

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ БАРЬЕРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ В ДОЛИНЕ РЕКИ СОЧИ ЧЕРНОМОРСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ РОССИИ

© 2022 Л.В. Захарихина

*Федеральный исследовательский центр «Субтропический научный центр РАН»,  
Сочи, Россия, 354002; e-mail: zlv63@yandex.ru*

Поступила в редакцию 27.08.2022 г.; после доработки 11.09.2022 г.; принята к публикации 26.09.2022 г.

Изучены радиоэкологические особенности природных сред долины реки Сочи — одной из крупнейших рек Главного Кавказского хребта и Черноморского побережья России. Предметом исследований являлись аллювиальные почвы, мхи и речные воды. Установлены особенности поведения Th и U, содержания которых определены количественным ИСР методом, в результате влияния щелочных геохимических барьеров — кальциевого, образующегося на стыке горных пород — нейтральных аргиллитов и щелочных мергелей, и натриевого, формирующегося в устье реки на контакте речных вод с морскими. Кальциевый барьер приводит к снижению содержания Th и U в речных водах и увеличению концентрации радиоактивных элементов в почвах и мхах. Щелочной натриевый барьер, обуславливает повышению концентрации Th и U в речных водах, снижение концентрации Th и U в почвах и активную сорбцию элементов мхами. В целом радиоэкологическое состояние долины реки Сочи благополучное. Уровень мощности экспозиционной дозы гамма-излучения у поверхности Земли уступает естественному уровню этого показателя для открытых горных территорий средней полосы России. Донные отложения реки отличаются невысокими значениями удельной активности естественных радионуклидов  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{40}\text{K}$ .

*Ключевые слова: радиоэкология, почвы, речные воды, растения, торий, уран.*

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальность изучения радиоэкологических характеристик разных компонентов природной среды в районах активного современного техногенеза несомненна и обусловлена фактором дополнительного вовлечения в миграционные процессы химических, в том числе радиоактивных элементов, поступающих в компоненты среды из глубинных горизонтов горных пород, вскрываемых при строительстве новых техногенных объектов. Повышенный интерес к радиоэкологическому состоянию компонентов экосистемы реки Сочи, в нижнем течении которой расположен центральный район г. Сочи, объяснима следующими обстоятельствами. В 2008–2013 гг. на территории Сочинской городской агломерации проводилось активное строительство в связи с подготовкой к Зимним Олимпийским играм 2014 г. Был выполнен существенный объем

строительных земляных работ, обусловивших дополнительное поступление химических элементов в природные среды с вновь отсыпанных строительных площадок и дорог, сложенных мелкофракционированным материалом местных горных пород (Гудкова и др., 2007). Экологическое состояние компонентов экосистем долины реки Сочи безусловно требует пристального внимания по прошествии ряда лет после строительства. В этом смысле актуальны сведения о поведении тория и урана в природных средах.

Радиоактивные элементы (РЭ), входящие в группу актинидов, в породах и минералах встречаются вместе, но отличаются по свойствам миграции и трансформации в условиях окружающей среды (Kabata-Pendias, 2011). Изучение особенностей распространения Th и U в экзогенных процессах позволяет оценить геохимию радиоактивных элементов и оценивать радиационное состояние окружающей среды (Malikova et al., 2011;

Rikhvanov, 2009). Установлено, что уран и торий содержатся в повышенных содержаниях в глинистых породах (Santos-Frances et al., 2018). На территории исследований последние (аргиллиты) имеют широкое распространение (Лаврищев и др., 2002). Доминирующим фактором, влияющим на сорбцию РЭ в почвах, является рН. Сорбция урана частицами почвы выше при более низком значении рН и сильно уменьшается с его увеличением (Stojanovic et al., 2011; Kim et al., 2015).

Основным фактором формирования радиоэкологических особенностей компонентов природной среды является состав горных пород. Отложения, установленные в долине реки Сочи, отличаются разнообразием. Преобладающими типами пород являются аргиллиты, алевролиты и сланцы, в меньшем количестве присутствуют карбонатные и глинисто-карбонатные породы (Лаврищев и др., 2002). Изменение геологической ситуации в долине реки (переход от нейтральных аргиллитов и алевролитов к щелочным карбонатным мергелям) безусловно определяет специфические условия формирования геохимии почв, растений, речных вод, донных отложений этой территории, в том числе их радиоэкологических особенностей. Сведения о последних важны для получения прогнозных оценок возможного радиационного загрязнения ландшафтов при усиливающейся техногенной нагрузке. Данные о специфике накопления радиоактивных элементов в почвенном покрове, растительности, природных водах водотока послужат для разработки теоретических основ комплексного экологического мониторинга для территорий с аналогичными условиями.

Целью настоящей работы является установление специфики формирования радиоэкологических особенностей природных сред в долине реки Сочи при смене геологических условий, влиянии городской агломерации и морских прибрежных процессов.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Река Сочи является одной из наиболее крупных рек Главного Кавказского хребта и Сочинского Черноморского побережья. Она берет свое начало на южном склоне Главного Кавказского хребта вблизи горы Чура на высоте 1813 м (Борисов, 2005). Река впадает в Черное море в центральном районе г. Сочи. Длина рек составляет 45 км, площадь водосбора 296 км<sup>2</sup>. Средний годовой расход воды в среднем течении реки составляет около 17 м<sup>3</sup>/с. Годовая амплитуда колебания уровня достигает 2.32 м.

Долина реки в верховьях V-образная. Крутизна склонов 30–35°, местами увеличивается

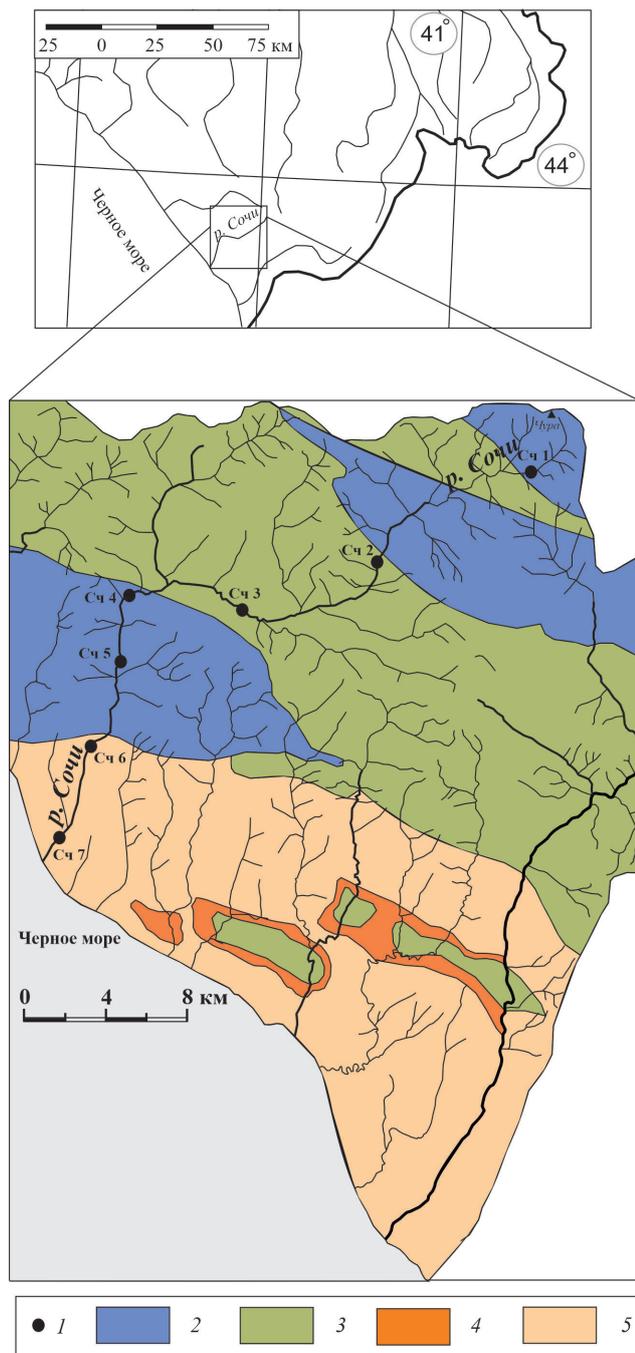
до 40–50°. При выходе на приморскую низменность река течет по широкой, хорошо разработанной долине. Река горная, с паводочным режимом стока. Для нее характерно хорошо выраженное половодье в теплый период года, частые осенние паводки и устойчивая зимняя межень.

Согласно данным Федерального государственного бюджетного учреждения «Специализированный центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды Черного и Азовского морей» (<https://www.pogodasochi.ru/>) вода реки относится преимущественно к гидрокарбонатному типу, группе кальция; по величине водородного показателя — к слабощелочной (рН 7.5–8.5). Воды реки ультрапресные с минерализацией от 50 мг/л в верховьях до 200 мг/л в среднем и нижнем течении (Борисов, 2005).

Участки наблюдений в долине реки заложены от ее верховий до приустьевой части (рис. 1). В верховьях реки развиты юрские глинистые и аспидные сланцы магматического происхождения (Лаврищев и др., 2002). До точки Сч 2 русло пересекает осадочные породы, представленные в месте верхних притоков реки юрскими пестроцветными мергелями с прослоями песчаников, кремнистых сланцев и алевролитов. На участке реки от точки Сч 2 до точки Сч 3 распространены меловые известняки, песчаники, аргиллиты, мергели. От точки Сч 4 до точки Сч 6 развиты палеогеновые аргиллиты, песчаники, мергели. Ниже до устья реки, в основании современных аллювиальных отложений залегают палеогеновые глины с прослоями алевролитов и песчаников.

Участок реки от точки наблюдений от Сч 1 до Сч 4 (рис. 1) фактически полностью расположен в пределах особо охраняемой территории Кавказского государственного природного биосферного заповедника. Антропогенная нагрузка здесь отсутствует. От точки Сч 4 до Сч 5 расположены небольшие поселки Пластунка и Барановка, где нет действующих промышленных предприятий (рис. 1). В районе населенных пунктов антропогенная нагрузка связана с жизнедеятельностью частных жилых домов и мелких сельскохозяйственных угодьев. В нижнем течении реки от точки Сч 5 расположен центральный район г. Сочи. Антропогенный фактор, как изученного района, так и в целом территории города обусловлен в основном типичной городской инфраструктурой, транспортными магистралями, ТЭЦ, бытовыми отходами и т.п. Для г. Сочи, исторически развивавшегося как город-курорт, не характерны промышленные объекты.

Климат территории исследований характеризуется как влажный субтропический, с избыточным количеством осадков (до 1500 мм/год) (Мосияш, 1971).



**Рис. 1.** Генерализованная геологическая карта обследованной долины реки Сочи с точками наблюдений: 1 — точки наблюдений; 2 — юрские аргиллиты с прослоями алевролитов, песчаников, сидеритов с конкрециями пиритов; 3 — меловые мергели с прослоями известняков, известняки с прослоями мергелей, гравелитов и песчаников; 4 — палеогеновые мергели пестроцветные; 5 — палеогеновые и неогеновые глины, мергелистые глины с алевролитами, песчаниками.

**Fig. 1.** Generalized map of the Sochi River valley with observation points: 1 — observation points; 2 — Jurassic mudstones with interlayers of siltstones, sandstones and siderites with pyrite concretions; 3 — Cretaceous marls with interlayers of limestones, limestones with interlayers of marl, gravel and sandstone; 4 — Paleogene marls of mottled color; 5 — Paleogene and Neogene clays, marly clays with siltstones and sandstones.

В пределах каждой т.н. выполнялось пятикратное опробование почв методом конверта. Из пяти проб для аналитических исследований формировалась одна усредненная проба. Опробовались верхние органоминеральные горизонты почв в каждой точке наблюдений с глубины 5–15 см. В соответствии с Классификацией почв России (2008) почвы, развитые в долине реки, относятся к аллювиальным гумусовым (дерновым). Согласно с World Reference Base for Soil Resources WRB (2014) почвы являются Fluvisols (Eutric). Формируются они в условиях кратковременного затопления полыми водами, в них обычно хорошо развита дернина. Почвы характеризуются близкой к нейтральной реакцией среды ( $pH > 6$ ), высокой степенью насыщенности кальцием и магнием (70–80%), содержание гумуса в них составляет 3–6 % (Zakharikhina, Burtovoy, 2020).

В пределах т.н., в местах отбора почв, выполнялось и опробование растений. В качестве растений были выбраны повсеместно распространенные на территории мхи рода сфагнумов, смешанного видового состава, произрастающие на поверхности почв. Образцы мхов после отбора, до аналитической обработки промывались в проточной воде и далее высушивались до воздушно-сухого состояния.

По точкам наблюдений проводились измерения мощности экспозиционной дозы гамма-излучения (МЭД). МЭД гамма-излучения измерялась на высоте 0.1 м над поверхностью Земли дозиметром ДРГ-01Т1. В каждой точке наблюдений производилось от 5 до 8 замеров с последующим осреднением.

В компонентах природной среды определены содержания радиоактивных элементов (Th и U). В речных водах для анализа влияния на них в устьях рек приливных морских процессов, дополнительно определены содержания Na.

Концентрации элементов в почвах определены по аттестованной методике НСАМ

Экспедиционные работы в долине реки выполнялись 15–20 сентября 2021 г., в период дождевого и подземного питания реки, по прошествии нескольких дней после последнего дождя, в условиях преимущественного питания реки за счет грунтовых вод. Было заложено 7 точек наблюдений (т.н.). Водные пробы отбирались в стерильные полистироловые пробирки. Одновременно с гидрохимическим опробованием во всех точках произведен отбор проб донных отложений рек из свежих, наиболее мелкозернистых наносов, которые перед отправкой на анализ высушивались и просеивались через сито — 1 мм.

№499-АЭС/МС (2015). Разложение образцов проводили путем кислотного вскрытия в открытой системе с использованием четырех кислот ( $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}_4$ ). Контроль стадии разложения каждого анализируемого образца проводился с использованием высокообогащенных стабильных изотопов  $^{145}\text{Nd}$ ,  $^{161}\text{Dy}$  и  $^{174}\text{Yb}$ .

Определение содержаний элементов в растениях выполнялось по аттестованной методике НСАМ № 512/МС, 2011(2011). Для разложения образцов растительного происхождения использовали систему автоклавного разложения. Образцы помещали в тефлоновые реакционные емкости автоклавов, добавляли по 2 мл концентрированной азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) и 0.5 мл перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Реакционные емкости закрывали крышками и герметизировали в титановых кожухах аналитических автоклавов. Автоклавы помещали в электронагреватель и выдерживали 1 час при  $160^\circ\text{C}$ , 1 час при  $180^\circ\text{C}$  и 1 час при  $200^\circ\text{C}$ . Подробное описание методик приведено в работе (Karandashev et al., 2017).

Для анализа речных вод и полученных после разложения растворов использованы количественные методы — масс-спектрометрический и атомно-эмиссионный анализы с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS и ICP-AES), которые проводились на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Elan-6100 («PerkinElmer», США) и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima-4300 DV («PerkinElmer», США). Методика анализа полученного раствора подробно описана в работе (Karandashev et al., 2017). Пределы обнаружения метода: в воде — до нанограмма на литр (нг/л) для малораспространенных элементов (Th и U) и ниже микрограмм на литр (мкг/л) для распространенных элементов (Na); в почвах и растениях — сотые доли микрограмм на грамм (мкг/г) для микроэлементов и сотые доли % для макрокомпонентов. Исследования выполнены в Аналитическом сертификационном испытательном центре ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, г. Москва (АСИЦ ВИМС).

Дополнительно в донных отложениях рек гамма-спектрометрическим методом были проведены измерения удельной активности естественных и техногенных радионуклидов:  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  и  $^{137}\text{Cs}$ . Измерения выполнены в Лаборатории изотопных методов АСИЦ ВИМС на полупроводниковом гамма-спектрометре «Ortec-65195-P/DSPecPlus».

Для сравнения содержаний химических элементов (Ci), в природных средах долины реки Сочи с их общей распространенностью в глобальном масштабе (с кларками, K) во всех точках опробования рассчитаны кларки концентрации

элементов  $K_k = \text{Ci}/K$ . В качестве K для вод приняты средние содержания элементов в речной воде (Гордеев, 1983), для почв средние содержания для почв континентов, для растений распространенность химических элементов в живом веществе континентов (Ярошевский, 2004).

Полученный набор данных состоял из химического состава проб воды, почв и растений. Значимые различия в концентрациях Th и U были проверены с помощью критерия Стьюдента с  $p < 0.05$ . Описательную статистику и анализ данных проводили с помощью пакета программ Microsoft Office 2010 (Microsoft, Inc., США). Были рассчитаны доверительные интервалы и индексы LSD (наименее значимое различие), представленные в таблицах 1 и 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Факторы, определяющие геохимию тория и урана в компонентах среды долины реки.** Для почв долины реки характерны высокие содержания радиоактивных элементов (табл. 1). Кларк концентрации (Kк) Th и U во всех случаях близки к единице (табл. 1). В водах реки Сочи отмечается высокий, близкий к единице Kк для урана и низкий Kк для тория, составляющий 0.15. Это является типичной ситуацией для речных вод суши, поскольку подвижность урана существенно выше, чем тория (Перельман, 1975). U обладает значительно более высоким значением коэффициента его водной миграции ( $K_x = 3.1$ ) относительно Th ( $K_x = 0.07$ ).

Мхи в долине реки существенно обогащены радиоактивными элементами. Отсутствие кларков для тория не позволяет оценить его содержания относительно средних значений для живого вещества континентов. Однако значения Kк урана имеют очень высокие значения и составляет в среднем 20 единиц. Здесь, однако, необходимо учесть фактор известной повышенной сорбционной способности мхов относительно других высших растений.

Содержание радиоактивных элементов в почве, растительности и речных водах существенно варьирует на разных участках долины реки (рис. 2). Это обусловлено множеством факторов, влияющих на геохимию элементов. Например, в точке Сч 5 река выходит на низменность, где течет по широкой долине с небольшим уклоном, что приводит к уменьшению скорости реки и, возможно, к частичному отложению элементов на механическом барьере. Здесь в водах реки наблюдается статистически значимое падению концентраций Th и U. Содержание Th снижается на 0.01 мкг/л, а U на 0.08 мкг/л (значение LSD 0.001 мкг/л и 0.03 мкг/л соответственно).

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ БАРЬЕРЫ

**Таблица 1.** Распределение тория и урана в почвах и растениях, и тория, урана и натрия в водах реки Сочи.

**Table 1.** Distribution of thorium and uranium in soils and plants, and thorium, uranium and sodium in the waters of the Sochi River.

Элементы	Кларки, мг/кг	Точки наблюдений							Среднее содержание	LSD (p<0.05)
		Сч 1	Сч 2	Сч 3	Сч 4	Сч 5	Сч 6	Сч 7		
Почвы, мг/кг										
Th	6.5	6.41± 0.74	6.89± 0.55	7.09± 0.78	6.05± 0.48	7.02± 0.98	7.35± 0.96	6.70± 0.60	6.78± 0.44	0.05
U	1.5	1.05± 0.15	1.25± 0.19	1.34± 0.13	1.22± 0.11	1.37± 0.12	1.41± 0.14	1.37± 0.14	1.28± 0.12	0.08
Речные воды, мкг/л										
Th	0.1	0.009± 0.001	0.014± 0.001	0.009± 0.001	0.019± 0.002	0.009± 0.001	0.009± 0.001	0.038± 0.003	0.02± 0.001	0.001
U	0.5	0.02± 0.01	0.40± 0.06	0.36± 0.05	0.54± 0.07	0.46± 0.04	0.59± 0.06	0.98± 0.10	0.49± 0.05	0.01
Na	5	4.05± 0.41	2.80± 0.34	3.00± 0.39	3.05± 0.46	3.70± 0.37	4.60± 0.69	8.00± 0.72	4.17± 0.47	0.17
Растения, мг/кг										
Th	–	1.50± 0.15	0.80± 0.06	1.25± 0.14	0.56± 0.04	0.60± 0.08	1.30± 0.17	2.07± 0.19	1.15± 0.16	0.06
U	0.008	0.15± 0.02	0.13± 0.02	0.16± 0.02	0.10± 0.01	0.11± 0.01	0.20± 0.02	0.27± 0.03	0.16± 0.06	0.01

Примечание. LSD — наименее значимое различие.

Note. LSD is the least significant difference.

**Таблица 2.** Кларки концентраций Th и U и их средние значения в компонентах среды долины реки Сочи.

**Table 2.** Clarks of Th and U concentrations and their average values in the components of the environment of the Sochi River Valley.

Элементы	Кларки, мк/кг	Точки наблюдений							K <sub>кcp</sub>	
		Сч 1	Сч 2	Сч 3	Сч 4	Сч 5	Сч 6	Сч 7		
Кк										
Почвы										
Th	6.5	0.99	1.06	1.09	0.93	1.08	1.13	1.03	1.04	
U	1.5	0.70	0.83	0.89	1.35	0.90	1.09	0.97	0.96	
Речные воды										
Th	0.0001	0.09	0.14	0.09	0.19	0.09	0.09	0.38	0.15	
U	0.0005	0.03	0.80	0.72	1.08	0.91	1.18	1.96	0.98	
Растения										
U	0.008	18.75	16.25	20.00	12.50	13.75	25.00	33.75	18.75	

Примечание. Кк — кларк концентрации, K<sub>кcp</sub> — кларк концентрации средний.

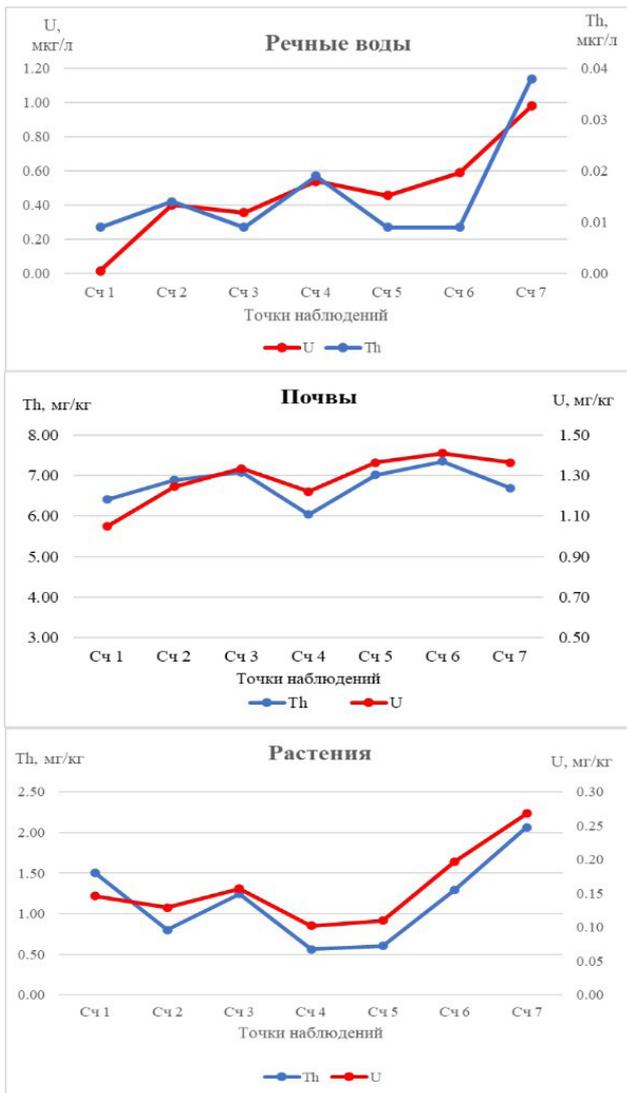
Note. Kk is the concentration clark, K<sub>кcp</sub> is the average concentration clark.

При этом увеличивается содержание РЭ в почвах за счет их сорбции в органическом веществе.

Нельзя исключать и фактор антропогенной нагрузки. Известно, что пыль в городских районах обогащена радиоактивными элементами (Рихванов, 2004). Радиоактивные элементы, попадающие в поверхностные воды и растительность, могут поступать с городской пылью. Повышение содержания Th и U в речной воде в низовьях реки может быть связано с влиянием

Сочинской городской агломерации. Речные воды в устье реки Сочи, по сравнению со средними значениями для всего водосбора, имеют повышенные концентрации Th на 0.02 мкг/л (LSD 0.001 мкг/л) и U на 0.5 мкг/л (LSD 0.03 мкг/л).

Однако еще в большей степени на поведение радиоактивных элементов в долине реки оказывают влияние щелочные геохимические барьеры. В верховьях реки в т.н. Сч 2 происходит смена горных пород от нейтральных аргиллитов



**Рис. 2.** Содержания тория и урана в компонентах природной среды по точкам наблюдений в долине реки Сочи.

**Fig. 2.** Contents of thorium and uranium in the observation points in the valley of the Sochi River.

на щелочные известняки и мергели. Распространены эти карбонатные породы от т.н. Сч 2 до т.н. Сч 4 (рис. 1).

Смена пород создает геохимический барьер, границей которого является верхний предел распространения карбонатных пород (т.н. Сч 2). Эти породы формируют изменение нейтральной среды на щелочную и создают тем самым благоприятную обстановку для перехода радиоактивных элементов в водных растворах (поверхностные, грунтовые воды) в подвижные формы и дальнейшую сорбцию их органическим веществом почв и растительностью. Об этом свидетельствует статистически значимое снижение содержания, урана и тория в речных водах реки в районе распространения карбонатных пород (Сч 3) и увеличение содержания радиоактивных

элементов в почвах и растениях. На барьере в т.н. Сч 3 отмечено снижение содержания Th и U на 0.05, а на 0.04 мкг/л при значениях LSD 0.001 и 0.01 мкг/л соответственно. При этом концентрации Th и U в почве на этом участке увеличились на 0.2 мг/кг и 0.1 мг/кг при значениях LSD 0.05 мг/кг и 0.08 мг/кг соответственно.

Другой геохимический барьер, напротив обуславливающий резкий рост содержания радиоактивных элементов в речных водах, проявляется в приустьевой зоне реки. Здесь, вблизи прибрежной морской зоны, воды, за счет влияния приливных морских процессов, обогащены натрием (табл. 1). Известно, что уран легко мигрирует в щелочных условиях, образуя водные комплексы урана как с кальцием, так и с натрием (Malikova et al., 2011). Условно этот приустьевой геохимический барьер можно назвать натриевым, а барьер, проявляющийся в верхнем течении реки при смене нейтральных пород на карбонатные — кальциевым.

Для приустьевых территорий накопление в почвах радиоактивных элементов маловероятно. Высокие концентрации карбонатов в устьях рек, связанных с Na ( $\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$ ), значительно снижают сорбцию радиоактивных элементов аллювиальными почвами. Аналогичные данные были получены при изучении распределения Th и U в районе озера Большое Яровое (Западная Сибирь), водосборная площадь которого характеризуется высокой минерализацией водных вытяжек в почвах. Здесь в почвах наблюдается минимальное содержание радиоактивных элементов в связи с развитием процесса засоления (Malikova et al., 2011).

Активно накапливают уран и торий из прибрежных речных вод мхи. Содержания элементов для растений здесь имеют максимальные значения, повторяя кривую распределения элементов для речных вод этого участка долины.

Таким образом, понимание поведения Th и U на щелочных геохимических барьерах (как Ca, так и Na) позволяет прогнозировать изменение радиоэкологических характеристик компонентов среды в аналогичных речных долинах при вовлечении таких территорий в технологический цикл. При срезании верхнего слоя почвы и обнажении горных пород они подвергаются более интенсивному выветриванию; в таких случаях следует контролировать компоненты природной среды в долинах рек в местах щелочных барьеров. На кальциевых щелочных барьерах в почвах и растениях могут возрастать концентрации Th и U. На натриевых геохимических барьерах вблизи устьев рек в воде следует ожидать интенсивное увеличение концентрации Th и, в меньшей степени, U и накопления радиоактивных элементов мхами.

**Удельная активность естественных радионуклидов в донных отложениях рек и МЭД гамма-излучения над земной поверхностью.** Измеренные величины удельной активности естественных радионуклидов не выходит за пределы значений для горных пород Краснодарского края: Ra<1 — 46 Бк/кг, <sup>232</sup>Th 11 — 45 Бк/кг, <sup>40</sup>K 160 — 547 Бк/кг (Панюшкина, Нагалеvский, 2007). Исключение составляют точки наблюдений в верховьях реки Сочи (от т.н. Сч 1 до т.н. Сч 3, рис. 1), где установлены повышенные относительно региональных значения удельной активности содержания <sup>40</sup>K. Значащее содержание техногенного радионуклида <sup>137</sup>Cs обнаружено в самых верховьях реки (табл. 3).

Мощность экспозиционной дозы гамма-излучения над поверхностью земли для территории не существенна. Установлена лишь относительно повышенная его величина в верховьях реки Сочи, достигающая значение 42 мкР/ч. Эта величина не превышает нормативную эффективную дозу гамма-излучения для человека на земной поверхности 50 мкР/ч (СНиП 2.6.1.2523-09). Донные отложения этого участка долины характеризовались повышенной удельной активностью <sup>40</sup>K. Кроме того, в верховьях реки выявлено присутствие <sup>137</sup>Cs.

Повышенное значение удельной активности <sup>137</sup>Cs в донных отложениях верховьев реки полностью обусловлено техногенной нагрузкой на их экосистемы. Повышенную концентрацию этого радионуклида в почвах связывают с черномыльским загрязнением (Litvinenko, Zakharikhina, 2022).

Указанные значения удельной активности <sup>137</sup>Cs значительно ниже норматива (0.1 Бк/г), установленного СП № 2.6.1.2612-10 (Litvinenko, Zakharikhina, 2022), с учетом которого допускается неограниченное использование твердых материалов.

Вариации мощности экспозиционной дозы гамма-излучения на высоте 0.1 м над поверх-

ностью Земли в пределах долины реки изучены в различных ландшафтных условиях (рис. 3). Массивы результатов замеров гамма-излучения разбиты по основным ландшафтным условиям расположения точек наблюдений: склон и пойма. Установлены две наиболее общие закономерности статистически значимых вариаций гамма-излучения в различных ландшафтных условиях:

– более высокий радиационный фон для пойменной поверхности относительно склонов. Это обусловлено поступлением с обширных водосборных площадей на поймы вещества, обогащенного, в том числе, и радиоактивными элементами;

– относительно повышенный фон для верховий реки, в горной части ее долины, где терригенные породы залегают ближе к поверхности, формируя повышенные показатели мощности экспозиционной дозы гамма-излучения. Максимальные значения этого показателя установлены в верховьях реки Сочи.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных комплексных исследований радиоэкологических особенностей природных сред долины реки Сочи — одной из крупнейших рек Главного Кавказского хребта и Черноморского побережья России, установлены особенности поведения Th и U в аллювиальных почвах, мхах и речных водах.

На поведение Th и U в условиях речной долины в первую очередь влияет наличие на территории двух щелочных барьеров. Первый (кальциевый) формируется в среднем течение реки за счет смены химически нейтральных аргиллитов щелочными известняками и мергелями. Второй барьер (натриевый) образуется при обогащении

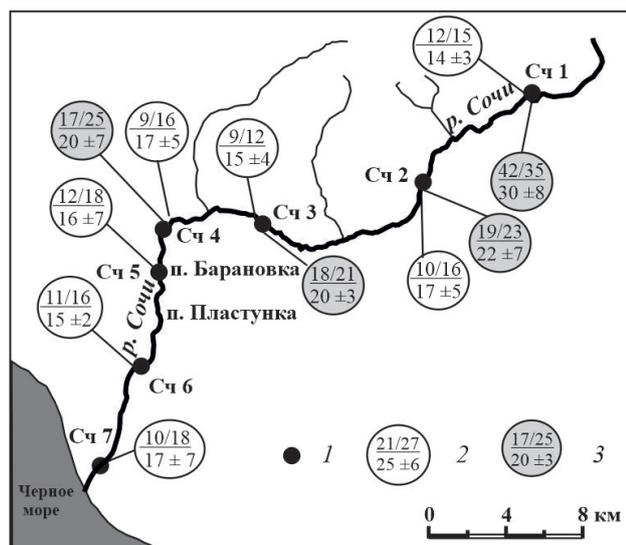
**Таблица 3.** Удельная активность естественных и техногенных радионуклидов в донных отложениях реки Сочи.

**Table 3.** Specific activity of natural and technogenic radionuclides in bottom sediments of the Sochi River.

Номер точки	Удельная активность, Бк/кг					
	<sup>226</sup> Ra	<sup>228</sup> Ra	<sup>224</sup> Ra	<sup>232</sup> Th*	<sup>40</sup> K	<sup>137</sup> Cs
Сч 1	36± 3	34± 3	40± 3	34± 4	651± 104	13± 2
Сч 2	31± 5	27± 3	37± 6	27± 4	615± 98	<10
Сч 3	34± 5	31± 4	31± 8	31± 5	579± 64	<10
Сч 4	22± 4	19± 3	22± 5	19± 2	401± 68	<10
Сч 5	18± 2	23± 3	22± 3	23± 3	475± 52	<10
Сч 6	17± 2	18± 2	19± 5	18± 3	368± 59	<10
Сч 7	26± 4	22± 3	24± 4	22± 4	421± 42	<10

Примечание. \* Значение удельной активности <sup>232</sup>Th рассчитано по удельной активности <sup>228</sup>Ra, исходя из допущения радиоактивного равновесия с членами ряда <sup>232</sup>Th.

Note. \* The specific activity value of <sup>232</sup>Th is calculated from the long-term specific activity of <sup>228</sup>Ra, assuming radioactive equilibrium with the members of the <sup>232</sup>T series.



**Рис. 3.** Мощность экспозиционной дозы гамма-излучения у поверхности земли; 1 — точки наблюдений; 2 и 3 — мощность экспозиционной дозы гамма-излучения у земли, мкР/ч (над чертой — диапазон значений, под чертой — средние показатели  $\pm$  доверительный интервал), для пойменной территории (2) и склона (3), соответственно.

**Fig. 3.** Gamma exposure dose rate near the ground; 1 — observation points; 2 and 3 — the exposure dose rate near the ground,  $\mu\text{R/h}$  (range of values above the line, mean values  $\pm$  confidence interval below the line), for the floodplain area (2) and slope (3), respectively.

речных вод в приустьевой зоне натрием за счет смешения их с морскими водами. Кальциевый барьер определяет общую тенденцию снижения концентраций Th и U в речных водах и повышения концентраций радиоактивных элементов в почвах и мхах. Натриевый барьер позволил увеличить концентрации Th и U в речных водах. Однако накопления радиоактивных элементов в почвах не наблюдалось из-за повышения их щелочности. Мхи, наоборот, способствуют активному накоплению Th и U в приустьевой зоне. Здесь коэффициенты концентрации элементов для растений достигали максимальных значений. В целом отмечено увеличение сорбции радиоактивных элементов при снижении щелочности почвы. МЭД гамма-излучения у земной поверхности (в среднем 20–27 мкР/ч на горной территории и 9–17 мкР/ч на равнинных участках) для исследуемой территории меньше естественного уровня, характерного для горной местности территории средней полосы России. Донные отложения рек отличаются низкими значениями удельной активности природных радионуклидов  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{40}\text{K}$ . Радиоэкологическая обстановка в долине реки благополучная.

Публикация подготовлена при финансовой поддержке Гранта РФФИ и Краснодарского края № 19-45-230020 p\_a.

#### Список литературы [References]

- Борисов В.И. Реки Кубани. Краснодар: Кубанское кн. изд-во, 2005. 245 с. [Borisov V.I. Rivers of the Kubanskoe Krasnodar: Kuban. book. publishing house, 2005. 245 p. (in Russian)].
- Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука. 1983. 152 с. [Gordeev V.V. River runoff into the ocean and features of its geochemistry. M.: Science. 1983. 152 p. (in Russian)].
- Гудкова Н.К., Оноприенко Н.Г. Создание туристско-спортивного горно-климатического комплекса «Красная Поляна». «Экология и промышленность России». 2007. С. 30–34 [Gudkova N. K., Onoprienko N.G. Creation of the tourist-sports mountain-climatic complex «Krasnaya Polyana». «Ecology and Industry of Russia». 2007. P. 30–34 (in Russian)].
- Лаврищев В.А., Пруцкий Н.И., Семенов В.М. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Серия Кавказская. Лист К-37-V. Изд. 2-е. СПб. 2002 [Lavrishchev V.A., Prutsky N.I., Semenov V.M. et al. State geological map of the Russian Federation, scale 1:200,000. Caucasian series. Sheet K-37-V. Ed. 2nd. St. Petersburg, 2002 (in Russian)].
- Классификация почв России // Составители: Л.Л. Шишов, В.Д. Тонконогов, И.И. Лебедева, М.И. Герасимова М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. С. 57–61 [Classification of soils in Russia // Compiled by: L.L. Shishov, V.D. Tonkonogov, I.I. Lebedeva, M.I. Gerasimova M.: Soil Institute. V.V. Dokuchaeva RAAS, 2008. P. 57–61 (in Russian)].
- Мосияш А.С. Агроклиматическая характеристика субтропических районов Краснодарского края. Доклады Сочинского отделения географического общества. Л.: 1971. Вып. 2. С. 80–94 [Mosiyash A.S. Agro-climatic characteristics of the subtropical regions of the Krasnodar Territory. Reports of the Sochi Branch of the Geographical Society. L.: 1971. Iss. 2. P. 80–94 (in Russian)].
- НСАМ № 499-АЭС/МС. Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами. М.: Изд-во ФНМЦ ВИМС, 2015. 57 с. [NSAM № 499-AES/MS. Determination of the elemental composition of rocks, soils, soils and bottom sediments by atomic emission with inductively coupled plasma and mass spectral with inductively coupled plasma methods. M.: Publishing house of FNMTs VIMS, 2015. 57 p. (in Russian)].
- НСАМ № 512-МС. Определение элементного состава образцов растительного происхождения (травы, листья) атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами анализа. М.: Изд-во ФНМЦВИМС, 2011. 50 с. [NSAM No. 512-MS. Determination of the elemental composition of plant samples (herbs, leaves) by atomic emission and mass spectral methods of analysis. M.: Publishing house of FNMTs VIMS, 2011. 50 p. (in Russian)].
- Панюшкина Г.И., Нагалецкий В.Я. Распределение и миграция радионуклидов в почвенно-растительном покрове Краснодарского края. Вестник Южного научного центра РАН. Т. 3. № 2. 2027. С.52–56 [Panyushkina G.I., Nagalevsky V.Ya. Distribution and migration of radionuclides in the

- soil and vegetation cover of the Krasnodar Territory. Bulletin of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences V. 3. № 2. 2027. P. 52–56 (in Russian)].
- Перельман А.И.* Геохимия ландшафта. Изд. 2. М.: Высш. Школа, 1975. 342 с. [*Perelman A.I.* Geochemistry of the landscape. Ed. 2. M.: Higher. School, 1975. 342 p. (in Russian)].
- Рихванов Л.П.* Радиоактивные элементы в геосферных оболочках. Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Материалы II Международной конференции. Томск. Тандем-Арт, 2004. С. 498–506 [*Rikhvanov L.P.* Radioactive elements in geospheric shells. Radioactivity and radioactive elements in the human environment. Materials of the II International Conference. Tomsk. Tandem-Art, 2004. P. 498–506 (in Russian)].
- Рихванов Л.П.* Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиоэкологии: Учебное пособие. СТТ, Томск, 2009. 430 с. [*Rikhvanov L.P.* Radioactive elements in the environment and problems of radioecology: Textbook. STT, Tomsk, 2009. 430 p. (in Russian)].
- Ярошевский А.А.* Проблемы современной геохимии. Новосибирск: НГУ, 2004. 194 с. [*Yaroshevsky A.A.* Problems of modern geochemistry. Novosibirsk: NGU, 2004. 194 p. (in Russian)].
- Kabata-Pendias. Trace Elements in Soils and Plants, Publisher Boca Raton, Fla.: CRC Press. 1984. 315 p.
- Karandashev V.K., Khvostikov V.A., Nosenko S.V. et al.* Stable Highly Enriched Isotopes in Routine Analysis of Rocks, Soils, Grounds, and Sediments by ICP-MS // *Inorganic Materials*. 2017. V. 53. № 14. P. 1432–1441. <https://doi.org/10.1134/S0020168517140084>
- Kim Y.-J., Brooks S.C., Zhang F. et al.* Fate and transport of uranium (VI) in weathered saprolite // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2015. 139. P. 154–162.
- Litvinenko Yu.S., Zakharikhina L.V.* Geochemistry and Radioecology of Waters and Bottom Sediments of the Mzymta River, the Black Sea Coast // *Geochemistry International*. 2022. V. 60. № 4. P. 1154–1162. <https://doi.org/10.1134/S0016702922030041>
- Malikova I.N., Strakhovenko V.D., Ustinov M.T.* Uranium and thorium contents in soils and bottom sediments of lake Bolshoye Yarovoye, western Siberia September // *Journal of Environmental Radioactivity* 2019. V. 211. 106048. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.106048>
- Santos-Frances F., Pacheco E.G., Martinez-Grano A. et al.* Concentration of uranium in the soils of the west of Spain // *Environmental Pollution*. 2018. V. 236. № 5. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.038>
- Stojanovic M., Stevanovic D., Milojkovic J. et al.* Influence of Soil Type and Physical–Chemical Properties on Uranium Sorption and Bioavailability // *Water Air and Soil Pollution*. 2011. V. 223. № 1. P. 135–144.
- Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports № 106. FAO. Rome. 2014. 181 p.
- Yan X., Luo X.* Radionuclides distribution, properties, and microbial diversity of soils in uranium mill tailings from southeastern China. *Journal of environmental radioactivity*. 2015. V. 139. № 1. P. 85–90.
- Zakharikhina L.V., Burtovoy A.V.* Anthropogenic Evolution of zheltozems in the Sochi Sanatorium Area // *Eurasian Soil Science*. 2020. V. 53. P. 820–828. <https://doi.org.10.1134/S1064229320060149>

## GEOCHEMICAL ALKALINE BARRIERS DETERMINING RADIOECOLOGICAL CONDITIONS IN THE SOCHI RIVER VALLEY OF THE BLACK SEA COAST OF RUSSIA

L.V. Zakharikhina

*Federal Research Center for Subtropical Studies of the Russian Academy of Sciences,  
Sochi, Russia, 354002; e-mail: zlv63@yandex.ru*

Received August 27, 2022; revised September 11, 2022; accepted September 26, 2022

Radioecological features of natural environments of the Sochi River valley, one of the largest rivers of the Main Caucasian Range and the Black Sea coast of Russia were studied. Alluvial soils, mosses, and river waters were the subject of investigations. Peculiarities of Th and U behavior (their contents were determined by quantitative ICP method) in conditions of existence of alkaline geochemical barriers — calcium barrier formed at the junction of neutral argillites and alkaline marl, and sodium barrier in the river mouth at the contact of river water with sea water were established. The calcium barrier results in lower Th and U concentrations in river waters and higher concentrations of radioactive elements in soils and mosses. Alkaline sodium barrier causes increase of Th and U concentration in river waters, decrease of Th and U concentration in soils and active sorption of elements by mosses. On the whole, the radioecological state of the Sochi River valley is favorable. The level of gamma-radiation exposure dose rate near the surface is lower than the natural level of this parameter for the open mountain territories of the middle belt of Russia. Bottom sediments of the river are notable for low values of specific activity of natural radionuclides  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$ .

*Keywords: radioecology, soils, river water, plants, thorium, uranium.*