

ФОРМЫ МИГРАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ШТОЛЬНЕВЫХ ВОДОТОКАХ ГОРНОГО МАССИВА ДЕГЕЛЕН СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА

© 2020 г. А. С. Торопов*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия*

**e-mail: torop990@gmail.com*

Поступила в редакцию 05.08.2018 г.

После доработки 05.03.2019 г.

Принята к публикации 11.03.2019 г.

Рассмотрен вопрос о формах нахождения техногенных радионуклидов в природных водах радиационно-загрязненных территорий с использованием методов последовательного каскадного фильтрования и проточного фракционирования с мультidetекторным сопряжением. Определены размеры и природа коллоидных и взвешенных частиц в штольневых водах горного массива в диапазоне от 1 нм до 10000 нм, а также средний гидродинамический диаметр коллоидных частиц. Установлено распределение содержания техногенных радионуклидов (^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am) между взвешенным веществом, коллоидами различного размера и в растворенной форме. Доля коллоидных форм $^{239+240}\text{Pu}$ в штольневых водах изучаемого горного массива отличается для каждого конкретного объекта и не образует общей закономерности в данных геохимических условиях. Миграция техногенных радионуклидов за пределы горного массива Дегелен будет определяться наиболее подвижной фракцией – частицами размерами менее 3 нм.

Ключевые слова: миграция, техногенные радионуклиды, формы нахождения, коллоиды, взвешенные вещества, Семипалатинский испытательный полигон

DOI: 10.31857/S0016752520020120

ВВЕДЕНИЕ

Определение радиоэкологического статуса загрязненных территорий должно включать не только наблюдения, но и прогнозирование сценария развития ситуации, определение степени отклика подвергшихся воздействию участков, а также программу их реабилитации. Корректная оценка возможна только с учетом закономерностей распределения и скорости транспорта радиоактивных элементов в наземных и водных экосистемах. Известно, что радионуклиды быстро включаются в процесс миграции. Именно формы нахождения определяют геохимическую подвижность радионуклидов, скорость их транспорта, биологическую опасность и потенциальное воздействие на человека (Novikov, 2010). Поэтому важно рассматривать формы миграции радиоактивных элементов в воде, так как скорость их транспорта может достигать значений, сопоставимых со скоростью движения природных вод (Мальковский, Юдинцев, 2016).

В результате ядерных испытаний на Семипалатинском испытательном полигоне (СИП) с суммарной мощностью взрывов порядка 17 мега-

тонн в тротиловом эквиваленте (Algazin et al., 1995) в окружающую среду выброшено огромное количество радионуклидов, в том числе и долгоживущих. Характер радиоактивного загрязнения вод территории СИП, скорость и интенсивность транспорта радиоактивных элементов с водными потоками определяются механизмами взаимодействия воды с загрязненными породами, природными условиями и их формами нахождения. С учетом особенностей гидрогеологических условий и геологического строения горного массива Дегелен, где располагалась одноименная испытательная площадка СИП, вопрос изучения форм нахождения техногенных радионуклидов и их включенности в миграционный процесс наиболее актуален.

За период мониторинговых наблюдений содержания радиоактивных элементов в водных объектах горного массива Дегелен с 1996 до 2016 гг. отмечались существенные превышения (в десятки и сотни раз) нормативных уровней, принятых в Казахстане (Проведение комплекса..., 2016), практически идентичным уровням вмешательства в

НРБ-99, характерных для СИП радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^3H , а также $^{239+240}\text{Pu}$ (Паницкий, 2010).

Расчетами Ю.В. Дубасова и Ю.В. Романова (2011) установлено, что при сохранении соответствующих скоростей оттока и притока воды в штольни горного массива Дегелен, загрязненные радионуклидами и имеющие водопроявление, содержание радиоактивных элементов будет изменяться во времени. Так, для ^{90}Sr и ^{137}Cs будет характерно медленное монотонное снижение, которое уменьшится на порядок за 40 и 90 лет соответственно. По-другому может измениться содержание $^{239+240}\text{Pu}$ в воде. Согласно принятым авторами условиям расчета, его объемная активность в воде может повыситься на порядок за течение 92 лет. Однако, как дополнительно отмечают авторы, расхождение экспериментальных расчетов и теоретических выкладок достигает трех порядков, за исключением штольни № 504 горного массива Дегелен, причем эксперимент демонстрирует более высокие значения.

В 2000-е годы проводились исследования содержания радиоактивных элементов в водных объектах СИП, где фрагментарно затрагивался вопрос и о формах их нахождения. В частности, в работе (Vintro et al., 2009) установлено, что в воде искусственного озера “Телькем-2” от 89 до 98% плутония находилось в состоянии Pu (+3, +4). Оставшаяся часть, по их предположению, находилась в состоянии (+6). Высокую долю восстановленных форм данного радионуклида авторы связывали с присутствием в воде большого количества растворенного органического вещества. Близкие результаты получены для одного из штольневых ручьев (Dubasov, 2002), где доля плутония во фракции псевдоколлоидов составляла до 20%, в окисленном состоянии (+6) – порядка 7–11%. Преобладающая доля плутония аналогично находилась в состоянии (+3, +4). В работе К.К. Кадыржанова с соавторами (2000) сделано предположение, что радионуклиды водотоков горного массива Дегелен переносятся в хорошо растворенной форме. С.Б. Субботин и Ю.В. Дубасов (2013) указывают на вероятность переноса радиоактивных элементов указанными водотоками в растворенном или коллоидном состояниях и отмечают максимальную дальность переноса ^{90}Sr вдоль русла ручьев массива Дегелен и за ее пределы по сравнению с другими радионуклидами.

С момента предложения термина “формы нахождения элементов” В.И. Вернадским в 1921 г. (Вернадский, 1994), это понятие существенно эволюционировало. Классификация форм нахождения в зависимости от факторов, которые определялись как основные, в различных вариантах предлагались Н.И. Сафроновым (1971), А.И. Перельманом (1979), Е.М. Квятковским

(Справочник ..., 1990), В.А. Алексеенко (2000). Позднее использование термина в геологической литературе проанализировано М.П. Покровским (2016) и обобщено как “характер вхождения элементов в систему”. Под системой подразумевается природная система любого уровня – от локальных систем до геосфер и планетных систем. Формы существования элементов в отношении их химических свойств достаточно подробно структурированы в работе Р.П. Линника с соавторами (2006).

В представленной работе под формами нахождения подразумевается рассеянное состояние радиоактивных элементов в воде, связанных с частицами от 1 нм до нескольких микрометров, выделенных методами физического разделения, определяющие геохимическую подвижность радионуклидов в гидроэкосистемах.

Целью исследования было изучение форм нахождения техногенных радионуклидов в воде штольневых водотоков горного массива “Дегелен” Семипалатинского испытательного полигона методами фракционирования.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были водотоки пяти штолен из восьми, которые на сегодняшний день имеют водопроявление (Проведение комплекса..., 2016). В работе представлены исследования форм нахождения воды водотоков штолен №№ 176, 177, 503, 504, 511 горного массива Дегелен. Водотоки штолен №№ 177 и 503 изучены наиболее подробно, так как в них ранее фиксировались повышенные активности одного из наиболее опасных радионуклидов – $^{239+240}\text{Pu}$ (Субботин, 2010).

Отбор проб природных вод проводился в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05-85. Пробу отбирали в чистые емкости из полипропилена объемом 10 л с предфильтрацией через нейлоновый сетчатый фильтр с диаметром пор 10 мкм. Эксперименты по каскадной фильтрации осуществляли непосредственно на месте, сразу после отбора проб.

Определение общей минерализации и pH воды выполняли с помощью анализатора жидкости лабораторного серии Анион 4100. Содержание основных ионов воды определяли в соответствии с методами, описанными в стандарте ГОСТ 26449.1-85.

Для исследования характеристик коллоидных частиц в природных водах отбирали пробу объемом 1 л, фильтровали через мембрану 450 нм в статическом режиме. При сокращении объема раствора до 20 мл фильтрацию останавливали, кек (осадок), образовавшийся на фильтре, снимали силиконовым шпателем, осторожно взмучивали, не допуская нарушения целостности фильтра, и переносили в полипропиленовые емкости, которые хранили в охлажденном виде. Таким образом, получали концентрат, содержащий

большую часть коллоидов (за исключением части, прошедшей через мембрану). Дальнейшие исследования показали, что такой подход позволяет зафиксировать в концентрате частицы вплоть до нижней границы размеров коллоидов — 1 нм.

Осадок на фильтре вместе с надосадочной частью являлся концентратом для изучения параметров коллоидных частиц, содержащий большую часть коллоидов исходной пробы и хранился в охлажденном виде. Поскольку концентрат коллоидов анализировался более чем через 3 мес. после отбора проб, определяли кинетику стабильности коллоидных частиц для оценки репрезентативности полученных данных. На протяжении 120 сут значения дзета-потенциала отобранного концентрата коллоидов природных вод оставались на одном уровне в пределах погрешности измерений, однако менялись в течение суток при его разбавлении. Поэтому для методов, требовавших разбавление пробы, использовалась каждый раз новая аликвотная часть концентрата.

Расчет дзета-потенциала осуществляли по электрофоретической подвижности с использованием уравнения Гельмгольца—Смолуховского. Определение электрофоретической подвижности частиц проводили методом фазового анализа рассеянного света (PALS) и на приборе NanoBrook 90Plus PALS. Воспроизводимость полученных значений при трехкратной повторности и десятикратном цикле измерений составила 1%.

Определение коллоидных частиц в диапазоне 1–450 нм по размеру и химической природе (органические и неорганические) проводили методом фракционирования частиц в асимметричном потоке на установке HRFFF 10.000 Postnova Analytics. Метод основан на способности частиц распределяться в потоке с приложением внешнего поля по размеру и, соответственно, элюироваться из системы с разной скоростью. Хроматографическая установка сопряжена с УФ-спектрофотометром (Waters) для определения органических компонентов и детектором статического рассеяния света (SPC) на угол 90° марки DAWN-DSP-F производства Wyatt для определения гидродинамического диаметра частиц. Калибровка блока детектирования размеров частиц проводилась с использованием набора стандартов полистирольных сфер “Nanosphere” производства Thermo Scientific. Измерение абсорбции УФ-излучения проводили при длине волны 225 нм, для которой характерна высокая интенсивность поглощения излучения гуминовыми и фульвокислотами. Предел обнаружения размера частиц с помощью метода SPC — 10 нм, в то время как частицы органического происхождения с меньшим размером (1–10 нм) опосредованно детектируются по характерным линиям поглощения в ультрафиолетовой части спектра. Следует учитывать, что метод не предпо-

лагает количественного определения концентрации растворенных органических веществ, но по интенсивности абсорбции УФ-излучения индикаторно указывает на его распределение соответственно размеру частиц.

Сопряжение системы фракционирования с детекторами определения отдельных компонентов природных вод и характеристик коллоидов позволяет получить информацию о составе и распределении размеров частиц с той или иной фракцией (Baalousha et al., 2006; Bouby et al., 2008).

Каскадное фракционирование форм нахождения осуществляли путем последовательной фильтрации воды через мембраны с различным диаметром пор — 450, 100 и 3 нм.

При интерпретации данных, фракцию 10 мкм–450 нм определяли как взвешенную форму, 3–450 нм — коллоидную, менее 3 нм — растворенную. Тем не менее, необходимо отметить некоторую условность такого разделения, поскольку размер частиц различной природы в природных водах перекрывается, в отдельных фракциях могут присутствовать частицы различного происхождения.

После каждой ступени фильтрации отбиралась аликвота объемом 1.5 л для определения радионуклидов, куда добавляли концентрированную HNO₃ до pH 1 и подогревали при температуре 90–95°C в течение 2 ч для перевода всех форм нахождения в растворенную и предотвращения адсорбционных потерь, после чего пробы анализировались на содержание радионуклидов ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ²⁴¹Am и ²³⁹ + ²⁴⁰Pu.

Измерение ¹³⁷Cs и ²⁴¹Am проводили на гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором из особо чистого Ge колодезного типа производства ORTEC после предварительного концентрирования с добавлением меток ¹³⁴Cs и ²⁴³Am для расчета химического выхода. Радионуклид ⁹⁰Sr определялся методом бета-спектрометрии с использованием жидкосцинтилляционного спектрометра TriCarb серии 2900 с добавлением метки ⁸⁵Sr, ²³⁹ + ²⁴⁰Pu — методом альфа-спектрометрии после радиохимического выделения с использованием спектрометрической установки Alpha Analyst, производства Canberra с добавлением метки ²⁴²Pu для учета химического выхода.

Следует отметить, что ввиду аналитической погрешности измерений радионуклидов в пермеате (растворе после этапов фильтрации), которая могла достигать >20%, наблюдалось недостоверное изменение их остаточной объемной активности и, соответственно, не давало возможности рассчитать долю форм нахождения по размерам фракций. Поэтому мембраны, использованные для фильтрации, подвергали полному кислотному разложению и измеряли содержание радионукли-

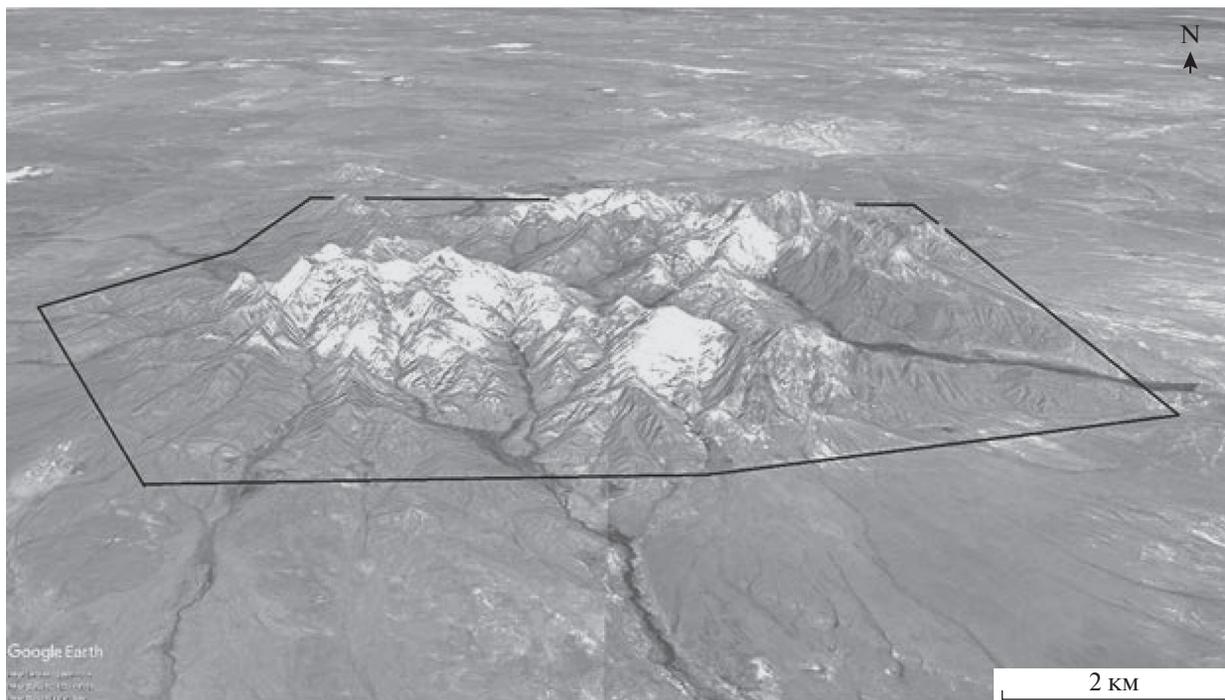


Рис. 1. Общий вид горного массива Дегелен, космоснимок. Сплошной линией выделены границы площадки “Дегелен”.

дов для сведения материального баланса и корректного расчета соотношения форм нахождения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Горный массив Дегелен (рис. 1), на котором располагалась испытательная площадка, находится в южной части СИП. Данный объект представляет собой куполовидное поднятие диаметром 17–18 км и площадью 331 кв. км. Горный массив удлинен в северо-северо-западном направлении на 18 км, в поперечнике – 10 км. Массив возвышается над окружающей местностью до 500 м. Абсолютные отметки поверхности изменяются от 600 до 1085 м. Массив приурочен к восточной половине Чингиз-Тарбагатайского мегантиклинория, сформированный в период каледонской эпохи тектогенеза. В геологическом отношении преобладающая часть горного массива сложена гранитами, которые распространены на 3/4 территории массива Дегелен. Восточная часть массива представлена кварцевыми порфирами, к югу и юго-востоку от массива также обнажаются отложения среднего карбона, которые представлены андезитами, андезито-базальтами, их туфами, песчаниками и алевролитами.

Горный массив пересекается разрывами в субширотном, северо-восточном и северо-западном простираниях. Самый крупный разлом Дегелена проходит вдоль долины ручья Узынбулак с протяженностью более 10 км. В южной части массива

прослеживается также серия разрывов широтного направления. Зоны хрупких деформаций и участков дробления часто являются водоносными и обуславливают приток воды в штольни, которые их вскрывают. Дегелен прорезан неширокими долинами, которые имеют сток в различных направлениях и берут начало поверхностные водные системы. Генеральное направление их стока – северо-восток. В пределах горного массива транзитные долины отсутствуют. Значительные площади участка ввиду особенностей рельефа являются областью дренажа атмосферных осадков. Почти все штольневые выработки находятся в зоне фильтрации.

За период испытаний на площадке проведено, по разным оценкам, порядка 210 взрывов и была пройдена 181 горная выработка (штольня), из которых 124 (68.5%) размещалась в гранитах, остальные – в лавах, туфолипаритах, базальтах, андезито-базальтах и сиенитах (Ядерные испытания..., 1997; Проведение комплекса..., 2016). При этом штольневые выработки с притоком воды обычно расположены среди гранитных пород.

Испытательные штольни, сооруженные на площадке “Дегелен”, находятся в зоне фильтрации выше уровня подземных вод. Водоносные штольни расположены на отметках 600–700 м над уровнем моря. Дебит вод на порталах этих штолен варьирует от единиц до нескольких сотен л/мин (Казакова, 2005).

В горном массиве Дегелен выделяют трещинные воды палеозойских образований, поровые

Таблица 1. Общий химический состав штольневых водотоков площадки “Дегелен”

Компонент	Штольня № 176	Штольня № 177	Штольня № 503	Штольня № 504	Штольня № 511
pH	7.7	8.2	6.8	5.9	6.4
Минерализация	170	740	520	1180	410
HCO ₃ ⁻	120	240	80	10	270
Cl ⁻	6	30	8	14	10
SO ₄ ²⁻	42	340	320	860	140
Ca ²⁺	45	70	110	160	75
Mg ²⁺	5.1	20	20	95	22
Na ⁺ + K ⁺	7.5	160	25	54	25

Примечания. Единица измерения сухого остатка и главных ионов воды – мг/л.

воды аллювиально-пролювиальных отложений, куда относят и подрусовые воды, а также поровые воды современных делювиально-пролювиальных отложений ограниченного распространения. Трещинные воды образуют единый водоносный горизонт. Самым значимым направлением распространения подземных вод является юго-восточное, совпадающее с направлением долины ручья Узынбулак.

По химическому составу и преобладающим ионам воды горного массива Дегелен относят к пресным сульфатно-кальциевому и гидрокарбонатно-сульфатно-кальциевому составу. По данным (Казакова, 2005; Проведение комплекса..., 2016) химический состав вод стабильный и не зависит от сезона.

Проведение испытаний привело к значительной деформации горного массива с образованием большого количества зон дробления, провальных воронок и открытых трещин (Адушкин, 2004). В результате данных процессов существенно повысилась проницаемость горных пород, увеличилась интенсивность нисходящей фильтрации, а также способствовало частичному переводу поверхностного водотока в подземный. Исследованиями (Субботин, Дубасов, 2013) показано образование *нового типа подземных вод* после проведения испытаний и детонации взрывов в штольнях горного массива Дегелен. Этот тип соединяет потоки трещинных и трещинно-жильных вод зоны фильтрации атмосферных осадков, именуемые штольневыми водами. Формирование радионуклидного состава штольневых вод происходит в результате поступления осадков и наличия трещинно-жильных вод в зонах необратимых деформаций, в том числе и в котловой полости взрыва, которая также бывает обводнена.

Таким образом, текущее геохимическое и геоэкологическое состояние поверхностных, грунтовых и трещинных вод определяется характером техногенного воздействия на горный массив Де-

гелен в прошлом и сопутствующим этому процессам в настоящем времени.

Химический состав воды исследованных водотоков представлен в табл. 1. Штольневые водотоки относятся к пресным и слабоминерализованным водам (штольня № 504). Преобладающим анионом изученных вод является сульфат-ион, за исключением штольни № 176, где ведущим анионом был гидрокарбонат-ион.

Изученные водоисточники различаются между собой по степени минерализации и макрокомпонентному составу. Воды штолен №№ 504, № 511 относятся к слабокислым, штольни № 503 – нейтральным, остальные водные объекты – к слабощелочным. По классификации А.М. Овчинникова вода штольни № 176 относится к пресным водам, а штольни № 504 – к солонатовым

Состав подземных вод ручьев рассматриваемых штолен с водопроявлением формируется под влиянием процессов выщелачивания минералов водовмещающих пород и окисления сульфидных минералов. Слабокислые воды водотока штольни № 504 – солонатовые сульфатные кальциево-магниево-натриевые, штольни № 511 – пресные гидрокарбонатные магниево-кальциевые. Пресные нейтральные воды штольни № 503 по химическому составу сульфатные кальциевые. Пресные слабощелочные воды штольни № 176 – сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые, а штольни № 177 – гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-натриевые.

Содержание органических веществ в изученных водоемах было ниже предела обнаружения (<5 мг/л). Полученные результаты можно объяснить невысокой чувствительностью выбранного метода определения растворенного органического вещества и сложностью определения данного показателя в водах с высоким солесодержанием. Однако по результатам проточного фракционирования, описанным ниже в данной главе, гуминовые и фульвокислоты фиксировались по поглощению УФ-спектра.

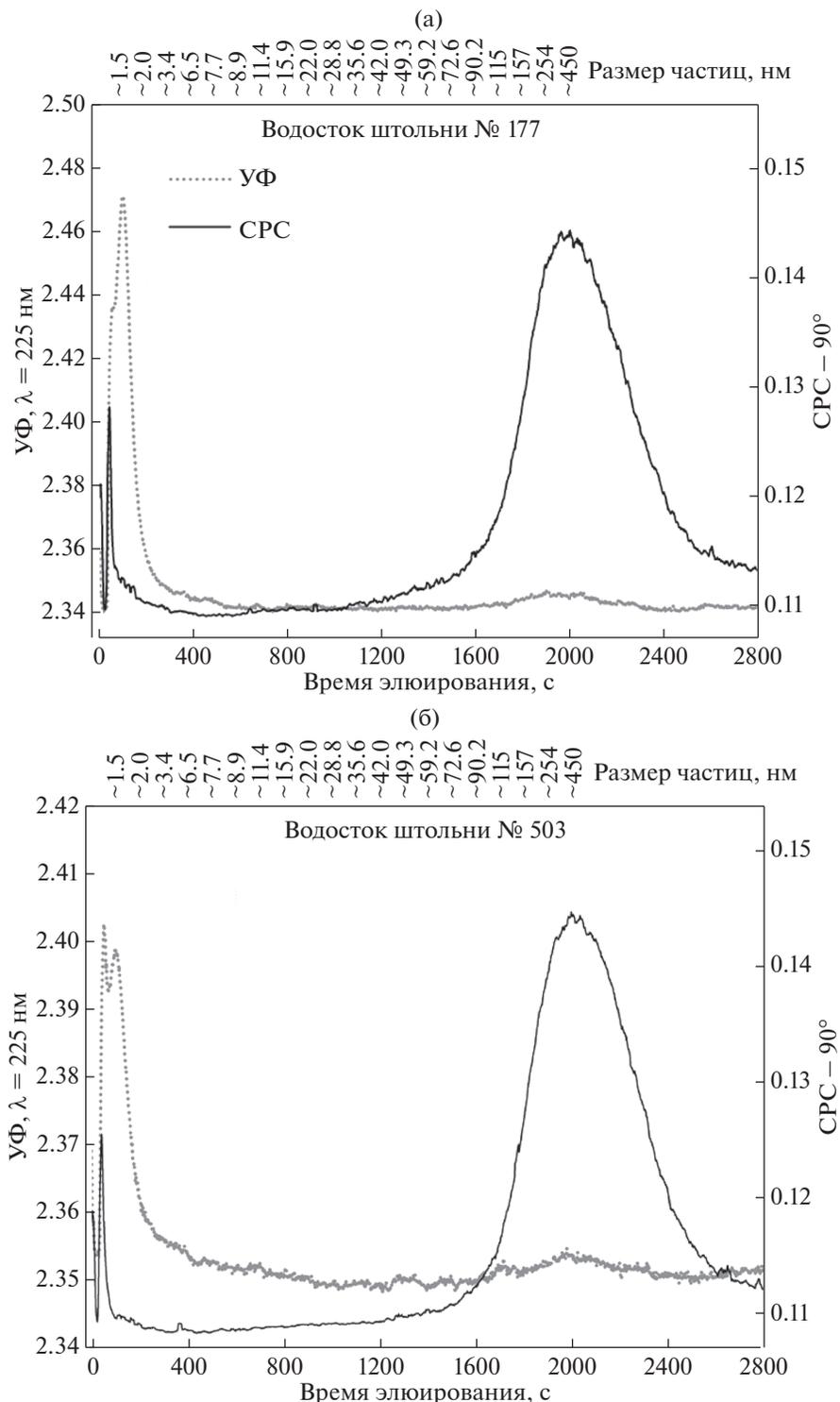


Рис. 2. Распределение интенсивности абсорбции ультрафиолетового (УФ) излучения (индикатор гуминовых и фульвокислот) и интенсивности статического рассеяния света (СРС) пропорционально гидродинамическому диаметру частиц в диапазоне 1–450 нм: (а) – водосток штольни № 177, (б) – водосток штольни № 503.

Проведено исследование коллоидных частиц методом проточного фракционирования для установления их размеров и природы (рис. 2) на примере штолен №№ 177 и 503, как было отмече-

но выше. Для данных водотоков также установлены самые высокие уровни содержания $^{239+240}\text{Pu}$ – одного из наиболее опасных и радиотоксичных элементов.

Таблица 2. Распределение форм нахождения радионуклидов в штольневых водотоках площадки “Дегелен” по размерам фракций, Бк/л*

Название объекта	Размер фракции, нм	^{137}Cs	^{90}Sr	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am
Водоток штольни № 176	10000–450	0.95 ± 0.10	0.5 ± 0.05	0.11 ± 0.02	<0.1
	450–100	<0.1	<2	$(7.3 \pm 1.4) \times 10^{-2}$	<0.1
	100–3	$35 \pm 3^*$	180 ± 20	$(2.7 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	<0.2
	<3				
Водоток штольни № 177	10000–450	0.70 ± 0.07	20 ± 2	0.20 ± 0.02	$<2 \times 10^{-3}$
	450–100	0.60 ± 0.06	<2	0.09 ± 0.01	$<2 \times 10^{-3}$
	100–3	0.1 ± 0.01	6 ± 1	0.06 ± 0.01	$<2 \times 10^{-3}$
	<3	3.6 ± 0.4	680 ± 70	0.32 ± 0.03	$<3 \times 10^{-3}$
Водоток штольни № 503	10000–450	0.28 ± 0.02	<2	0.19 ± 0.02	0.04 ± 0.01
	450–100	<0.02	<2	0.15 ± 0.02	$(6 \pm 1) \times 10^{-3}$
	100–3	<0.04	40 ± 4	0.32 ± 0.03	$<3 \times 10^{-3}$
	<3	62 ± 6	110 ± 10	0.07 ± 0.01	$<4 \times 10^{-3}$
Водоток штольни № 504	10000–450	6.9 ± 1.4	4.1 ± 0.6	$(3 \pm 1.3) \times 10^{-2}$	<0.02
	450–100	<0.12	<0.02	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	<0.02
	100–3	390 ± 40	420 ± 40	$(2.7 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	<0.1
	<3				
Водоток штольни № 511	10000–450	0.45 ± 0.10	0.45 ± 0.10	$<6.5 \times 10^{-3}$	$<7 \times 10^{-3}$
	450–100	<0.01	<0.01	$(2.2 \pm 0.7) \times 10^{-2}$	<0.2
	100–3	13 ± 3	130 ± 20	$<4.2 \times 10^{-3}$	<0.2
	<3				

* – Для воды водотоков штолен №№ 176, 504, 511 проводилось фракционирование по сокращенной схеме.

Кривые распределения значений гидродинамического радиуса частиц и интенсивности поглощения УФ-излучения гуминовыми и фульвокислотами для выбранных штольневых водотоков имели похожий “рисунок”. Наблюдались два максимума распределения – для частиц размерами 1–2 нм и второй – 100–450 нм. При этом, первые можно идентифицировать как органические коллоиды гуминовых и фульвокислот, а вторые – как неорганические либо органоминеральные. Средний гидродинамический радиус коллоидов водотока штольни № 177 (рис. 2а) был незначительно ниже, чем для штольни № 503 (рис. 2б). Эти различия можно объяснить различием химического состава изученных водных объектов, разной концентрацией растворенных органических веществ и разной концентрацией коллоидных веществ в воде и степенью стабильности.

Наличие в воде низкомолекулярных коллоидов размерами, близкими к их нижней границе (1–2 нм) ставит вопрос интерпретации результатов каскадного фракционирования, описанного далее. При определении мембраны с наименьшим диаметром пор как границы между коллоидными и растворенными формами нахождения, может возникнуть некорректная оценка их долей

и, соответственно, вклада в миграцию того или иного компонента. Поэтому, также необходимо учитывать химические свойства радиоактивных элементов и формы их существования в воде в тех или иных геохимических условиях. Также автор считает, что отнесение данных по каскадной фильтрации к коллоидным частицам размера, отвечающего размерам пор исходных номиналов фильтрующих мембран не вполне корректно, учитывая объемы фильтрантов в экспериментах, поэтому данные по проточной фильтрации (гель-фильтрации) позволяют в определенной степени более корректно интерпретировать геохимическую информацию. Экспериментальные данные по каскадному фракционированию форм нахождения техногенных радионуклидов в воде штольневых водотоков представлены в табл. 2.

По результатам исследований установлено, что на стадии предфильтрации (фракция менее 10 мкм) объемная активность данного радионуклида изменяется в диапазоне от 5 до 400 Бк/л. При этом норматив для питьевых вод в Республике Казахстан по данному изотопу – 11 Бк/л (Санитарные правила ..., 2015). Выявлено, что ^{137}Cs в штольневых водотоках изучаемой эксперимен-

тальный площадки СИП находится преимущественно во фракции <3 нм. Доля взвешенных форм ¹³⁷Cs колебалась от 0.4 до 7.7%. Такой разброс может объясняться не только количеством взвешенного вещества, но и его гранулометрическим составом, происхождением, окислительно-восстановительной активностью, интенсивностью водообмена и другими факторами.

По литературным данным химическая форма существования в растворе для ¹³⁷Cs может находиться как в ионной, так и в виде различных органических, так и в виде неорганических комплексов (Linnik, 2005).

Суммарная объемная активность форм нахождения ⁹⁰Sr в воде изученных водотоков изменялась от 130 до 700 Бк/л, что также выше уровня, установленного гигиеническими нормативами (4.9 Бк/л). Преобладает форма нахождения стронция во фракции менее 3 нм – более 95% от суммарного содержания. Можно предположить, что радиоактивный стронций мигрирует преимущественно в ионной или растворенной форме также, как и его стабильный изотоп. Со взвешенным веществом мигрирует до 2% радиоактивного стронция.

При ступенчатой фильтрации воды водотока штольни № 503 через каскад фильтров вплоть до 100 нм объемная активность ⁹⁰Sr сохранялась на исходном уровне. Далее по каскаду активность данного радионуклида снизилась на 25%. Тем не менее, преобладающей формой нахождения для ⁹⁰Sr в воде водотока штольни 503 осталась растворенная (75% от суммы форм).

Отдельными авторами (Научное решение..., 2006) отмечается способность радиоактивного стронция связываться с взвешенным веществом природных вод до 15% от объемной активности в растворенной форме. В других работах (Turner, 2006) отмечается способность ⁹⁰Sr мигрировать и в коллоидной форме, особенно для вод, обладающих высоким содержанием растворенного органического вещества и железа.

Объемная активность ²³⁹⁺²⁴⁰Pu в изученных водах колебалась в пределах от $n \times 10^{-2}$ до $n \times 10^{-1}$ Бк/л. При этом, по сумме форм нахождения зафиксировано превышение норматива (0.55 Бк/л) для штолен №№ 177 и 503. Отдельными авторами указывалось, что объемная активность техногенных радионуклидов в штольневых водотоках СИП ежегодно изменяется и зависит от конкретных климатических условий и сезона отбора (Gorbunova, Subbotin, 2012) и может достигать значений $n \times 10^{-1}$ Бк/л (Паницкий, 2010). Однако в объектах водопользования, расположенных на территории СИП, по результатам мониторинговых исследований Национального ядерного центра, обобщенных Ляховой с соавторами (2017),

количественных значений по данному радионуклиду не фиксируется.

Известно, что ²³⁹⁺²⁴⁰Pu имеет сложное химическое поведение в природных водах, склонен к гидролизу, коагуляции, комплексообразованию с органическими и минеральными лигандами, коллоидообразованию, изменению степени окисления, и соответственно, изменению формы нахождения даже в результате незначительных колебаний состава воды (Choppin, 2001).

Распределение форм нахождения ²³⁹⁺²⁴⁰Pu носило неоднозначный характер. Данный радионуклид присутствовал в водах во всех изучаемых формах нахождения. Доля взвешенных форм колебалась от 27% до 52.4%, коллоидных – от 13 до >80%, растворенных форм – от 13 до 59%.

При фракционировании ²³⁹⁺²⁴⁰Pu в воде водотока штольни № 503 его объемная активность уменьшилась примерно на порядок. Остаточная активность ²³⁹⁺²⁴⁰Pu после финальной стадии фильтрации составила $(6.2 \pm 0.6) \times 10^{-2}$ Бк/л. Распределение по формам нахождения было следующим: на фракцию 10000–450 нм приходилось 26% от суммы форм нахождения, порядка 20% приходилось на фракцию коллоидов с размерами 100–450 нм, 44% зафиксировано во фракции 3–100 нм, остальная часть пришлась на сумму растворенных соединений и органических коллоидов, прошедших через мембрану 3 нм.

При изучении форм нахождения ²³⁹⁺²⁴⁰Pu в воде водотока штольни № 177 наблюдалось иное распределение активности по каскаду фильтров. В данном водоисточнике порядка 50% данного радиоактивного элемента находилось во фракции <3 нм.

Характер миграции техногенной радиоактивности в зоне влияния штольни № 177, отличный от других аналогичных систем, отмечался и в работах по вертикальной миграции радионуклидов по почвенному профилю (Паницкий, 2010), и в исследованиях форм нахождения радиоактивных элементов в почвах (Кундузбаева и др., 2016). В воде штольни № 177 также отмечалось высокое содержание Eu во фракции <3 нм, имеющего в данном водоисточнике высокую афинность к растворенному органическому веществу. По данному элементу можно судить об удерживающей фазе для ²³⁹⁺²⁴⁰Pu. Известно, что изотопы плутония в почвах и природных водах мигрирует преимущественно в составе органоминеральных коллоидов, подвижных низкомолекулярных органических соединений, полимерных комплексов гуминовых и фульвокислот с гидроксидами железа и алюминия и в составе других соединений в зависимости от типов почв и состава природных вод. Подробное обсуждение по распределению типоморфных и редкоземельных элемен-

тов при фракционировании природных вод, а также их возможное влияние на геохимическое поведение радионуклидов готовится к дальнейшей публикации.

Поскольку состав воды может определенным образом влиять на распределение форм нахождения техногенных радионуклидов, в одну из задач работы входило изучение влияния параметров состава на распределение форм нахождения элементов в природных водах.

Степень минерализации, а также ионный состав сравниваемых объектов были наиболее контрастными факторами, которые проявили четко наблюдаемые тенденции. Зависимости распределения от рН/Еh, концентрации органического вещества наряду с другими параметрами выявлены, однако представляются нам менее очевидными. Требуется более детальные исследования данного вопроса.

Однозначной связи между долей коллоидной фракции $^{239+240}\text{Pu}$ и концентрацией Fe не выявлено, однако, вероятно, имеет место влияние на степень сорбции радионуклидов и металлов природными коллоидами, выраженное через соотношение концентраций железа и органического вещества в воде. На такую зависимость указывали в ряде работ (Cuss et al., 2018; Environmental Colloids..., 2007; Iina et al., 2016, и др.).

В литературе отмечалось (Романчук и др., 2016), что для поверхностных вод порядка 70% данного $^{239+240}\text{Pu}$ может присутствовать в форме растворенных комплексов, и не связано с коллоидными частицами, в отличие от грунтовых вод, где более 90% $^{239+240}\text{Pu}$ было связано с коллоидами. Полученные нами результаты показывают, что распределение форм нахождения данного радионуклида индивидуально для каждого объекта. Достоверного влияния химического состава штольневых водотоков на формы нахождения $^{239+240}\text{Pu}$ не выявлено.

Количественных значений по ^{241}Am из-за недостаточной чувствительности определения практически не было получено, за исключением воды водотока штольни № 503, что не позволяет корректно оценить поведение данного радиоактивного элемента в природных водах и оценить формы его нахождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены формы нахождения техногенных радионуклидов, а также размер и природа коллоидных частиц методами каскадного и проточного фракционирования в штольневых водотоках горного массива Дегелен СИП. Установлено, что для наночастиц природных вод характерны два максимума распределения — 1–2 и 100–450 нм, которые можно отнести к органическим и преимуще-

ственно неорганическим коллоидам либо органоминеральным частицам соответственно. Крупные коллоиды чаще всего идентифицируются как неорганические, представленные оксигидроксидами железа, марганца и других элементов, либо органоминеральные, т.е. покрытые органической оболочкой, или “чехлом, увеличивающей избирательную сорбционную способность минеральных коллоидов к элементам, обладающих химическим сродством к органической матрице (Environmental colloids..., 2007; Kalmykov, Denecke, 2011; Kretzschmar, Schaefer, 2005; Мальковский, Пэк, 2009; Мальковский и др., 2009, 2014, и др.).

Обобщая результаты по определению форм нахождения техногенных радионуклидов, выявлено, что для ^{90}Sr характерна растворенная форма нахождения, для $^{239+240}\text{Pu}$ свойственно нахождения в различных формах с преобладанием коллоидных и растворенных, при этом соотношение форм нахождения зависит от изучаемого объекта. Формы нахождения ^{137}Cs в изучаемых водных объектах определяются преимущественно частицами с размерами менее 3 нм, что представляет собой сумму истинно растворенных форм и низкомолекулярных органических коллоидов. Установлена тенденция роста доли ассоциированного с коллоидами плутония с увеличением рН и степени минерализации, и достаточно четкая обратная зависимость с долей гидрокарбонат-ионов в растворе.

Автор выражает признательность коллективу Филиала “Институт радиационной безопасности и экологии” НЯЦ РК за организацию полевых работ и проведение части лабораторных исследований, а также Институту обращения с радиоактивными отходами Технологического института Карлсруэ, Германия и лично доктору М. Воибу за помощь в проведении экспериментов по проточному фракционированию. Автор выражает благодарность д. г.-м. н., профессору Л.П. Рихванову и д. г.-м. н., профессору С.И. Арбузову за ценные советы при обсуждении результатов исследований.

Исследование частично профинансировано за счет средств программно-целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан (номер проекта 0122/ПЦФ-14), гранта Министерства образования и науки Российской Федерации (госзадание № 5.10015.2017.5.2/ДААД).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Адушкин В.В., Спивак А.А. (2004) Изменение свойств горных пород и массивов при подземных ядерных взрывах. *Физика горения и взрыва* **40**(6), 15–24.
- Алексеев В.А. (2000) *Экологическая геохимия*. М.: Логос, 628 с.
- Ахметов М.А., Артемьев О.И., Птицкая Л.Д. (2000) Радиационный мониторинг водотоков и проблемы реби-

- литации на горном массиве Дегелен Семипалатинского испытательного полигона. *Вестник НЯЦ РК* **3**, 23-28.
- Вернадский В.И. (1994) *Труды по геохимии*. М.: Наука, 496 с.
- Дубасов Ю.В., Романов Ю.В. (2011) Прогноз миграции радионуклидов с водой из некоторых штолен бывшего Семипалатинского полигона. *Вестник НЯЦ РК* **1**, 29-36.
- Кадыржанов К.К., Хажекбер С., Казачевский И.В., Солодунин В.П., Лукашенко С.Н. (2000) Особенности состава, форм нахождения и распределения радионуклидов на различных площадках СИП. *Вестник НЯЦ РК* **3**, 15-22.
- Казаква Ю.И. (2005) Техногенная трещиноватость и химический состав вод зоны фильтраций горного массива Дегелен. *Вестник НЯЦ РК* **4**, 84-89.
- Кундузбаева А.Е., Кабдыракова А.М., Ларионова Н.В., Лукашенко С.Н. Формы нахождения искусственных радионуклидов в почвах Семипалатинского испытательного полигона. *Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Материалы V Международной конференции* (Под ред. Рихванова и др.). Томск: Из-во ТПУ, 375-379.
- Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (Обзор). *Методы и объекты химического анализа* **1**(1), 4-26.
- Ляхова О.Н., Лукашенко С.Н., Тимонова Л.В., Бурдакина О.В (2017) Современные уровни активности искусственных радионуклидов в объектах водопользования, расположенных на территории Семипалатинского испытательного полигона (СИП). *Радиационная биология. Радиоэкология* **57**(1), 77-85.
- Мальковский В.И., Юдинцев С.В. (2016) Модель коллоидного переноса радионуклидов подземными водами. *ДАН* **470**(1), 87-90.
- Мальковский В.И., Пэк А.А. (2009) Влияние коллоидов на перенос радионуклидов подземными водами. *Геология рудных месторождений* **51**(2), 91-106.
- Научное решение чернобыльских проблем: итоги 10-летия (2006). Гомель: Институт радиологии, 103 с.
- Новиков А.П., Калмыков С.Н., Ткачев В.В. (2005) Формы существования и миграция актиноидов в окружающей среде. *Российский химический журн.* **49**(2), 119-126.
- Паницкий А.В., Магашева Р.Ю., Лукашенко С.Н. (2010) Характерные особенности радиоэкологического состояния экосистем водотоков из штолен горного массива Дегелен. *Вестник НЯЦ РК* **2**, 93-102.
- Перельман А.И. (1979) *Геохимия*. М.: Высшая школа, 423 с.
- Покровский М.П. (2016) О классификации форм нахождения элементов (к постановке задачи). *Ежегодник-2015. Тр. ИГГ УрО РАН* **163**, 119-125.
- Проведение комплекса научно-технических и инженерных работ по приведению бывшего Семипалатинского испытательного полигона в безопасное состояние: в 3 т. (2016) **1** (под ред. Назарбаева Н.А., Школьника В.С., Батырбекова Э.Г. и др.). Курчатов: Национальный ядерный центр РК, 320 с
- Романчук А.Ю., Калмыков С.Н., Керстинг А., Заварин М. (2016) Поведение плутония в окружающей среде. *Успехи химии* **85**, 995-1010.
- Санитарные правила “Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности” (2015). Утв. Постановлением Правительства РК № 261.
- Сафронов Н.И. (1971) *Основы геохимических методов поисков рудных месторождений*. Л.: Недра, 216 с.
- Спивак А.А. (1997) Изменение структуры и проницаемости геологической среды при подземном ядерном взрыве. *Геоэкология* **3**, 41-49.
- Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых (1990) Под ред. Соловова А.П. М.: Недра, 336 с.
- Субботин С.Б., Лукашенко С.Н., Каширский В.В., Яковенко Ю.Ю., Бахтин Л.В. (2010) Подземная миграция искусственных радионуклидов за пределы горного массива Дегелен. *Актуальные вопросы радиоэкологии Казахстана. Сборник трудов Института радиационной безопасности и экологии за 2007-2009 гг.* **2**, Павлодар: Дом печати, 103-156.
- Субботин С.Б., Дубасов Ю.В. (2013) Радиоактивное загрязнение водной среды горного массива Дегелен. *Радиохимия* **55**(6), 561-567.
- Ядерные испытания СССР. Семипалатинский полигон. Факты, свидетельства, воспоминания. Обеспечение общей и радиационной безопасности ядерных испытаний (1997) Под ред. Логачева В.А. Москва: ИГЕМ РАН, 314 с.
- Aarkrog A. (2003) Input of anthropogenic radionuclides into the World Ocean. *DEEP SEA RES PT II, Topical studies in oceanography* **50**(17-21), 2597-2606.
- Algazin A.I., Guryeva, V.A., Kiselev, V.I., Lazarev, A.F., Shoikhet, Ya.N., Demin, V.F., Gordeev, K.I., Loborev, V.M., Sudakov, V.V. (1995) Radiation Impact of Nuclear Weapon Tests at the Semipalatinsk Test Site on the population of the Altai Region. *Proceedings of the IAEA conference on Environmental Impact of Radioactive Releases*. Vienna, 3-12.
- Baalousha M., Kammer F.V.D., Motelica-Heino M., Baborowski M., Hofmeister C., Le Coustumer P. (2006) Size-based speciation of natural colloidal particles by flow field flow fractionation, inductively coupled plasma-mass spectroscopy, and transmission electron microscopy, X-ray energy dispersive spectroscopy: Colloids-trace element interaction. *Environ. Sci. Technol.* **40**(7), 2156-2162.
- Bouby M., Geckeis H., Geyer F.W. (2008) Application of asymmetric flow field-flow fractionation (AsFFFF) coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) to the quantitative characterization of natural colloids and synthetic nanoparticles. *Anal. Bioanal. Chem.* **392**(7-8), 1447-1457.
- Choppin G.R., Morgenstern A. (2001) Distribution and movement of environmental plutonium. *Radioact. Environ.* **1**, 91-105.
- Cuss C.W., Donner M.W., Grant-Weaver I., Noernberg T., Pelletier R., Sinnatamby R.N., Shotyk W. (2018) Measuring the distribution of trace elements amongst dissolved colloidal species as a fingerprint for the contribution of tributaries to large boreal rivers. *Sci. Total Environ.* **642**(6), 1242-1251.
- Dubasov Yu.V. (2002) Radionuclides migration from nuclear testing tunnels in Degelen mountain of the former Semipalatinsk Test Site. *Proceedings International Conference on Radioactivity in the Environment*. Monaco, 290-295.

- Environmental colloids and particles: behavior, separation and characterization (2007) ed. By K.J. Wilkinson, J.R. Lead. – John Wiley & Sons, 502 p.
- Gorbunova E., Subbotin S. (2012) Study of Radionuclide Transport by Underground Water at the Semipalatinsk Test Site. *The New Uranium Mining Boom* (ed. Merkel B., Schippek M.) Berlin, Heidelberg:Springer, 335-342.
- Iliina S.M., Lapitskiy S.A., Alekhin Y.V., Marc J.V., Pokrovsky O.S. (2016) Speciation, size fractionation and transport of trace elements in the continuum soil water–mire–humic lake–river–large oligotrophic lake of a Subarctic watershed. *Aquat. Geochem.* **22**, 65-95.
- Kalmykov S.N. Denecke M.A. (2011) *Actinide nanoparticle research*. ed. by Kalmykov S.N., Springer, 440 p.
- Kretzschmar R., Schafer T. (2005) Metal Retention and Transport on Colloidal Particles in the Environment. *Elements* 1(4), 205-210.
- Linnik V.G., Brown J.E., Dowdall M., Potapov V.N., Surkov V.V., Korobova E.M., Volosov A.G., Vakulovsky S.M., Tertyshnik E.G. (2005) Radioactive contamination of the Balchug (Upper Yenisey) floodplain, Russia in relation to sedimentation processes and geomorphology. *Sci. Total Environ.* **339**, 233-251.
- Novikov A.P. (2010) Migration and concentration of artificial radionuclides in environmental objects. *Geochem. Int.* **48**(13), 1263-1387.
- Turner N.B., Ryan J.N., Saiers J.E. (2006) Effect of desorption kinetics on colloid-facilitated transport of contaminants: Cesium, strontium, and illite colloids. *Water Res.* **42**(12), 1-17.
- Vinró L. Mitchell P.I., Omarova A., Burkitbayev M., Jiménez Nápoles H., Priest N.D. (2009) Americium, plutonium and uranium contamination and speciation in well waters, streams and atomic lakes in the Sarzhal region of the Semipalatinsk Nuclear Test Site, Kazakhstan. *J. Environ. Radioactiv.* 100(4), 308-314.