

УДК 550.424.6:556:504.454:504.454(574.42)

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В ВОДЕ РУЧЬЯ КАРАБУЛАК СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА

Торопов Андрей Сергеевич¹,
torop990@gmail.com

Рихванов Леонид Петрович¹,
rikhvanov@tpu.ru

Есильканов Гани Мухтарович¹,
al-g_007@mail.com

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования определяется способностью техногенных радионуклидов, содержащихся в значимых количествах в поверхностных водных объектах Семипалатинского испытательного полигона, перемещаться за пределы площадок ядерных испытаний. Насущность проблемы определяется слабой изученностью вопросов миграции и форм нахождения трансурановых радионуклидов в водных объектах, как на экспериментальном, так и на теоретическом уровне.

Цель работы: изучить пространственное распределение форм нахождения искусственных радионуклидов и отдельных элементов в воде ручья Карабулак Семипалатинского испытательного полигона.

Методы исследования. Распределение форм нахождения радионуклидов и отдельных элементов изучали методом последовательной каскадной фильтрации. pH воды определялся потенциометрически с использованием прибора Анион-4100. Компоненты общехимического состава и минерализация воды определялись в соответствии с ГОСТ 26449.1–85. Элементный состав проб изучали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в соответствии со стандартом РК ИСО 17294–2–2006 на приборе Elan-9000. Содержание искусственных радионуклидов определяли методами радиохимического выделения с приготовлением счетного образца для альфа-спектрометрии (²³⁹⁺²⁴⁰Pu)), а также гамма-спектрометрии с высокочувствительным полупроводниковым детектором на основе особо чистого германия (²⁴¹Am).

Результаты. Получены сведения о химическом составе воды основных притоков ручья Карабулак, факторах, влияющих на формирование его химического состава. Получены данные по содержанию радионуклидов и отдельных элементов, а также распределению форм их нахождения для воды ручья Карабулак. Установлены преобладающие формы нахождения техногенных радионуклидов от истоков ручья до места их слияния, а также их количественные изменения. Выявлено, что ¹³⁷Cs преимущественно мигрирует в растворенной форме, Sr и U – в форме взвешенного вещества, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu мигрирует во всех изученных формах, при этом их распределение индивидуально для каждой точки отбора. Отмечается снижение активности радионуклидов, мигрирующих в растворенной форме по руслу ручья Карабулак, в 10–100 раз в отрезке 15 км от источников загрязнения к месту слияния основных притоков с соответствующим увеличением доли взвешенных форм.

Ключевые слова:

Формы нахождения, природные воды, радиоактивные элементы, техногенные радионуклиды, взвешенные вещества, псевдоколлоиды

Введение

Развитие атомной энергетики и производство ядерного топлива ставят глобальный вопрос прогнозирования развития радиационной обстановки вблизи источников загрязнения окружающей среды на территории Республики Казахстан. В то же время радиационная обстановка вблизи Семипалатинского испытательного полигона (СИП) всегда будет объектом внимания мирового сообщества. Поведение радиоактивных элементов вблизи радиационно-опасных объектов, скорость и интенсивность их миграции и влияние на состояние окружающей среды и здоровье населения являются очень актуальной научной и практической проблемой. Техногенные радионуклиды могут содержаться в значимых количествах в поверхностных водных объектах СИП и представлять потенциальную опасность для экосистем и человека, перемещаясь за территорию площадок испытаний. В особенности стоит принимать во внимание продолжительность распада трансурановых элементов, пе-

риод полураспада которых достигает десятки тысяч лет, что обуславливает их длительное пребывание в биосфере. Актуальность работы определяет слабая изученность вопросов миграции и форм нахождения трансурановых радионуклидов в водных объектах как на экспериментальном (фрагментарные исследования на СИП), так и на теоретическом уровне, поскольку практически отсутствуют модели, основанные на проработке материала вплоть до молекулярного уровня.

В настоящее время проведено большое количество исследований, направленных на изучение поведения радионуклидов в наземных экосистемах. При этом установлено, что основными параметрами, влияющими на миграционный процесс, являются формы нахождения радионуклидов в воде и ландшафтно-геохимические условия природной среды [1–7]. В окружающей среде радионуклиды могут находиться как в легко-, так и в труднорастворимых формах [8], что определяется источниками их поступления и механизмами их мигра-

ционного поведения. Изначально было доступным для исследований лишь суммарное содержание нуклидов в воде либо их распределение между взвешенной и растворенной формами. Сейчас такая оценка считается недостаточной, поскольку биологическое воздействие металлов и радиоактивных элементов определяется их состоянием в воде, а это, как правило, комплексы с различными компонентами, в том числе и органические. Прежде считалось, что радионуклиды в легкорастворимых формах (чаще всего в ионной) обладают существенно большей подвижностью в окружающей среде, нежели в труднорастворимых, однако последние могут мигрировать в составе коллоидных частиц различной природы [2, 4, 8–20]. Так, было установлено, что ^{106}Ru и ^{239}Pu в составе коллоидных частиц обладали существенно большей подвижностью, чем было предсказано с позиций термодинамического моделирования [9, 18, 20]. Частицы с размерами, относящимися к коллоидным, в значительной степени определяют мобильность радиоактивных элементов в подземных и поверхностных системах, однако систематических исследований физико-химических форм радиоактивных элементов, в особенности трансурановых, в природных водах весьма немного. В работах [2, 20] подчеркивается, что описание особенностей транспорта плутония с подземными водами невозможно без учета вклада коллоидных частиц в процесс его миграции. Например, недооценка механизма «коллоидного транспорта» для плутония привела к ошибкам в расчетах скорости миграции данного радионуклида в подземных водах на Невадском полигоне [11, 19]. Несмотря на большое значение механизма коллоидного транспорта в миграции отдельных радионуклидов, на данный момент не существует единой модели миграционного поведения радионуклидов, учитывающей роль коллоидных частиц [2, 18].

Природные системы содержат значительные количества минералов и органических веществ, для которых характерны как окислительные, так и восстановительные свойства, теоретический расчет преобладающих окислительных форм актиноидов для реальных объектов затруднителен и также может привести к ошибочным результатам [2, 4, 18].

В 2000-е гг. проводились отдельные исследования содержания радионуклидов и форм их нахождения в водных объектах СИП в рамках различных проектов и программ [21, 22]. Авторами [21] был изучен радионуклидный состав и формы нахождения Pu и U в колодезной воде поселка Саржал, находящегося в близости границ СИП, колодцев зимовок «Северной» части СИП, ручья Узынбулак, реки Шаган и озер Телькем-1 и Телькем-2. Выделяли следующие формы нахождения: взвешенное вещество, окисленные формы U и Pu (степени окисления +5, +6, суммарно), восстановленные формы U и Pu (степени окисления +3, +4, суммарно) методом введения ограниченной концентрации железа и последовательного осаждения

восстановленных и окисленных форм. Также по данным авторов [21], в воде из воронки взрыва «Телькем-2» от 89 до 98 % Pu находилось в состоянии (+3, +4), оставшаяся часть, по их предположению, находилась в состоянии +6. Высокую долю восстановленных форм плутония они связывают с присутствием в воде большого количества растворенных органических веществ.

Настоящая работа посвящена результатом исследования форм нахождения ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{90}Sr и $^{239+240}\text{Pu}$ в природных водах СИП на примере ручья Карабулак.

Обобщенные данные о формах нахождения техногенных радионуклидов в воде могут в дальнейшем послужить основой при разработке практических рекомендаций по оценке радиологического состояния земель СИП и прогнозировании уровня содержания радиоактивных элементов в компонентах экосистем на СИП и близлежащих территориях, а следовательно, и миграцию по пищевым цепочкам в организм человека.

Объекты и методы исследования

Предмет исследования

Выбор объектов исследования для изучения форм нахождения радионуклидов в воде определялся на основе проведенных исследований и литературного материала по содержанию радионуклидов в водных объектах СИП [23–26]. Среди критериев выбора объекта исследования были: наличие источника радиационного загрязнения, географическое расположение, протяженность ручья, водосток за пределами испытательной площадки. Для реализации данных критериев был выбран ручей Карабулак, один из притоков которого формируется в зоне влияния штольни 504 испытательной площадки «Дегелен» и имеет водосток за ее пределами.

Пробы ручья Карабулак отбирались согласно схеме, представленной на рис. 1. Для изучения были выбраны точки (1–3) крайнего правого притока ручья, ниже по течению от штольни 504 с промежутком между точками приблизительно 1–1,5 км до границы площадки «Дегелен», 4 и 5 – двух других притоков на границе площадки «Дегелен», 6 – ниже места слияния притоков за пределами площадки. При отборе избегали места слабого водообмена, забор производили из середины русла ручья с глубины 10–15 см.

Пробоотбор и методы исследования

Объем проб воды для определения форм нахождения радионуклидов составлял 10 л.

Пробу воды отбирали в чистые полиэтиленовые емкости, избегая взмучивания донных осадков, попадания частиц растительности и посторонних примесей, затем фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» с диаметром пор 5–8 мкм *in situ* либо в течение 24 часов с момента отбора. Затем пробу делили пополам, одна часть пробы подкислялась концентрированной азотной кислотой

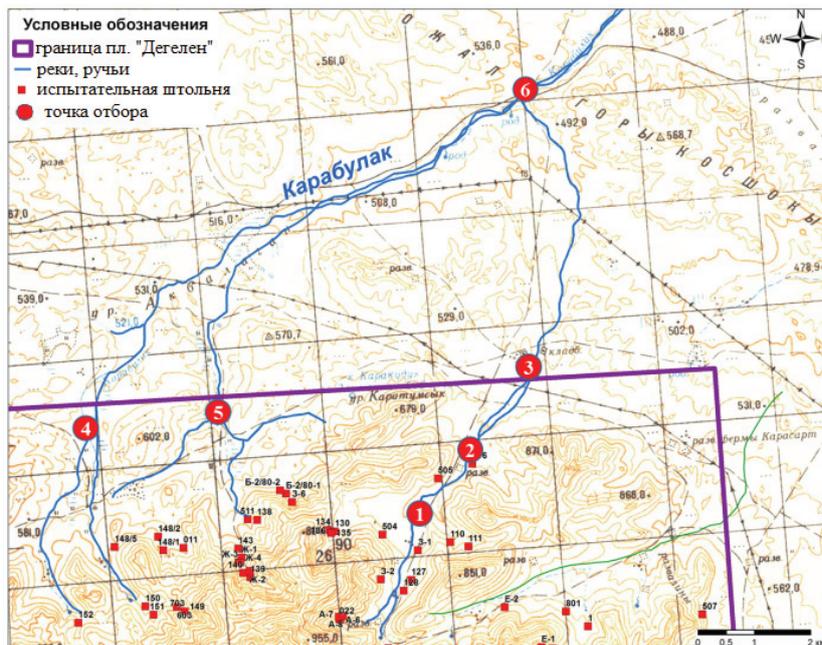


Рис. 1. Схема отбора проб воды ручья Карабулак

Fig. 1. Scheme of water sampling of Karabulak stream

до рН=2 и подвергалась стандартной процедуре химического концентрирования радионуклидов [27].

Другую часть фильтровали через мембранный фильтр из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с диаметром пор 0,2 мкм, после чего пермеат (раствор, прошедший через мембрану) подкисляли и проводили концентрирование аналогичным образом. Таким образом, подобная подготовка проб позволила условно выделить следующие формы нахождения: «взвешенные вещества», «псевдоколлоиды», «растворенные формы».

Необходимо иметь в виду определенную условность такого разделения, поскольку размер частиц различной природы в природных водах перекрывается и в отдельных фракциях могут присутствовать частицы различного происхождения. Так, к примеру, для диапазона 0,1–1 мкм характерны частицы взвешенного вещества, коллоиды гидроксидов Fe, агрегаты молекул органического вещества гуминовой природы, а также бактерии. Данный факт необходимо принимать во внимание при интерпретации экспериментальных данных.

Фильтры с осадками после гамма-спектрометрических измерений ^{241}Am и ^{137}Cs подвергали процедуре «мокрого озоления» с предварительным добавлением изотопной метки ^{242}Pu . После кислотного разложения в фильтрах определяли содержание $^{239+240}\text{Pu}$. Радиохимические и спектрометрические анализы проводились в соответствии со стандартными методиками [27, 28]. Определение ^{137}Cs и ^{241}Am проводили гамма-спектрометрическим методом на гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором из особо чистого Ge, производства ORTEC, удельную активность $^{239+240}\text{Pu}$ определяли

после предварительного радиохимического выделения с электроосаждением на металлическом диске методом альфа-спектрометрии с использованием спектрометрической установки Alpha Analyst, производства Canberra.

Пересчет активности радионуклидов в материале фильтров был на объем воды, из которого получен отфильтрованный материал.

При изучении форм нахождения радионуклидов р. Карабулак параллельно изучали элементный состав проб методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в соответствии со стандартом РК ИСО 17294–2–2006 на приборе Elan-9000. Макрокомпонентный состав воды и величину минерализации определяли с помощью методик, описанных в ГОСТ 26449.1–85. рН определялся потенциометрически с помощью иономера Анион-4100.

Результаты и их обсуждение

Данные по общехимическим параметрам воды ручья Карабулак представлены в табл. 1. Воды ручья Карабулак по кислотно-щелочным условиям относятся к нейтральным и слабощелочным водам с минерализацией от 235 до 2310 мг/л. Минимальное значение минерализации пришлось на воды крайнего левого притока, максимальное – на точку слияния притоков.

По химическому типу воды притоков исследуемого ручья относились к сульфатному кальциевому (тт. 1, 3), сульфатно-гидрокарбонатно-кальциевому (т. 4), а также гидрокарбонатно-сульфатному натриево-кальциевому типу (тт. 2, 5). В месте слияния притоков наблюдается сульфатный натриевый (т. 6) тип воды.

Таблица 1. Химический состав природных вод ручья Карабулак
Table 1. Chemical composition of natural waters of Karabulak stream

Точка отбора (т.) Sampling point (p.)	pH	Минерализация, мг/л TDS, mg/l	Единица измерения Unit of measurement	Содержание катионов Cations			Содержание анионов Anions		
				Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
1	7,62	460	мг/л (mg/l)	31	96	16	13	130	240
			мг-экв, % (mg-equ/l)	18	64	17	5	28	67
2	7,91	410	мг/л (mg/l)	42	84	10	6,9	190	170
			мг-экв, % (mg-equ/l)	27	61	12	3	45	52
3	7,14	505	мг/л (mg/l)	25	98	23	6	67	320
			мг-экв, % (mg-equ/l)	14	62	24	2	14	84
4	7,42	235	мг/л (mg/l)	17	54	7,8	5,5	140	79
			мг-экв, % (mg-equ/l)	19	66	16	4	56	40
5	7,74	610	мг/л (mg/l)	70	99	28	20	283	250
			мг-экв, % (mg-equ/l)	29	49	22	5	45	50,0
6	7,81	2310	мг/л (mg/l)	560	120	76	210	490	1100
			мг-экв, % (mg-equ/l)	66	17	17	16	22	62

Для понимания процессов, влияющих на химический состав природных вод исследуемого объекта, которые также могут оказать влияние на распределение форм нахождения радионуклидов, были построены диаграммы Гиббса [29] (рис. 2), отражающие механизмы формирования вод в зависимости от трех различных факторов: испарительного концентрирования, выветривания горных пород и разбавления воды атмосферными осадками.

Таким образом, на формирование химического состава притоков ручья (точки отбора 1–5) по соотношениям концентраций главных ионов воды преобладающее влияние оказывало выветривание горных пород и атмосферные осадки. Для воды ручья Карабулак в месте слияния притоков (т. 6) более характерен механизм испарительного концентрирования, что также подтверждается высокой минерализацией воды (табл. 1).

Данные по формам нахождения радиоактивных элементов, их стабильных изотопов либо элементов-аналогов в водах ручья Карабулак представлены в табл. 2.

Поскольку стабильные и радиоактивные изотопы одного элемента связаны между собой генетически, можно предполагать, что они будут находиться в изотопном равновесии и существовать в одной физико-химической форме при условии, что они поступили из одного источника, и наоборот. Так, например, при исследовании поступления плутония в акваторию Карского моря с водостоком реки Енисей было выявлено, что плутоний от глобальных выпадений находится преимущественно

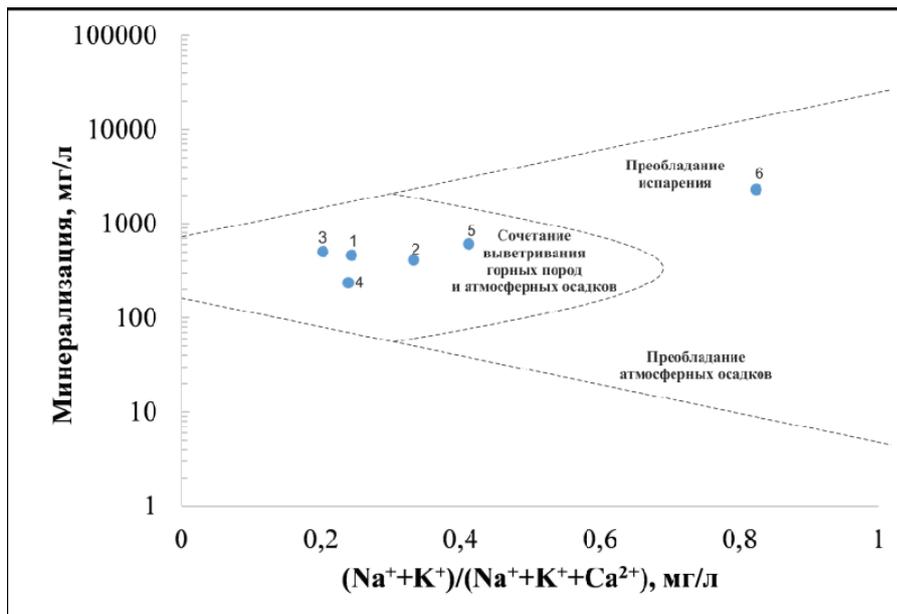
в виде взвешенного вещества, а от ядерных взрывов – в виде псевдоколлоидов низкомолекулярных органических соединений [5].

Таблица 2. Формы нахождения радионуклидов и отдельных элементов в воде ручья Карабулак

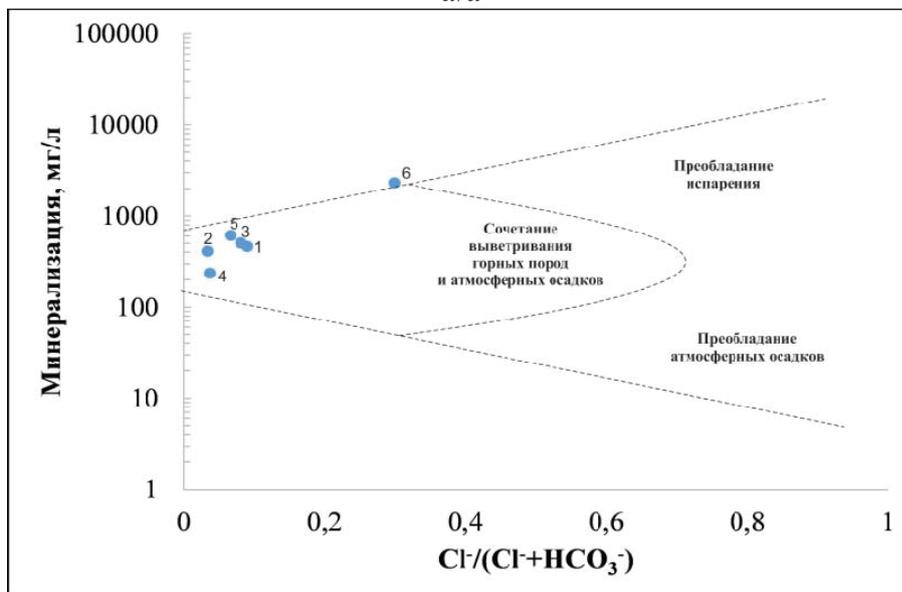
Table 2. Speciation of radionuclides and some elements in water of Karabulak stream

Точка отбора (т.) Sampling point	Компонент Component	Единица измерения Unit of measurement	Взвешенное вещество Suspended matter	Псевдоколлоиды Pseudocolloids	Растворенные формы Dissolved
1	¹³⁷ Cs	Бк/л (Bq/l)	0,97	<0,04	35
	C-стаб	мкг/л (μg/l)	0,74	0,08	6,9
	²⁴¹ Am	Бк/л (Bq/l)	0,7	<0,1	<0,02
	Sm	мкг/л (μg/l)	29	3,2	16
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	Бк/л (Bq/l)	0,8	0,03	1,9·10 ⁻²
2	U	мкг/л (μg/l)	380	90,4	340
	¹³⁷ Cs	Бк/л (Bq/l)	1,8	<0,6	62
	C-стаб	мкг/л (μg/l)	0,01	<0,03	0,53
	²⁴¹ Am	Бк/л (Bq/l)	<2,4	<0,1	<0,2
	Sm	мкг/л (μg/l)	14	<0,01	0,02
3	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	Бк/л (Bq/l)	0,34	<2·10 ⁻²	2,5·10 ⁻²
	U	мкг/л (μg/l)	42	4,2	5,1
	¹³⁷ Cs	Бк/л (Bq/l)	<0,9	<0,2	2,8
	C-стаб	мкг/л (μg/l)	0,09	<0,04	1,1
	²⁴¹ Am	Бк/л (Bq/l)	<0,2	<0,7	<0,05
4	Sm	мкг/л (μg/l)	2,8	<0,01	0,26
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	Бк/л (Bq/l)	6,5·10 ⁻²	<4·10 ⁻²	<5,8·10 ⁻³
	U	мкг/л (μg/l)	32	7,6	15
	¹³⁷ Cs	Бк/л (Bq/l)	<0,7	<0,3	<1,2
	C-стаб	мкг/л (μg/l)	0,14	<0,03	0,11
5	²⁴¹ Am	Бк/л (Bq/l)	<0,4	<0,5	<0,2
	Sm	мкг/л (μg/l)	1,5	<0,01	0,02
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	Бк/л (Bq/l)	3,4·10 ⁻²	<2,2·10 ⁻³	<3,6·10 ⁻³
	U	мкг/л (μg/l)	27	5,6	18
	¹³⁷ Cs	Бк/л (Bq/l)	<0,4	<0,08	0,3
6	C-стаб	мкг/л (μg/l)	0,36	0,05	3,4
	²⁴¹ Am	Бк/л (Bq/l)	0,4	<0,1	<0,3
	Sm	мкг/л (μg/l)	1,1	<0,01	<0,01
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	Бк/л (Bq/l)	2,1	3,4·10 ⁻²	8,4·10 ⁻³
	U	мкг/л (μg/l)	300	70	90
6	¹³⁷ Cs	Бк/л (Bq/l)	<0,9	<0,06	1,2
	C-стаб	мкг/л (μg/l)	0,09	<0,03	0,02
	²⁴¹ Am	Бк/л (Bq/l)	<1,8	<0,04	<0,05
	Sm	мкг/л (μg/l)	0,4	0,02	0,03
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	Бк/л (Bq/l)	2,2·10 ⁻²	<4·10 ⁻³	9,2·10 ⁻³
U	мкг/л (μg/l)	34	2,4	10	

Для Cs было установлено, что распределение форм нахождения, как радиоактивного изотопа, так и стабильного, было очень схожим. Содержание растворенного ¹³⁷Cs в пробах воды колебалось в пределах <1,2 до 62 Бк/л. Порядка 95 % данного радионуклида мигрирует в виде растворенных соединений. Для стабильного Cs доля растворенных форм преобладала (89–97 %), кроме точек 4 и 6, где данный элемент преобладал во взвешенных



a/a



b/b

Рис. 2. Диаграмма Гиббса для факторов, регулирующих химический состав воды ручья Карабулак: а) зависимость $(Na^+ + K^+) / (Na^+ + K^+ + Ca^{2+})$ от минерализации; б) зависимость $Cl^- / (Cl^- + HCO_3^-)$ от минерализации. Точками отмечены места отбора

Fig. 2. Gibbs diagram for the factors indicating hydrogeochemical processes in water of Karabulak stream: a) dependency of $(Na^+ + K^+) / (Na^+ + K^+ + Ca^{2+})$ on TDS; b) dependency of $Cl^- / (Cl^- + HCO_3^-)$ on TDS. Sampling points are marked with dots

формах. Данный факт может быть связан с особенностями пробоотбора, так как отсутствовала предфильтрация с использованием сетчатых фильтров и крупная фракция (>10 мкм) с грубыми взвесями не отсекалась.

Более высокие доли данного элемента, ассоциированные с взвешенным веществом, и отсутствие изотопного равновесия между стабильным и радиоактивным Cs в этом конкретном случае не может свидетельствовать о разном источнике поступления в ручьевые воды ввиду недостаточной ана-

литической точности использованных методов анализа.

Содержание ^{241}Am в большинстве проб было ниже предела обнаружения (табл. 2). Количественные значения данного радионуклида фиксировались в пробах взвешенной формы для тт. 1 и 5 на уровне 0,7 и 0,4 Бк/л соответственно.

Данные по пространственному распределению форм нахождения радионуклидов и отдельных элементов в воде ручья Карабулак и его основных притоков на исследуемом отрезке представлены на рис. 3.

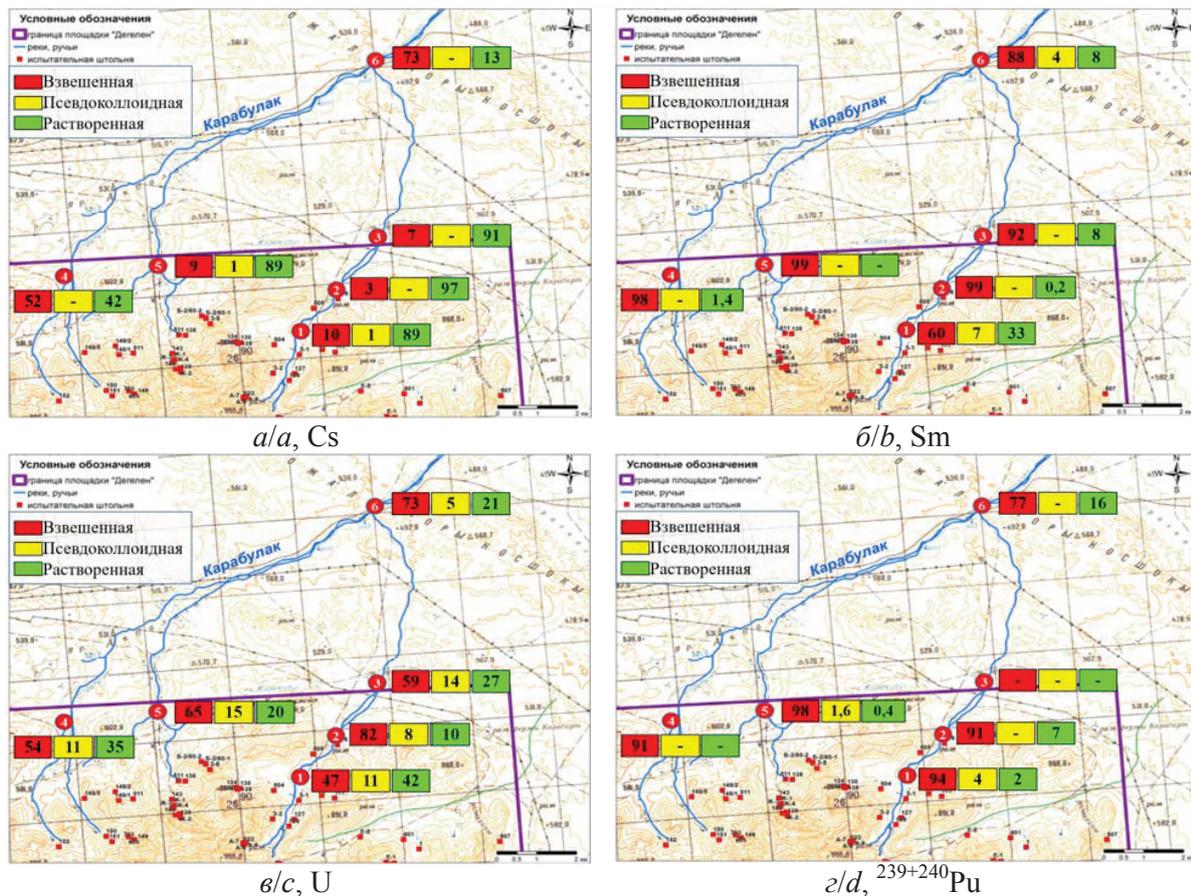


Рис. 3. Схемы пространственного распределения форм нахождения радионуклидов и отдельных элементов по руслу ручья Карабулак и его притоков

Fig. 3. Schemes of spatial distribution of speciations of radionuclides and some elements under stream way of Karabulak stream and its tributaries

Процентное соотношение форм нахождения рассчитывалось исходя из суммы всех концентраций либо удельных активностей во всех формах нахождения. В случае если данные были ниже уровня обнаружения, в сумму включалось половинное значение предела обнаружения, но процентная доля для этой формы нахождения не рассчитывалась.

По результатам исследований, Cs проявил себя как элемент, способный мигрировать в растворенной (13–97 %) и взвешенной (3–73 %) формах. Содержание данного элемента в псевдоколлоидной форме более чем в 1 % от суммы всех форм не фиксировалось (рис. 3, а). Точка смешения вод притоков ручья заметно отличалась по соотношению форм нахождения данного элемента с преобладанием взвешенного Cs, однако радиоактивный изотоп цезия фиксировался только в растворенной форме.

При изучении распределения форм нахождения Sm (рис. 3, б), который по химическим свойствам близок к ²⁴¹Am, установлено, что преобладающей формой миграции Sm в водах ручья Карабулак является взвешенная форма (от 60 до

>99 %), до 7 % этого элемента мигрирует в форме псевдоколлоидов, остальная часть – в виде растворенных форм.

При этом данный элемент в количественных значениях в псевдоколлоидной форме зафиксирован в тт. 1 и 6 (ниже по течению крайнего правого притока ручья и в зоне смешения притоков соответственно). Эти данные следует принимать во внимание при оценке миграции ²⁴¹Am в природных водах бывшего СИП, так как известно, что данный радионуклид обладает более высокой подвижностью и миграционной способностью, чем Pu [4, 9, 18].

Особое внимание в данном исследовании было отведено U, так как ручей относится к зоне урановой аномалии по содержанию данного элемента в донных отложениях [30]. U в количественных значениях присутствует во всех изученных формах нахождения. Так, доля данного элемента, связанного с взвешенным веществом (рис. 3, в), колеблется от 47 до 82 %, мигрирующего в виде псевдоколлоидов – от 5 до 15 %, в растворенной форме – от 10 до 42 %.

Данные по формам нахождения в воде ручья Карабулак ²³⁹⁺²⁴⁰Pu представлены на рис. 3, г. Ра-

дионуклид $^{239+240}\text{Pu}$ в изученном объекте находился преимущественно во взвешенном веществе (77–98 % от суммарного содержания), однако низкие активности плутония, в отдельных формах нахождения, лежащие вплотную к пределу обнаружения либо ниже его, могли привести к недооценке его миграции в псевдоколлоидной форме.

Формы нахождения по доле связанного с ними U образуют следующий убывающий ряд:

Взвешенные вещества > *растворенная форма* > *псевдоколлоидная форма*.

По данным других исследователей [31–36], важную роль в миграции трансурановых радионуклидов и редкоземельных элементов играет содержание в природных водах органических веществ, которые в данной работе не изучались. Требуются дальнейшие детальные исследования по выявлению факторов, определяющих формы нахождения искусственных радионуклидов в водных объектах СИП.

Заключение

При оценке распределения форм нахождения ^{137}Cs в воде ручья Карабулак выявлено, что большая часть данного радионуклида мигрирует в виде растворенных соединений. Содержание растворенного ^{137}Cs в пробах воды колебалось в пределах <1,2 до 62 Бк/л. Содержание ^{241}Am в большинстве проб ручья Карабулак было ниже предела обнаружения. Преобладающей формой нахождения Sm в водах ручья Карабулак была взвешенная форма (в среднем более 90 % от суммы всех форм). В псевдоколлоидной форме данный элемент зафиксирован в тт. 1 и 6, в этих же точках отмечались и более высокие доли самария в растворенной форме. $^{239+240}\text{Pu}$ более чем на три четверти от суммы

всех форм нахождения присутствовал во взвешенном веществе. Более половины U в воде ручья Карабулак находилось во взвешенной форме, остальная часть приходилась на растворенные формы, и незначительная часть также присутствовала в форме псевдоколлоидов.

При изучении пространственного изменения форм нахождения радионуклидов и отдельных элементов на исследуемом участке отмечается, что для ^{137}Cs наблюдается снижение в десятки раз растворенной формы, как в абсолютном, так и в относительном выражении. Для U, $^{239+240}\text{Pu}$ и Sm как аналога ^{241}Am в месте слияния притоков ручья Карабулак фиксируется псевдоколлоидная форма нахождения, либо увеличение доли растворенной, при этом сохраняется преобладание взвешенной формы. В целом общей тенденцией было снижение активности радионуклидов, а также их стабильных изотопов и элементов-аналогов вниз по руслу реки, при некотором постоянстве содержания форм нахождения, обозначенных как «псевдоколлоидная» и «растворенная», являющаяся суммой коллоидных и истинно-растворенных форм.

Таким образом, полученные результаты позволяют судить о миграционной способности и распределении форм нахождения техногенных радионуклидов в наиболее загрязненных водных объектах СИП и оценить возможность распространения исследованных радиоактивных элементов за пределы испытательных площадок.

Исследование выполнено в рамках программно-целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан (номер проекта 0122/ПЦФ-14).

Авторы благодарят коллектив Филиала «Институт радиационной безопасности и экологии» НЯЦ РК за организацию полевых работ и проведение лабораторных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем // Аналитический обзор – ИВЭП СО РАН. – Новосибирск, 2001. – 58 с.
2. Калмыков С.Н. Роль коллоидных частиц в миграции актинидов с подземными водами: автореф. дис.... д-ра наук. – М., 2008. – 49 с.
3. Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments: Technical reports series, № 472. – Vienna: IAEA, 2010. – 76 p.
4. Salbu B. Speciation of Radionuclides in the Environment // Encyclopedia of Analytical Chemistry / ed. by R.A. Meyers. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. – P. 12993–13016.
5. Transport of low $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio plutonium-species in the Ob and Yenisey Rivers to the Kara Sea / O.C. Lind, D.H. Oughton, B. Salbu, L. Skipperud, M.A. Sickel, J.E. Brown, L.K. Fifield, S.G. Tims // Earth Planet. Sci. Lett. – 2006. – V. 251. – № 1–2. – P. 33–43.
6. Поведение плутония в окружающей среде / А.Ю. Романчук, С.Н. Калмыков, А.В. Kersting, M. Zavarin // Успехи химии. – 2016. – Т. 85. – № 9. – С. 995–1010.
7. Speciation of selected trace elements in three Ethiopian Rift Valley Lakes (Koka, Ziway, and Awassa) and their major inflows / A.E. Masresha et al. // Sci. Total Environ. – 2011. – V. 409 (19). – P. 3955–3970.
8. Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны (на примере Северной Карелии и Владимирской Мещеры): дис. ... канд. наук. – М., 2011. – 186 с.
9. Новиков А.П., Калмыков С.Н., Ткачев В.В. Формы существования и миграция актиноидов в окружающей среде // Рос. Хим. Ж. – 2005. – Т. XLIX. – № 2. – С. 119–126.
10. Buck E.C., Bates J.K. Microanalysis of colloids and suspended particles from nuclear waste glass alteration // Applied Geochemistry. – 1999. – V. 14 (5). – P. 635–653.
11. Buddemeier R.W., Hunt J.R. Transport of colloidal contaminants in groundwater: Radionuclide migration at the Nevada test site // Appl. Geochemistry. – 1988. – V. 3. – P. 535–548.
12. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters / S.M. Ilina, F. Poitrasson, S.A. Lapitskiy, Yu.V. Alekhin, J. Viers, O.S. Pokrovsky // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2013. – V. 101. – P. 96–111.
13. Ryan J.N., Elimelech M. Colloid mobilization and transport in groundwater // Coll. Surf. – 1996. – V. 107. – P. 1–56.
14. Smith P.A., Degueldre C. Colloid-facilitated transport of radionuclides through fractured media // J. of Contaminant Hydrology. – 1993. – V. 13. – P. 143–166.

15. Colloid transport of radionuclides: Yucca Mountain performance assessment / K.A. Traexler, S. Utsunomiya, A.B. Kersting, R.C. Ewing // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – Cambridge, 2004. – V. 807. – P. 653–658.
16. Colloid-associated plutonium transport in the vadose zone sediments at Lop Nor / J. Xie et al. // *J. Environ. Radioact.* – 2013. – V. 116. – P. 76–83.
17. Руденко Л.И., Скляр В.Я., Хан В.Е. Изучение фазового распределения и форм нахождения радионуклидов в воде из внутренних помещений объекта «Укрытие» и в грунтовых водах промплощадки методом ультрафильтрации // *Доп. НАН України.* – 1998. – № 6. – С. 153–157.
18. Novikov A.P. Migration and concentration of artificial radionuclides in environmental objects // *Geochemistry Int.* – 2010. – V. 48 (13). – P. 1263–1387.
19. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site / A.B. Kersting et al. // *Nature.* – 1999. – V. 397 (6714). – P. 56–59.
20. Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia / A.P. Novikov et al. // *Science.* – 2006. – V. 314. – P. 638–641.
21. Americium, plutonium and uranium contamination and speciation in well waters, streams and atomic lakes in the Sarzhai region of the Semipalatinsk Nuclear Test Site, Kazakhstan / L. Vintro et al. // *J. Environ. Radioact.* – 2009. – V. 100. – № 4. – P. 308–314.
22. Priest N. Investigation of Radiological Situation in the Sarzhai Region of the Semipalatinsk Nuclear Test Site. NATO SEMIRAD Project Final Report. – Contract SfP-976046 (99). – 2003. – 103 p.
23. Aktayev M.R., Lukashenko S.N., Aidarkhanov A.O. Character of radioactive contamination with artificial radionuclides of the Shagan river and «Atomic» lake // *Modern Problems of Genetics, Radiobiology, and Evolution: abstracts of fourth International Conference.* – St. Petersburg, 2015. – P. 272.
24. Изучение современного состояния и последствий деятельности объектов атомной энергетики Семипалатинского полигона на окружающую среду: отчет о НИР за 2009–2011 гг. (заключит.) / рук. С.Н. Лукашенко. № ГР 0109РК01414. – 216 с.
25. Mechanisms for surface contamination of soils and bottom sediments in the Shagan River zone within former Semipalatinsk Nuclear Test Site / A.O. Aidarkhanov et al. // *J. of Environ. Radioact.* – 2013. – V. 124. – P. 163–170.
26. Aidarkhanova A.K. Lukashenko S.N. Investigation of character of distribution of radioactive contamination in the «water-sediments» system of Semipalatinsk Test Site and adjacent territories // *ENVI-RA-2015 International Conference proceedings.* – Greece, 2015. – P. 295.
27. Методика определения содержания искусственных радионуклидов $^{239,240}\text{Pu}$, ^{90}Sr и ^{137}Cs в природных водах методом концентрирования. Рег. № 0307/3. – Алматы: Институт ядерной физики НЯЦ РК, 2001. – 18 с.
28. Методика определения изотопов плутония – (239+240), стронция-90 и америция-241 в объектах окружающей среды (почвы, растения, природные воды). № 06–7–98. – Алматы: Алматинское ГП «ЦСМС», 1998. – 20 с.
29. Gibbs R.J. Mechanism controlling world water chemistry // *Science.* – 1970. – V. 170. – P. 1088–1090.
30. Изучение радиационной обстановки на территории Республики Казахстан // Отчет за 2004–2008 гг. В 16 книгах / под ред. П.Г. Каюкова. – Алматы, 2008.
31. Size fractionation and optical properties of dissolved organic matter in the continuum soil solution–bog–river and terminal lake of a boreal watershed / S.M. Ilna, O.Yu. Drozdova, S.A. Lapitskiy, Yu.V. Alekhin, V.V. Demin, Yu.A. Zavgorodnyaya, L.S. Shirokova, J. Viers, O.S. Pokrovsky // *Organic geochemistry.* – 2014. – V. 66. – P. 14–24.
32. Singer P.S. Influence of dissolved organics on the distribution, transport and fate of heavy metals in aquatic systems // *165th NAT. Amer. Chem. Soc. Meet.* – Philadelphia, 1997. – P. 155–182.
33. Impact of dissolved organic carbon on the determination of trace concentration of Pu-239+240 in the groundwater / R.K. Singhal, U. Narayanan, J. Preetha, R. Karpe, S. Sughandhi, A.A. Kumar, G. Hegde // *Desalination.* – 2008. – V. 232. – P. 198–205.
34. Iodine and plutonium association with natural organic matter: A review of recent advances / P.H. Santschi, C. Xu, S. Zhang, K.A. Schwehr, R. Grandbois, D.I. Kaplan, C.M. Yeager // *Applied Geochemistry.* – 2017. – V. 85. – P. B. – P. 121–127.
35. Interaction of rare earth elements and components of the Horonobe deep groundwater / A. Kirishima, A. Kuno, H. Amamiya, T. Kubota, Sh. Kimuro, Yu. Amano, K Miyakawa, T. Iwatsuki, T. Mizuno, T. Sasaki, N. Sato // *Chemosphere.* – 2017. – V. 168. – P. 796–806.
36. Binding of Th, Pa, Pb, Po and Be radionuclides to marine colloidal macromolecular organic matter / Ch.-Y. Chuang, P.H. Santschi, L.-S. Wen, L. Guo, Ch. Xu, I. Zhang, Yu. Jiang, Y-F., Ho K.A. Schwehr, A. Quigg, Ch.-Ch. Hung, M. Ayrarov, D. Schumann // *Marine Chemistry.* – 2015. – V. 173. – P. 320–329.

Поступила 05.09.2017 г.

Информация об авторах

Торопов А.С., аспирант кафедры геоэкологии и геохимии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Рихванов Л.П., доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геоэкологии и геохимии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Есильканов Г.М., аспирант кафедры геоэкологии и геохимии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 550.424.6:556:504.454:504.454(574.42)

SPATIAL DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDE SPECIATION IN KARABULAK STREAM OF THE SEMIPALATINSK TEST SITE

Andrey S. Toropov¹,

torop990@gmail.com

Leonid P. Rikhvanov¹,

rikhvanov@tpu.ru

Gani M. Yessilkanov¹,

al-g_007@mail.com

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the issue is defined by insufficient study of migration and speciation of transuranic radionuclides in water bodies, both on a theoretic level and full-scale experiments. Problem statement of this research is determined by the aptitude of technogenic radionuclides contained in significant quantities in surface water bodies of Semipalatinsk Test Site to move beyond the nuclear test sites.

The aim of the work is to study spatial distribution of artificial radionuclides and defined elements speciations in the water of the Karabulak stream.

Methods. Distribution of speciations of radionuclides and some elements was studied using sequential cascade filtration. Water pH was determined by potentiometry using Anion-4100. The components of natural water chemical composition and total dissolved solids were determined in accordance with All Union State Standard 26449.1–85. Elemental analysis was performed by ICP-MS under Republic of Kazakhstan ISO standard 17294–2–2006 using Elan-9000 analytical instrument. Artificial radionuclides content was determined by arranging radiochemical separation with preparation of a counting sample for alpha spectrometry (²³⁹⁺²⁴⁰Pu) as well as gamma-spectrometry with highly sensitive semiconductor high purity germanium detector (²⁴¹Am).

Results. The authors have obtained the data of water chemical composition from the main tributaries of water stream Karabulak as well as the factors affecting the formation of its chemical composition. The paper introduces the data on content of radionuclides and certain elements, their speciations distribution in water of Karabulak stream. The prevailing speciation forms of technogenic radionuclides in water from the source to the confluence point as well as their quantitative changes were determined. It was defined that ¹³⁷Cs migrates in dissolved form, Sm and U – in the form of suspended matter, but ²³⁹⁺²⁴⁰Pu is able to migrate in every studied speciations, and their ratio is unique for every sampling point. The activity of radionuclides, existing in dissolved form along the course of Karabulak stream, decreases in 10–100 times in the 15 km segment from the sources of contamination to the confluence of the main tributaries with concurrent increase in proportion of suspended matters.

Key words:

Speciation, natural waters, radioactive elements, technogenic radionuclides, suspended matters, pseudocolloids.

This research was partly funded within the program-target financing of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (project no. 0122/PTF-14).

The authors would like highly appreciate the team of the Branch of «Institute of Radiative Safety and Ecology» of NNC RK for arranging fieldwork and laboratory investigations.

REFERENCES

- Papina T.S. *Transport i osobennosti raspredeleniya tyazhelykh metallov v ryadu: voda –vzveshennoye veshchestvo – donnye otlozheniya rechnykh ekosistem* [Transport and features of the distribution of heavy metals in the series: water – suspended matter – bottom sediments of river ecosystems]. Analytical review. Novosibirsk, 2001. 58 p.
- Kalmykov S.N. *Rol kolloidnykh chastits v migratsii aktinidov s podzemnymi vodami*. Avtoreferat Diss. Dokt. nauk [The role of colloidal particles in migration of actinides with groundwater. Dr. Diss. Abstract]. Moscow, 2008. 49 p.
- Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments: Technical reports series, № 472*. Vienna, IAEA, 2010. 76 p.
- Salbu B. Speciation of Radionuclides in the Environment. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Ed. by R.A. Meyers. Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 2000. pp. 12993–13016.
- Lind O.C., Oughton D.H., Salbu B., Skipperud L., Sickel M.A., Brown J.E., Fifield L.K., Tims S.G. Transport of low ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu atom ratio plutonium-species in the Ob and Yenisey Rivers to the Kara Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, vol. 251, no. 1–2, pp. 33–43.
- Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N., Kersting A.B., Zavarin M. Behavior of plutonium in the environment. *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, no. 9, pp. 995–1010. In Rus.
- Masresha A.E. Speciation of selected trace elements in three Ethiopian Rift Valley Lakes (Koka, Ziway, and Awassa) and their major inflows. *Sci. Total Environ.*, 2011, vol. 409 (19), pp. 3955–3970.
- Ilna S.M. *Rol organometallicheskih kompleksov i kolloidov v rechnom stoke borealnoy klimaticheskoy zony (na primere Severnoy Karelii i Vladimirskoy Meshchery)*. Diss. Kand. nauk [The role of organometallic complexes and colloids in the river runoff of the boreal climatic zone (on the example of North Karelia and Vladimir Meshchera). Cand. Diss.] Moscow, 2011. 186 p.
- Novikov A.P., Kalmykov S.N., Tkachev V.V. Formy sushchestvaniya i migratsii aktinoidov v okruzhayushchey srede [Speciations and migration forms of actinides in the environment]. *Ros. Khim. Zhurn.*, 2005, vol. XLIX, no. 2, pp. 119–126.

10. Buck E.C., Bates J.K., Microanalysis of colloids and suspended particles from nuclear waste glass alteration. *Applied Geochemistry*, 1999, vol. 14 (5), pp. 635–653.
11. Buddemeier R.W., Hunt J.R. Transport of colloidal contaminants in groundwater: Radionuclide migration at the Nevada test site. *Appl. Geochemistry*, 1988, vol. 3, pp. 535–548.
12. Ilina S.M., Poitrasson F., Lapitskiy S.A., Alekhin Yu.V., Viers J., Pokrovsky O.S. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, vol. 101, pp. 96–111.
13. Ryan J.N., Elimelech M. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Coll. Surf.*, 1996, vol. 107, pp. 1–56.
14. Smith P.A., Degueudre C. Colloid-facilitated transport of radionuclides through fractured media. *J. of Contaminant Hydrology*, 1993, vol. 13, pp. 143–166.
15. Traexler K.A., Utsunomiya S., Kersting A.B., Ewing R.C. Colloid transport of radionuclides: Yucca Mountain performance assessment. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Cambridge, 2004. Vol. 807, pp. 653–658.
16. Xie J., Lu J., Zhou X., Lin J., Li M., Xu Q., Du L., Liu Yu., Zhou G. Colloid-associated plutonium transport in the vadose zone sediments at Lop Nor. *J. Environ. Radioact.*, 2013, vol. 116, pp. 76–83.
17. Rudenko L.I., Sklyar V. Ya., Khan V. Ye. Izucheniye fazovogo raspredeleniya i form nakhozhdeniya radionuklidov v vode iz vnutrennikh pomescheniy obekta «Ukrytie» i v gruntovykh vodakh prompshchadki metodom ultrafiltratsii [Study of phase distribution and speciations of radionuclides in water from the interior of the «Ukrytie» and the industrial site in groundwater by ultrafiltration]. *Rep. NAS of Ukraine*, 1998, no. 6, pp. 153–157.
18. Novikov A.P. Migration and concentration of artificial radionuclides in environmental objects. *Geochemistry Int.*, 2010, vol. 48 (13), pp. 1263–1387.
19. Kersting A.B. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. *Nature*, 1999, vol. 397 (6714), pp. 56–59.
20. Novikov A.P. Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia. *Science*, 2006, vol. 314, pp. 638–641.
21. Vintró L. Americium, plutonium and uranium contamination and speciation in well waters, streams and atomic lakes in the Sarzhai region of the Semipalatinsk Nuclear Test Site, Kazakhstan. *J. Environ. Radioact.*, 2009, vol. 100, no. 4, pp. 308–314.
22. Priest N. Investigation of Radiological Situation in the Sarzhai Region of the Semipalatinsk Nuclear Test Site. *NATO SEMIRAD Project Final Report*, Contract SfP-976046(99). February 2003. 103 p.
23. Aktayev M.R., Lukashenko S.N., Aidarkhanov A.O. Character of radioactive contamination with artificial radionuclides of the Shagan river and «Atomic» lake. *Modern Problems of Genetics, Radiobiology, and Evolution. Abstracts of fourth International Conference*. St. Petersburg, 2015, pp. 272
24. *Izucheniye sovremennogo sostoyaniya i posledstviy deyatelnosti obektov atomnoy energetiki Semipalatinskogo poligona na okruzhayushchuyu sredu. Otchet o NIR za 2009–2011* [Study of the current state and consequences of the activities of nuclear power facilities of the Semipalatinsk test site on the environment]. Final report on R&D 2009–2011. Ed. by S.N. Lukashenko. No. NR 0109PK01414. 216 p.
25. Aidarkhanov A.O., Lukashenko S.N., Lyakhova O.N., Subbotin S.B., Yakovenko Y.Y., Genova S.V., Aidarkhanova A.K. Mechanisms for surface contamination of soils and bottom sediments in the Shagan River zone within former Semipalatinsk Nuclear Test Site. *J. of Environ. Radioact.*, 2013, vol. 124, pp. 163–170.
26. Aidarkhanova A.K., Lukashenko S.N. Investigation of character of distribution of radioactive contamination in the «water-sediments» system of Semipalatinsk Test Site and adjacent territories. *ENVIRA-2015 International Conference proceedings*. Greece, 2015. pp. 295.
27. *Metodika opredeleniya sodержaniya iskusstvennykh radionuklidov ^{239,240}Pu, ⁹⁰Sr i ¹³⁷Cs v prirodnykh vodakh metodom kontsentrirvaniya* [Standard technique for determining the content of artificial radionuclides ^{239,240}Pu, ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs in natural waters by concentrating]. No. 0307/3. Almaty, Inst. Nucl. Phys. Publ., 2001. 18 p.
28. *Metodika opredeleniya izotopov plutoniya – (239+240), strontsiya-90 i ameritsiya-241 v obektakh okruzhayushchey sredy (pochvy, rasteniya, prirodnye vody)* [Standard technique for determining plutonium-(239+240), strontium-90 and americium-241 isotopes in environmental objects (soils, plants, natural waters)]. No. 06–7-98. Almaty, Almatinskoye GP TSSMS Publ., 1998. 20 p.
29. Gibbs R.J. Mechanism controlling world water chemistry. *Science*, 1970, vol. 170, pp. 1088–1090.
30. *Izucheniye radiatsionnoy obstanovki na territorii Respubliki Kazakhstan. Otchet za 2004–2008* [Study of the radiation situation in the territory of the Republic of Kazakhstan. Report for 2004–2008. In 16 books. Ed. by P.G. Kayukov. Almaty, 2008.
31. Ilina S.M., Drozdova O.Yu., Lapitskiy S.A., Alekhin Yu.V., Demin V.V., Zavgorodnyaya Yu.A., Shirokova L.S., Viers J., Pokrovsky O.S. Size fractionation and optical properties of dissolved organic matter in the continuum soil solution-bog-river and terminal lake of a boreal watershed. *Organic geochemistry*, 2014, vol. 66, pp. 14–24.
32. Singer P.S. Influence of dissolved organics on the distribution, transport and fate of heavy metals in aquatic systems. *165th NAT. Amer. Chem. Soc. Meet.* Philadelphia, 1997. pp. 155–182.
33. Singhal R.K., Narayanan U., Preetha J., Karpe R., Sughandhi S., Kumar A., Hegde G. Impact of dissolved organic carbon on the determination of trace concentration of Pu-239+240 in the groundwater. *Desalination*, 2008, vol. 232, pp. 198–205.
34. Santschi P.H., Xu C., Zhang S., Schwehr K.A., Grandbois R., Kaplan D.I., Yeager C.M. Iodine and plutonium association with natural organic matter: a review of recent advances. *Applied Geochemistry*, 2017, vol. 85, P. B, pp. 121–127.
35. Kirishima A., Kuno A., Amamiya H., Kubota T., Kimuro Sh., Amano Yu., Miyakawa K., Iwatsuki T., Mizuno T., Sasaki T., Sato N. Interaction of rare earth elements and components of the Horonobe deep groundwater. *Chemosphere*, 2017, vol. 168, pp. 796–806.
36. Chuang Ch.-Y., Santschi P.H., Wen L.-S., Guo L., Xu Ch., Zhang I., Jiang Yu., Ho Y.-F., Schwehr K.A., Quigg A., Hung Ch.-Ch., Ayranov M., Schumann D. Binding of Th, Pa, Pb, Po and Be radionuclides to marine colloidal macromolecular organic matter. *Marine Chemistry*, 2015, vol. 173, pp. 320–329.

Received: 5 September 2017.

Information about the authors

Andrey S. Toropov, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Leonid P. Rikhvanov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Gani M. Yessilkanov, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.