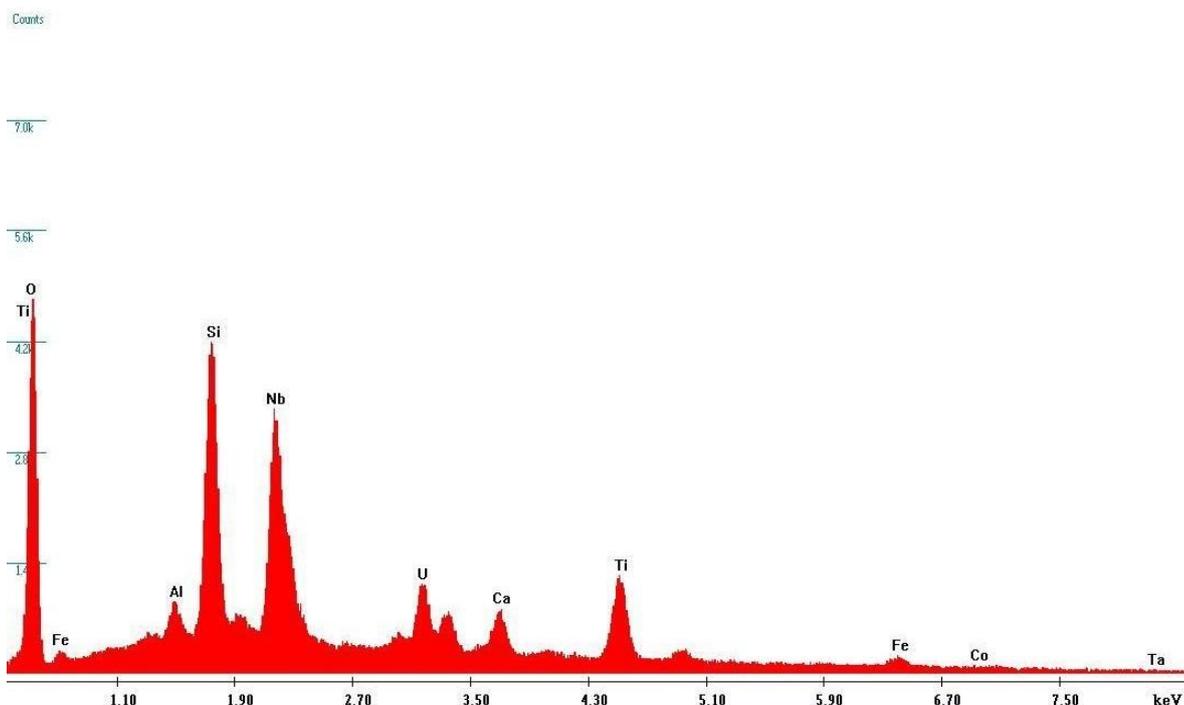


Рис. 12. Спектр включения пирохлора в образце *Cetraria islandica*

В талломах лишайников обнаружены минеральные частицы размерами от 10 до 30 мкм. Эти частицы образованы минералами кварца (SiO_2), халькопирита (CuFeS_2), кальцита (CaCO_3), гипса (CaSO_4), флогопита ($\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) и полевыми шпатами рядов микроклин-альбит ($(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$) и альбит-анортит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Помимо минералов, обнаружены частицы техногенного происхождения, содержащие вольфрам, титан, медь, железо.

С целью доказательства взаимосвязи повышенного содержания ^{210}Po в остатках с наличием в них минеральных включений, мы частично удалили из фракций № 4, полученных из образцов *Cetraria islandica* и *Evernia prunastri*, органическую составляющую. Для этого образцы были измельчены и несколько раз подвергнуты седиментации в воде. В полученной тяжелой фракции определили удельную активность ^{210}Po и сравнили с удельной активностью исходных образцов. Результаты представлены в табл. 7.

Табл. 7. Удельная активность ^{210}Po в исходных образцах лишайников и в выделенных из них минеральных фракциях

Образец	Удельная активность ^{210}Po , Бк/кг сухой массы	
	Исходный образец	Минеральная фракция из образца
<i>Cetraria islandica</i>	58±4	302±20
<i>Evernia prunastri</i>	191±26	5900±200

Согласно полученным данным, минеральные фракции из образцов *Cetraria islandica* и *Evernia prunastri* обогащены полонием в 5 и 31 раз, соответственно, по сравнению с удельными активностями исходных образцов. Следует отметить, что используемый нами метод отделения минеральной фракции не позволил полностью избавиться от органической составляющей, т. к. минеральные включения очень сильно срастаются с плектенхимами микобионта. В связи с этим удельная активность ^{210}Po в неорганической фракции может оказаться еще выше. Для получения более подробной информации о физико-химическом состоянии радионуклидов во фракции № 4, по нашему мнению, необходима дополнительная процедура последовательной обработки клеточных стенок лишайников.

Выводы

1. Впервые исследовано распределение ^{210}Pb и ^{210}Po в талломе лишайника *Evernia prunastri*, а также распределение ^{210}Po в талломах лишайников *Cetraria islandica*, *Cladonia arbuscula*, *C. stellaris*, и *Pseudevernia furfuracea*.
2. Показано, что напочвенные лишайники *Cetraria islandica*, *Cladonia arbuscula* и *C. stellaris* поглощают ^{210}Po более активно, по сравнению с эпифитными лишайниками *Evernia prunastri* и *Pseudevernia furfuracea*.
3. Сделан вывод о том, что ^{210}Po поступает в напочвенные и эпифитные лишайники в составе различных химических соединений и поэтому имеет разную биологическую доступность. В эпифитные лишайники радионуклид поступает преимущественно из атмосферы в виде неорганических соединений. В напочвенные лишайники ^{210}Po поступает как из атмосферы, так и из верхнего слоя почвенного субстрата, содержащего органические соединения полония.

Благодарности

Выражаю глубокую признательность старшему преподавателю кафедры радиохимии, к. х. н. Пучковой Елене Витальевне за содействие в проведении эксперимента.

Заместителю директора РЦММ Янсон Светлане Юрьевне, и всему Ресурсному центру микроскопии и микроанализа за помощь в проведении электронной микроскопии и микроанализа, предоставленные фото и спектры образцов

Ст. преподавателям кафедры ботаники СПбГУ: к.б.н. Гимельбранту Дмитрию Евгеньевичу и к.б.н. Степанчиковой Ирине Сергеевне за сбор материала и консультации.

Список цитируемой литературы

1. Клементьева Е.А. На сайте института радиобиологии НАН Беларуси, Источники поступления ^{210}Pb и ^{210}Po в окружающую среду. Природные и антропогенные источники поступления ^{210}Pb и ^{210}Po в окружающую среду. 2016.
2. UNSCEAR (2000). United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Ionizing (2000). Sources and effects of ionizing radiation, New York: Report to the General Assembly with Annex
3. Ugur A., Ozden B., Filizok I. Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po concentrations in atmospheric deposition in Izmir (Aegean sea-Turkey) // Atmospheric Environment, 2011, 45, 4809 - 4813.
4. Peck G. A., Smith D. Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in rainwater using measurement of ^{210}Po and ^{210}Bi // Analytica Chimica Acta.: 2000, 422, 113–120.
5. Piliposian G. T., Appleby P. G., A simple model of the origin and transport of ^{222}Rn and ^{210}Pb in the atmosphere // Continuum Mechanics and Thermodynamics. 2000, 15, 503- 518
6. Pham M. K., Povinec P. P., Nies H., Betti M. Environ. J. Radioact Dry and wet deposition of ^7Be , ^{210}Pb and ^{137}Cs in Monaco air during 1998-2010: Seasonal variations of deposition fluxes., 2013, 120, 45-57.
7. Vecchi R., Marcazzan G., Valli G. Seasonal variation of ^{210}Pb activity concentration in outdoor air of Milan (Italy). // J. Environ. Radioact., 2005, 82,251 – 266.
8. Rastogi N., Sarin M. M. Atmospheric ^{210}Pb and ^7Be in ambient aerosols over low- and high-altitude sites in semiarid region: Temporal variability and transport processes. // J. Geophys. Res.: Atmospheres, 2008, 113, D11103
9. Ahmed A.A., Mohamed A., Ali A.E., Barakat A., Abd El-Hady M., El-Hussein A. Seasonal variations of aerosol residence time in the lower atmospheric boundary layer. // J. Environ. Radioact., 77, 2004, 275–283.
10. Su Ch.-Ch., Huh Ch.-An. Atmospheric ^{210}Po anomaly as a precursor of volcano eruptions // Geophysical research letters, 2002, 29(5), 14-1–14-4.
11. Parfenov Y. D. Po-210 in the environment and in the human organism. // Atomic Energy Reviews, 12, 1974, 75 – 143.
12. Persson B.R.R., Environ J. Holm E. Polonium-210 and lead-210 in the terrestrial environment: a historical review. //Radioact., 102, 2011, 420-429

13. Nash T. H. Lichen biology (second edition). Cambridge University Press, 2008. 486 p.
14. Brown D. H. Principles of Language Learning and Teaching. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall., 1987
15. Branquino C., Catarino F., Brown D.H., Pereira M. J., Soares A. Improving the use of lichens as biomonitors of atmospheric metal pollution // *Sci. Total Environ.*, 1999, V.232, N1-2, 67-77.
16. Бязров Л.Г. Лишайники – индикаторы радиоактивного загрязнения // М., товарищество научных изданий КМК., 2005
17. Nieboer & D. Richardson. The replacement of the nondescript term ‘heavy metals’ by a biologically and chemically significant classification of metal ions. // *Environ. Pollution (Series B)*, 1980, v. 1, 3–26
18. Михайлова И. Н., Шарунова И. П. Динамика аккумуляции тяжелых металлов в талломах эпифитного лишайника *Hyrogymnia Physodes*. // *Экология*, 2008, № 5, 366-372.
19. Brown D.H., Brumelis G.; A biomonitoring method using the cellular distribution of metals in moss // School of Biological Sciences, Kronvalda 4, Latvia. 1996;
20. Beckett R.P., Brown D.H. The control of cadmium uptake in the lichen genus *Peltigera* III. *Experim. Bot.* 1984, 35.N156, 1071-1082.;
21. Richardson D.H.S., Kiang S., Ahmadjian V, Nieboer E. Lead and uranium uptake by lichens // *Lichen physiology and cell biology* . Plenum Press, New York, London. 1985. 227-246;
22. Nieboer E., Tomassini F.D., Puckett K.J., Richardson D.H.S., Grace B. Determination of copper, iron, nickel, and sulphur by X-ray fluorescence in lichens from the Mackenzie valley, Northwest Territories, and the Sudbury district, Ontario // *Canad. J. Bot.* 1976, 54. N14, 1591-1603.;
23. D.H.Brown, D.L.Hawksworth, R.H.Bailey - eds. Academic Press: London, New York, San Francisco, 1976, 385-406.;
24. Nieboer E., Richardson D.H.S., Tomassini F.D. Mineral uptake and release by lichens: an overview // *Bryologist*. 1978, 81. N2, 226-246;

25. Puckett K.J., Burton M.A.S. The effect of trace elements on lower plants // Effect of heavy metal pollution on plants. N.W.Lepped. London: Applied Science Publ., 1981, 2, 213-238
26. Hyvarinen M., Crittenden P.D. Growth of the cushion forming lichen, *Cladonia portentosa*, at nitrogen polluted and unpolluted heathland sites // Environ. Experim. Bot. 1998, 40. N1, 67-76
27. Branquino C., Brown D. H., Catarino F. The cellular location of Cu in lichens and its effects on membrane integrity and chlorophyll fluorescence. // Environmental and Experimental Botany, 1997, 38, 165–179.
28. Hyvarinen M., Roitto M., Ohtonen R., Markkola A., Impact of wet deposited nickel on the cation content of a mat-forming lichen *Cladonia stellaris* //Department of Biology, , 1999;
29. Lounamaa K.J. Studies on the content of iron, manganese and zinc in macrolichens // Ann. Bot. Fennici. 1965, 2,127-137
30. Торбанов Ст., Хаджиатанасов Д. Върху акумулацията на микоеlementи и естествени радиоактивни елементи от някои видове мъхове и лишайник, разпространени в България // Научн. тр. Висш. селскост. ин-т “В. Коларов”. Пловдив, 1973, 22. №4, 28-37
31. Jaakola I, Aberg, Hungate F.P B. Pergamon, Fe-55 and stable iron in some environmental samples in Finland // Radioecological Concentration Processes. London, 1967. 247-25
32. Вайнштейн Е.А. Некоторые вопросы физиологии лишайников. III. Минеральное питание// Ботан. журн. 1982, 67. №5, 561-571
33. Brodo I.M., Ahmadjian V., Hale M.E.Substrate ecology //The Lichens. New York, London: Academic Press, 1973, 401-441.
34. Purvis O. W., Halls C. A review of lichens in metal-enriched environments // Lichenologist. 1996, 28. N6, 571-601
35. Lange O.L., Ziegler H. Der Schwermetallgehalt von Flechten aus dem Acarosporium sinopicae auf Erzschlackenhalde des Harzes. I. Eisen und Kupfer// Mitteil. der Florist-soziologische Arbeitsgemeinschaft.N.F. 1963, 10, 156-183.

36. Garty J., Markert B., Lichens as biomonitors for heavy metal pollution // Plants as biomonitors // Indicators for heavy metals in the terrestrial environment Weinheim etc.: VCH, 1993, 193-263
37. Garty J., Markert B., Friese K., Environment and elemental content of lichens // Trace elements - their distribution and effects in the environment. Elsevier Science B.V. 2000, 245-276.
38. Бобрицкая М.А. Поглощение литофильной растительностью минеральных элементов из массивно-кристаллических пород // Тр. Почвенного института. М., 1950, 34, 5-27.
39. Троицкая М.Н., Рамзаев П.В., Моисеев А.А., Нижников А.И., Бельцев Д.И., Иба-туллин М.С., Литвер Б.Я., Дмитриев ИМ. Радиоэкология ландшафтов Крайнего Севера // Современные проблемы радиоэкологии. М., 1971, 2, 325-353.
40. Nedic O., Stankovic A., Stankovic S., Kraincanic M.. Chemical Localization of ^{137}Cs in the Lichen *Cetraria islandica*. // INEP-Institute for the Application of Nuclear Energy, Yugoslavia 1995
41. Eckl P., Hofmann W., Turk R. Uptake of natural and man-made radionuclides by lichens and mushrooms // Radiat. Environ. Biophys. 1986, 25. N1, 43-54.
42. Tuominen Y. Studies on the strontium uptake of the *Cladonia alpestris* thallus // Ann. Bot. Fennici. 1967. 4. N1. 1-28.
43. Sert E., Uğur A., Özden B., Saç M. M., Camgöz B. Biomonitoring of ^{210}Po and ^{210}Pb using lichens and mosses around coal-fired power plants in Western Turkey. // J. Environ. Radioact., 2011, 102, 535 – 542
44. Branquino C., Brown D. H., A method for studying the cellular location of lead in lichen. // Lichenologist, 1994, 26, 83–90.
45. Ермолаева – Маковская А. П., Литвер Б. Я. Свинец-210 и полоний-210 в биосфере. // М., Атомиздат, 1978.
46. Figgins P. E. The radiochemistry of polonium. NAS-NRC Publication NAS-NS 3037, 1961.
47. Ампелогова Н. И. Радиохимия полония. // М., Атом издат, 1976
48. Henricsson F., Ranebo Y., Holm E., Roos P. Aspects on the analysis of ^{210}Po . // J. Environ. Radioact., v. 102, 2011, 415 – 419

49. Vaaramaa K., Solatie D., Aro L. Distribution of ^{210}Pb and ^{210}Po concentrations in wild berries and mushrooms in boreal forest ecosystems. // *Sci. Total Environ.*, v. 408, 2009, 84 – 91
50. Коробков В.И., Лукьянов В.Б. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности. // М., Атомиздат, 1973.
51. Руководство по выражению неопределенности измерения. // СПб, 1999, 126
52. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. // Л., Энергоатомиздат, 1985
53. Junge C. E. *Air Chemistry and Radioactivity*. Academic press, 1963
54. Vaaramaa K., Aro L., Solatie D., Lehto J. Distribution of ^{210}Pb and ^{210}Po in boreal forest soil. // *Sci. Tot. Environ.*, 2010.