

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Торопов Андрей Сергеевич

**ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В
ПРИРОДНЫХ ВОДАХ СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО
ПОЛИГОНА**

Специальность 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных
ископаемых

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук,
профессор Рихванов Л.П.

Томск – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ.....	12
1.1 Общие понятия о формах нахождения радионуклидов в природных водах	16
1.2 Обзор факторов, влияющих на формы нахождения элементов в природных водах ...	22
1.3 Коллоидный транспорт радионуклидов в природных водах.....	26
1.4 Исследования форм нахождения радионуклидов на Семипалатинском испытательном полигоне	30
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	32
2.1 Метод каскадной фильтрации для определения форм нахождения радионуклидов в воде	32
2.2 Изучение форм нахождения техногенных радионуклидов в воде в условиях лабораторных экспериментов.....	35
2.3 Определение форм нахождения радионуклидов в природных водах.....	39
2.4 Аналитические исследования и статистическая обработка.....	43
2.5 Исследование характеристик взвешенных и коллоидных частиц в воде.....	45
3. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ В УСЛОВИЯХ МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	50
3.1 Формы нахождения техногенных радионуклидов и микроэлементов в модельных растворах	51
3.2 Влияние физико-химических параметров на распределение форм нахождения радионуклидов	59
4. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА.....	72
4.1 Формы нахождения техногенных радионуклидов в водных объектах Семипалатинского испытательного полигона	77
4.2 Исследование коллоидной формы нахождения в природных водах Семипалатинского испытательного полигона	87
4.3 Изменение форм нахождения элементов в воде по мере удаления от источника поступления на примере ручья Карабулак горного массива Дегелен.....	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	108
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	111

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Корректная оценка радиоэкологического статуса загрязненных территорий, прогнозирование сценария развития ситуации, а также разработка программ реабилитации возможны только с учетом знания закономерностей распределения и скорости транспорта радиоактивных элементов в экосистемах. Именно формы нахождения определяют геохимическую подвижность элементов, в том числе радионуклидов, скорость их транспорта, биологическую опасность и потенциальное воздействие на человека (Папина, 2001; Папина и др., 2017; Калмыков, 2008; Романчук и др., 2016; Novikov, 2010, и др.). Известно, что скорость транспорта отдельных форм нахождения может достигать значений, сопоставимых со скоростью движения природных вод (Поляков, Егоров, 2003; Kretzschmar, Schäfer, 2005; Александрова, 2016; Мальковский, Юдинцев, 2016; Мироненко, Румынин, 1999 и др.). Физико-химические механизмы транспорта техногенных радионуклидов с водой исследованы недостаточно, что связано как с методическими трудностями, так и с объективной сложностью определения форм нахождения радионуклидов в водных системах из-за их ультранизких количеств (Ure, Davidson, 2002; Speciation of..., 1986; Radioactive particles..., 2011).

В результате ядерных испытаний на Семипалатинском испытательном полигоне (СИП) в окружающую среду выброшены радионуклиды с суммарной мощностью взрывов порядка 17 мегатонн (Algazin et al., 1995). Радионуклидное загрязнение водных объектов СИП (суммарное) рассматривалось в ряде работ (Ахметов и др., 2000; Паницкий, 2010; Субботин и др., 2010; Aidarkhanov et al., 2013; Лукашенко, 2016; Проведение комплекса..., 2016 и др.), проводились эксперименты по формам нахождения радионуклидов в отдельных водных объектах, либо высказаны предположения о преобладающих формах миграции, отраженные в публикациях (Кадыржанов и др., 2000; Субботин, Дубасов, 2013; Радиоэкологические обследования..., 2008; Dubasov, 2002; Priest et al., 2003; Vintro et al., 2009; и др.), однако комплексного исследования данной проблемы не проводилось.

На необходимость изучения форм нахождения радионуклидов, включая коллоиды, указывают работы (Buddemeier and Hunt, 1988; McCarthy and Zachara, 1989; Vilks et al., 1991; Kersting et al., 1999; Weisbrod, 2002 и др.), ставшие уже классическими. Для изучения форм нахождения радионуклидов и других загрязнителей в воде различные методы фракционирования получили наиболее широкое распространение. Среди них можно отметить работы по каскадному фракционированию (ультрафильтрации) с использованием набора мембран, включая ультрафильтрацию (Александрова, 2016; Ильина, 2011; Pina et al., 2016; Novilkov et al. 2006; 2009; Singhal, 2008; Hou, 2009, и др.), по поточному и тангенциальному

фракционированию, позволяющие осуществлять мультidetекторное сопряжение, либо использовать большой объем пробы (Lydersen et al., 1987; Jensen, 1999; Dai et al., 2001, 2005; Lind et al., 2006; Salbu, 2006; Salbu et al., 2018; Bouby et al., 2008; 2012; Baalousha et al., 2006; 2011; Wen et al., 1996; Yan et al., 2016 и др.), а также комбинации методов (Bolea et al., 2006; Geckeis et al., 2004 и др.). Детальное исследование форм нахождения широкого спектра элементов (типоморфных элементов-макрокомпонентов, химических аналогов, изотопов) наряду с радионуклидами, является информативным для понимания механизмов, определяющих транспорт вещества в водной среде, позволяет раскрыть ключевые факторы поведения радиоактивных элементов для разработки моделей миграции и долгосрочных прогнозов их состояния в системе.

С момента введения термина «формы нахождения элементов» в природных объектах, в том числе и в воде, В.И. Вернадским в 1921 г. (Вернадский, 1933а; 1933б), понятие существенно эволюционировало. Классификации форм нахождения элементов в природных объектах в геологической литературе в различных вариантах предлагались Н.И. Сафроновым (1971), А.И. Перельманом (1979), Е.М. Квятковским (Справочник ..., 1990), В.А. Алексеенко (2000) и позднее термин обобщен М.П. Покровским (2016) как «характер вхождения элементов в систему». Формы существования элементов в отношении их химических свойств подробно структурированы в работе Р.П. Линника с соавторами (2006).

В представленной диссертационной работе под *формами нахождения* подразумевается состояние элементов в воде, растворенное и связанное с частицами от 1 нм до 10 мкм, выделенное методами физического разделения.

Актуальность работы определяется слабой изученностью вопросов миграции, геохимической подвижности и непосредственно форм нахождения техногенных радионуклидов в водных объектах СИП как на экспериментальном, так и на теоретическом уровне.

Цель работы:

Изучить формы нахождения радиоактивных и других элементов в воде на примере Семипалатинского испытательного полигона.

Задачи:

1. Исследовать формы нахождения техногенных радионуклидов и других химических элементов методом каскадного фракционирования на примере модельных растворов, приближенных по составу к природным водам;
2. Изучить влияние основных параметров состава воды на формы нахождения радионуклидов в условиях модельного эксперимента;
3. Исследовать формы нахождения техногенных радионуклидов и ряда элементов в природных водах СИП методами каскадного и поточного фракционирования;

4. Оценить геохимическую и радиозэкологическую роль различных миграционных форм элементов в условиях радиационно-загрязненных территорий;
5. Изучить изменение форм нахождения радионуклидов по мере удаления от источника поступления на примере ручья Карабулак Семипалатинского испытательного полигона.

Объектом исследования являются природные воды СИП, модельные растворы, под которыми понимаются искусственно приготовленные растворы, по составу матрицы приближенные к природным водам.

Предмет исследования – формы нахождения радионуклидов и других элементов.

Фактический материал исследования. Изучение форм нахождения химических элементов и радионуклидов проводилось на модельных растворах, имитирующих природную воду, и в реальных природных водах Семипалатинского испытательного полигона Республики Казахстан. В диссертационной работе использованы результаты исследований, проводившихся лично автором и совместно с сотрудниками Филиала «Институт радиационной безопасности и экологии» НЯЦ Республики Казахстан, Технологического института Карлсруэ, Германия с 2013 по 2018 год.

Методология и методы исследования. Модельные растворы готовили методом экстрагирования из грунтов, загрязненных техногенными радионуклидами и дистиллированной воды, подробно описанные автором в тексте диссертации и в опубликованных работах (Торопов, 2017; 2018). Для определения влияния физико-химических параметров воды на формы нахождения радионуклидов в условиях модельных экспериментов устанавливали pH растворов в диапазоне от pH=5,5 до 8,5 с шагом в 1,0 с 0,1 М HCl либо 0,1М NaOH. Минерализацию, ионный состав воды моделировали добавлением навесок солей NaCl, Na₂CO₃, MgSO₄, CaCl₂, из расчета их концентраций в растворе 0,1, 1 и 10 г/л. Содержание растворенного органического вещества (РОВ) в модельных растворах устанавливали с помощью аттестованного раствора (pH=8,2, РОВ=15 мг/мл) до достижения 10, 25 и 40 мг/л.

Формы нахождения радионуклидов и других элементов природных вод СИП методом каскадной ультрафильтрации исследованы в 10 водных объектах, в том числе 4 водоемов, 5 водотоков штолен с водопроявлением испытательной площадки «Дегелен» и ручей Карабулак. Формы нахождения радионуклидов, отдельных элементов, а также размер, состав и морфологию коллоидных частиц исследовали наиболее детально для 4 объектов (озеро Телкем-2, воронка В-1, водотоки штолен №№177 и 503 площадки «Дегелен»).

Отбор проб воды проводился в соответствии с требованиями ГОСТ 17.1.5.05-85, избегая мест слабого водообмена. Объем проб воды для каскадной фильтрации составлял 10 л, для определения химического состава – 1,5 л. Пробы отбирали в чистые полиэтиленовые емкости.

Каскадную фильтрацию проводили непосредственно на месте отбора проб с использованием набора мембран с размерами 10000 нм, 1000 нм, 450 нм, 100 нм, 7 нм и 3 нм.

Минерализацию, рН проб воды измеряли с помощью анализатора Анион 4100 (аналитик А.С. Торопов). Содержание основных ионов воды определяли по ГОСТ 26449.1-85 (аналитик Г.В. Борисова). Содержание РОВ в природных водах измеряли методом бихроматной окисляемости и в модельных растворах напрямую по оптической плотности на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ (аналитик А.С. Торопов), содержание общего органического углерода измеряли методом каталитического сжигания на приборе Vario TOC cube (аналитик А.С. Погуца). Определение ^{137}Cs и ^{241}Am проводили на гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором из особо чистого Ge колодезного типа производства ORTEC после предварительного концентрирования с добавлением меток ^{134}Cs и ^{243}Am (подготовлены А.С. Тороповым, измерены О.О. Марченко, О.В. Бурдакиной, Л.В. Тимоновой). ^{90}Sr измеряли по ^{90}Y методом бета-спектрометрии (регистрация излучения Черенкова) с использованием ЖС-спектрометра TriCarb серии 2900 (измерения – О.О. Марченко), $^{239+240}\text{Pu}$ определяли после радиохимического выделения на установке Alpha Analyst, Canberra (подготовку и анализ выполняли А.С. Торопов, Ю.А. Шакенова, К.А. Понтак, М.Т. Мухаметжанова, измерения – Ф.Ф. Жамалдинов, А.А. Жадыранова). Размеры частиц в модельных растворах определяли методом лазерной дифракции на приборе Analysette 22 MicroTec Plus (аналитик А.Т. Меньдубаев). Изотопный состав воды определялся методом внеосевой интегральной резонаторной спектроскопии на изотопном анализаторе воды LGR 912-0008 (аналитик Т.Ш. Токтаганов). Элементный состав проб воды и кислотных выщелатов фильтров определяли методами ОЭС-ИСП на приборах iCAP 6300 Duo и Optima8300DV (аналитики А.Ж. Ташекова, Ш. Крафт) и МС-ИСП на приборах Elan-9000, Agilent 7600, Elan-6100, Thermo Element XR (аналитики Мухамедияров Н.Ж., Темиржанова А.Е., Ф. Гайер).

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. Осадок на фильтре вместе с надосадочной частью являлся концентратом для исследования коллоидных частиц. Стабильность коллоидных частиц, оцениваемую по дзета-потенциалу, и эффективный гидродинамический диаметр коллоидов определяли на приборе NanoBrook 90Plus PALS (аналитик А.С. Торопов). Концентрацию коллоидных частиц и их распределение по фракциям определяли методом регистрации лазерного пробоя (Nd-YAG лазер) с оптическим и акустическим регистраторами (подготовка – А.С. Торопов, измерения – д-р Ф. Риндернехт, Ф. Холл). Состав коллоидов изучали методом поточного фракционирования на установке HRFFF 10.000 Postnova Analytics, сопряженной с УФ-спектрофотометром Waters, детектором

статического рассеяния света DAWN-DSP-F Wyatt и МС-ИСП Elan 6000 (аналитик д-р М. Буби, расчет и построение дифрактограмм – А.С. Торопов). Морфологию коллоидных частиц определяли методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме на приборе Nanoscope IV (аналитики д-р Ф. Хеберлинк, Ш. Крафт). Состав осадка на фильтрах изучали методами СЭМ-ЭДС на приборе FEI Quanta 650 FEG с системой микроанализа NORAN System7 и РФЭС на приборе PHI 5000 VersaProbe II (аналитик д-р Д. Шильд).

Для обеспечения качества аналитических исследований использовался набор инструментов внутрилабораторного, внешнего и межлабораторного контроля, установленный в организациях проведения аналитических работ на момент проведения испытаний. Статистическая обработка полученных данных осуществлялась с помощью пакетов Statistica, OriginPRO, Microsoft Excel. Для построения картосхем применялись программные комплексы ArcGIS и CorelDRAW с использованием топографической основы, оцифрованной лабораторией геоинформационных технологий Филиала «Институт радиационной безопасности и экологии» РГП НЯЦ РК.

Научная новизна. Впервые для изучаемой территории с применением современных высокочувствительных методов получены детальные данные по формам миграции техногенных радионуклидов и широкого спектра элементов в воде. Установлена существенная роль коллоидных форм нахождения в переносе техногенных радиоактивных элементов с применением методов поточного фракционирования и каскадной ультрафильтрации.

1. Комбинацией методов фракционирования экспериментально установлены соотношения взвешенных, коллоидных и растворенных форм техногенных радионуклидов и ряда элементов в природных водах Семипалатинского испытательного полигона с высокой точностью и нанометровым разрешением.
2. С использованием масс-спектрометрических и электронно-микроскопических методов определены состав коллоидных частиц природных вод изучаемой территории, их размер и оценена стабильность, что позволяет определить роль данной формы нахождения в «дальнем переносе» радиоактивности.
3. Исследовано перераспределение форм нахождения радиоактивных элементов в воде в зависимости от параметров химического состава вод.
4. Для природных вод СИП в ряду редкоземельных элементов – от легких к тяжелым – установлено увеличение доли их связывания с органическими коллоидами.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Моделирование физико-химических параметров воды (уровень pH, минерализация, содержание макрокомпонентов и растворенного органического вещества) подтвердило способность форм нахождения элементов изменяться. Увеличение pH воды выше 7,5,

повышение солесодержания выше 1 г/л способствуют существенному росту доли взвешенных форм трансурановых радионуклидов. ^{90}Sr практически не подвержен изменению форм нахождения. Достоверность влияния концентрации растворенного органического вещества в воде на характер распределения форм нахождения радионуклидов и ряда элементов подтверждена на модельных растворах и реальных водах.

2. Сочетание методов каскадного и поточного фракционирования позволяет определять формы нахождения радионуклидов и ряда других элементов в природных водах с высокой точностью и воспроизводимостью. Радионуклиды ^{137}Cs и ^{90}Sr в водных объектах СИП преобладают во фракции <3 нм, $^{239+240}\text{Pu}$ – в коллоидах с размерами 3-450 нм. Такие элементы как U, Mo, Ni, Cu, тяжелые РЗЭ преимущественно находятся в форме коллоидов с размерами 1-2 нм. Li, Cr, Sr, Cd мигрируют во фракции <3 нм, V, As, Pb – с частицами размерами 3-7 нм, Be, Co, La – 7-100 нм. Для Fe, Mn, Zn, Zr, Ga, легких РЗЭ и Th ведущей формой нахождения являются коллоиды с размерами 100-450 нм, а также взвешенные частицы (>1000 нм).

3. Среди изученных форм нахождения (взвешенные вещества, коллоиды различных размеров, растворенные соединения) наибольшую роль в транспортировке загрязняющих компонентов в природных водах СИП играют коллоиды. Фракция коллоидов <200 нм в ручье Карабулак СИП определяет наибольшую дальность миграции $^{239+240}\text{Pu}$ по сравнению с другими радионуклидами. Состав и степень стабильности коллоидных частиц оказывают влияние на формы нахождения элементов в исследованных водах.

Теоретическая и практическая значимость. Работы выполнялись при финансовой поддержке бюджетной программы 006 «Прикладные научные исследования технологического характера» в 2014 г (Казахстан), программно-целевого финансирования (проект 0122/ПЦФ-14, Казахстан) в 2015-2017 гг., гранта МОН РФ (госзадание № 5.10015.2017.5.2/ДААД) в 2017-2018 гг. Реализованный в работе подход к изучению форм нахождения радионуклидов и ряда элементов с применением комбинации методов фракционирования, установление размера, состава и параметров стабильности коллоидных частиц дает возможность более обоснованно подойти к разработке миграционной модели распространения загрязнения на радиационно-опасных территориях и имеет важное практическое значение для изучения геохимических процессов в водной среде с учетом вклада коллоидных систем.

Выявлены различия в соотношении форм нахождения радионуклидов при определенных параметрах гидрогеохимических показателей состава воды, что важно для обоснованного прогноза форм миграции при изменении геохимических условий среды. Полученные в рамках диссертационного исследования результаты имеют прикладное значение для комплексных исследований и оценки современного радиозэкологического статуса СИП и прилегающих территорий. Оценка механизмов транспорта радиоактивных элементов имеет

значимость для разработки мероприятий по снижению интенсивности их миграции и улучшения радиоэкологической обстановки в регионе путем создания искусственных геохимических барьеров, а также могут иметь прикладное значение при проектировании инженерных барьеров для захоронения радиоактивных отходов.

Материалы диссертационной работы могут использоваться при проведении лекций и лабораторных занятий по курсам «Ядерно-физические и электронно-микроскопические методы исследования вещества», «Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиоэкологии» для магистрантов, обучающихся по направлению 05.04.06 «Экология и природопользование» отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов НИ ТПУ.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационного исследования представлялись на международных, всероссийских и региональных научных конференциях, симпозиумах, конкурсах, среди которых можно выделить «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2016-2018 гг.), «Ядерная и радиационная физика» (г. Курчатов, Казахстан, 2015 г.), "Геохимия ландшафтов", (г. Москва, 2016 г.), «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (г. Томск, 2016 г.), «Семипалатинский испытательный полигон. Радиационное наследие и перспективы развития (г. Курчатов, Казахстан, 2016 г.), ENVIRA-2017 (г. Вильнюс, Литва, 2017), 16 Международную конференцию по химии и миграции актинидов и продуктов деления в геосфере MIGRATION-2017 (Барселона, Испания, 2017), «Химия и химическая технология в 21 веке» (г. Томск, 2017-2018 гг.). Отдельные результаты исследования представлялись на 15 и 16 конференциях-конкурсах НИОКР молодых ученых и специалистов НЯЦ РК в 2016-2017 гг. (диплом за лучшую работу в области геоэкологии, 2017 г.). Результаты исследований обсуждались на научных семинарах отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Филиала «Институт радиационной безопасности и экологии» Национального ядерного центра Республики Казахстан, Института междисциплинарных исследований перспективных материалов Тохоку университета, Япония, Института обращения с радиоактивными отходами Технологического института Карлсруэ, Германия, семинарах стипендиатов ДААД в г. Бонн, Германия, в 2017 г. и в г. Москве в 2018 г. Основное содержание работы и научные положения по диссертации изложены в 25 публикациях, в том числе 4 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК (из них 2 также индексируются в базах данных Scopus и Web of Science).

Личный вклад автора определяется непосредственным его участием на всех этапах исследования. Автором выполнена разработка программы исследования, определена методология, выбран аналитический инструментарий, сформулированы защищаемые положения. Автор участвовал в отборе проб воды, лично проводил подготовку модельных

растворов и экспериментальные работы по фракционированию форм нахождения. Часть лабораторных исследований проведены непосредственно автором (полевые измерения, определение физико-химических параметров воды, подготовка проб к спектрометрическим измерениям, часть радиохимических анализов, аналитические работы по характеристике коллоидных частиц) в лабораториях Филиала «Институт радиационной безопасности и экологии» РГП НЯЦ РК г. Курчатов, Казахстан, МИНОЦ «Урановая геология», ПНИЛ гидрогеохимии (НИ ТПУ) и Институте переработки радиоактивных отходов Технологического института Карлсруэ, Германия. Интерпретация полученных результатов, их статистическая обработка, построение графиков, составление картосхем сделаны автором диссертационного исследования. Доля участия в публикациях, написанных в соавторстве – более 90%.

Достоверность результатов исследования и защищаемых положений обусловлена представительным набором высокоточных методов исследования радиоактивных элементов и вещественного состава наряду с использованием специально разработанных методологических приемов фракционирования форм нахождения. Материал диссертации базируется на достаточном фактическом материале, представленном как природными водами, так и модельными растворами. При проведении аналитических работ использованы надежные методы контроля правильности полученных результатов (контрольные и холостые пробы, стандартные образцы, повторные измерения).

Структура, содержание и объем работы. Диссертация объемом 133 страницы, состоит из введения, 4 разделов основного содержания, заключения и списка литературы из 277 источников, в том числе 163 иностранных. Работа содержит 46 рисунков и 11 таблиц.

Благодарности. Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю, д.г.-м.н, профессору Л.П. Рихванову за всемерную поддержку исследования, методическую помощь и воспитательные моменты на протяжении работы над диссертацией. Автор выражает благодарность первому научному руководителю д.б.н., профессору М.С. Панину. Автор выражает признательность д.б.н. С.Н. Лукашенко за инициативу проведения полномасштабных исследований по этому направлению на СИП. За предоставление трековых мембран и сотрудничество по выполнению проекта ПЦФ автор выражает признательность коллективу Астанинского филиала РГП «Институт ядерной физики» РК в лицах к.ф.-м.н. М.В. Здоровца, доктора PhD А.А. Машенцевой и Е.В. Горина. За советы методического плана при выполнении экспериментальных исследований автор благодарит д.х.н. А.П. Новикова, д.х.н. С.Н. Калмыкова, к.х.н. А.Ю. Романчук, к.г.-м.н. Ю.В. Алехина, к.г.-м.н. С.М. Ильину. Автор выражает благодарность коллективу Института обращения с ядерными отходами Технологического института Карлсруэ, Германия и профессору Т. Шеферу (Университет Йены) за помощь в исследованиях состава, размера и морфологии коллоидных частиц в рамках

стипендии «Михаил Ломоносов». Автор признателен сотрудникам Национального ядерного центра РК, принимавшим участие в полевых работах, особенно В.Ф. Рак, А.Н. Чернейкину, Б.М. Евдокимову, Р.М. Бакирову, А.О. Искенову. За конструктивные замечания при обсуждении результатов исследования выражается благодарность сотрудникам Филиала «Институт радиационной безопасности и экологии» РГП НЯЦ РК к.б.н. О.Н. Ляховой, А.К. Айдархановой, к.г.-м.н. С.Б. Субботину, к.б.н. Н.В. Ларионовой, к.б.н. Н.Ж. Кадыровой, Ю.Г. Стрельчуку, М.Р. Актаеву, И.О. Зверевой. Автор также выражает признательность аналитикам, без компетентного труда которых не состоялась бы эта работа. Автор выражает особую благодарность своим коллегам и друзьям к.б.н. А.Ж. Ташековой, Г.М. Есильканову, А.В. Умаровой, А.Н. Шатрову, к.б.н. М.Т. Дюсембаевой, Р.А. Садыкову, В.В. Боеву, Т.С. Шаховой, Г.А. Янкевичу за моральную поддержку. И последнее по упоминанию, но не по важности, автор благодарит своих родных и близких за создание благоприятной атмосферы для научного творчества.

1. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ.

В настоящий момент наблюдается развитие направления в выделении форм нахождения радионуклидов и других элементов, происходит совершенствование аналитических методов, внедряются новые комбинированные инструменты для фракционирования, идентификации и определения геохимически и экологически значимых характеристик форм нахождения в водах, почвах и донных отложениях и других природных средах, что открывает совершенно новые возможности для улучшения прогнозирующей способности моделей миграции веществ, в том числе и радиоактивных.

Ряд работ, проведенных в XX веке показал, что рассматриваемые радионуклиды быстро включаются в процесс миграции и способны переноситься на существенные расстояния (McCarthy, Zachara, 1989, Speciation of..., 1986; Павлоцкая, 1973; 1974; Kersting, 1999; Гусев, 1991; Линник, Набиванец, 1986; Израэль, 1979; Kim, 1994; Langmuir, 1997; Титаева, 2000, Трансурановые элементы..., 1985; Алексахин, 1992; Пути миграции...1999 и др.), и на сегодняшний момент тезис о том, что основными параметрами, влияющими на процессы транспорта радионуклидов и миграции, являются формы нахождения радиоактивных элементов в воде и ландшафтно-геохимические условия природной среды, является аксиоматичным (Папина, 2001; 2004; Salbu, 2006; Salbu, Skupperud, 2009; Samuillah, 1990; Mrabet, 2010; Masresha, 2011, Aquatic Chemistry..., 1995; Drever, 1998 и др.). Помимо термина «формы нахождения» элементов в природе в применяются также термины «формы состояния», «формы существования», «формы переноса», «формы миграции» и другие (Алексеенко, 2000; Арбузов, Рихванов, 2010; Поляков, Егоров, 2003; Рихванов, 1997; Чухров, 1955; Шварцев, 1998 и др.)

Техногенные радионуклиды могут содержаться в значимых количествах в водных объектах радиационно-опасных территорий и представлять потенциальную опасность для экосистем и человека, перемещаясь за пределы участков загрязнения на значительные расстояния (Handbook of Parameter..., 2010), а корректная оценка и прогнозирование развития ситуации на загрязненных территориях возможны только с учетом распределения радиоактивных элементов в экосистемах и скорости их транспорта.

С середины XX в. значительные количества техногенных радионуклидов попали в окружающую среду (Aarkrog, 2003; Lilieveld et al., 2012; Turner et al., 2006 и др.). Данные выбросы были результатом атмосферных ядерных испытаний (Изучение современного..., 2011, Aarkrog, 2003; Lilieveld et al., 2012 и др.), ядерных катастроф в Чернобыле и на Фукусиме (Михайловская, 1999; Castrillejo et al., 2016; Imanaka et al., 2015; Inomata et al., 2016; Matsunaga

et al., 2004; Smith, 2013; Smith et al., 2017; Steinhäuser, 2014; Yamazaki et al., 2018 и др.), а также утечки из хранилищ радиоактивных отходов на ПО «Маяк» (Мокров, 2001; Novikov, 2010 и др.) и Хэнфорд, США (McKinley et al., 2017; Zachara et al., 2002 и др.).

В водных экосистемах накопление и транспорт техногенных радионуклидов может происходить за счет процессов сорбции на поверхности частиц взвешенного вещества и их последующего растворения при изменении эколого-геохимических условий, седиментации, а также образования и разрушения коллоидных частиц, реакций комплексообразования и осаждения наряду с окислительно-восстановительными процессами (Choppin et al., 2013; Израэль, 1979 и др.).

В окружающей среде радиоактивные элементы могут находиться как в легко-, так и в труднодоступных формах нахождения, что определяется источниками их поступления в окружающую среду и механизмами миграционного поведения (Hilton, 1997; Kumbiad et al., 2006 и др.). Поведение техногенных радионуклидов вблизи радиационно-опасных объектов, интенсивность их миграции, а также влияние на состояние среды и здоровье населения (отклик) являются очень актуальными научными и практическими проблемами (Choppin et al., 2013; Choppin, Morgenstern, 2001; Hosseini et al., 2008 и др.).

В особенности стоит принимать во внимание продолжительность распада ряда трансурановых элементов, период полураспада которых измеряется десятками и сотнями тысяч лет, определяя их длительное пребывание в биосфере. В настоящее время практически отсутствуют модели, основанные на проработке материала вплоть до молекулярного уровня на экспериментальном, так и на теоретическом уровне по проблемам миграции и распределению форм нахождения трансурановых элементов в водных объектах (Myasoedov, Kalmykov, 2015).

Изначально в процессе развития радиозэкологических исследований наиболее часто встречающимся подходом было изучение суммарного содержания радионуклидов в воде, либо их распределение между взвешенной и растворенной формами (Salbu, 2008). В настоящий момент такая оценка считается неполной и необоснованной, так как биологическое воздействие радиоактивных элементов определяется их состоянием в воде, степенью окисления, склонностью к комплексообразованию с различными компонентами, в особенности с органическим веществом.

В отечественной литературе формы нахождения элементов в воде изучались Г.М. Варшал (Варшал, 1977, Варшал и др., 1972; 1973; 1993 и др.), в работах П.Н. Линника, обобщенные в монографии (Линник, Набиванец, 1986), а также А.П. Гаранжа и Г.С. Коноваловым (1979), А.Э. Конторович (1968), Т.О. Гончаровой с соавторами (1980) и другими исследователями.

К историческим исследованиям по формам миграции радионуклидов можно отнести работу П.И. Чалова (1975), где рассматривалось фракционирование изотопов урана.

Для изучения форм нахождения радионуклидов получил распространение ряд подходов, где каждый из методов обладает своими преимуществами. Формы нахождения чаще всего разделяют по размеру частиц с применением методов микро- и ультрафильтрации, диализа, проточного фракционирования, тангенциальной фильтрации.

Каскадная фильтрация – представляет собой процесс фильтрования пробы воды последовательно через набор мембран с уменьшающимся размером пор. При использовании мембран с калиброванным размером пор метод позволяет получать достоверные результаты по распределению элементов по размерным фракциям. К недостаткам данного метода необходимо отнести ограниченность объема пробы, что не позволяет использовать его для определения форм нахождения радионуклидов в природных водах, где содержание радионуклидов близко к фоновому, поскольку требуется существенный объем пробы (более 10 л) для количественного определения таких альфа-излучающих радионуклидов как ^{241}Am и ^{239}Pu . Методические сложности, возникающие при использовании данного метода, подробно описанные группой норвежских исследователей под руководством Б. Салбу (Salbu et al., 1985), в работах (Horowitz et al, 1992; Aster et al., 1996), в диссертационной работе С.М. Ильиной (2011; Пина, 2012) и позднее раскрытые в ее работах с соавторами (Пина et al., 2013; 2014; 2016), ряда других работ наряду с описанными нами (Торопов, 2018), предъявляют высокие требования к профессионализму исполнителя и аналитическим методам, используемым при измерениях изучаемых параметров. Необходимость приложения избыточного давления при фильтрации на последних ступенях с использованием пресс-фильтрации также может приводить к искажению реальных размеров частиц, проходящих через мембрану, в связи с эффектом кольматации, или образования фильтрационного слоя (filter cake) на мембране способно существенно изменить реальное распределение частиц при ультрафильтрации.

При применении ультрафильтрации следуют следующим параметрам:

- скорость фильтрации должна быть достаточно высокой, чтобы избежать возможных изменений свойств фильтруемого раствора;
- давление при этом должно быть минимальным, чтобы не допустить разрушения структуры коллоидных частиц;
- количество осадков на мембране должно быть достаточным для химического и спектрального анализа его состава, но при большой плотности гель-слоя на мембране ее фильтрующие свойства значительно изменяются (Ильина, 2011; Choppin, 1988; Salbu, 2006; Salbu et al., 1985).

Среди работ с использованием каскадного фракционирования с применением набора мембран можно отметить исследования (Александрова, 2016; Алехин и др., 2018; Ильина, 2011; Пина, 2012; Pina et al., 2016; Novilkov et al., 2006; 2010; Singhal et al., 2008; Hou, 2009).

Поточное фракционирование – метод разделения, основанный на принципе размероисключающей хроматографии (гель-фильтрации), в котором раствор прокачивается перпендикулярно направлению потока по длинному и узкому каналу, чтобы вызвать разделение частиц под действием силы, способной разделить частицы по их «подвижности». Метод изобретен и впервые опубликован Гиддингсом (Giddings et al., 1976) и является уникальным из-за способности разделять частицы, полностью перекрывая коллоидный диапазон (1-1000 нм) при сохранении высокого разрешения. Метод фракционирования позволяет производить сопряжение с рядом детекторов для онлайн-определения характеристик частиц, в том числе и мультidetекторное сопряжение, когда раствор проходит через ряд детекторов (например УФ-спектрометр, лазерный спектрометр, спектрометр регистрации лазерного пробоя и др.) с проточной регистрирующей кюветой либо с конечной подачей для методов деструктивного анализа (масс-спектрометрия, анализатор углерода и др.).

Метод позволяет получать информацию о составе, размерах и количестве частиц в диапазоне размеров коллоидных частиц, которые представляют собой самую мобильную фракцию, участвующую в транспорте радионуклидов. К недостаткам метода можно также отнести ограниченность при определении радионуклидов в ультранизких концентрациях.

Метод тангенциальной фильтрации с применением модулей с пучком полых трубок-волокон основан на направлении потока пробы перпендикулярно направлению движения входного потока раствора, а ретентат (раствор после этапа фильтрации) протекает параллельно (тангенциально) вдоль мембраны. К неоспоримым достоинствам данного способа фракционирования для определения форм нахождения в воде можно отнести возможность пропускать большие объемы раствора (вплоть до тысяч литров для морских вод), а также наличие эффекта «самоочистки» из-за постоянного движения ретентата вдоль мембраны, что допускает длительное время поддерживать высокое значение пропускной способности мембранного модуля (Salbu, 2006).

К недостаткам можно отнести невозможность полного разделения пермеата (раствор до фильтрации) и ретентата (после фильтрации). Финальным продуктом фильтрации является жидкий концентрат взвешенных или коллоидных частиц. Также нет возможности получить распределение частиц и форм нахождения радионуклидов по размеру. Фильтрационный этап разделения предполагает отсечение низкомолекулярных фракций, определяемых номинальной отсекаемой массой при определенных характеристиках используемого модуля.

Необходимо отметить ряд работ по определению форм нахождения металлов и радионуклидов с использованием поточного и тангенциального фракционирования (Baalousha et al., 2006; 2011; Bouby et al., 2008; 2018; Dai, 2001; 2005; Jensen, 1999; Lind et al., 2006; Lydersen E. et al., 1987; Salbu, 2006; 2017; Skipperud et al., 2009; Yan et al., 1999 и др.).

В изучении форм нахождения элементов имели место работы с использованием диализа (Soldatova et al., 2015 и др.).

Особенно актуальным вопрос определения форм нахождения техногенных радионуклидов в воде является для Семипалатинского ядерного полигона, где на протяжении сорока лет с 1949 по 1989 год проводились ядерные испытания (Ядерные испытания ..., 1997). В тоже время, радиационная обстановка вблизи Семипалатинского полигона всегда будет объектом внимания мирового сообщества. Остро стоит вопрос прогнозирования развития радиационной обстановки вблизи источников загрязнения окружающей среды региона и уточнение площадей, подвергнутых загрязнению.

В главе рассмотрены общие понятия о формах нахождения радионуклидов, представлена ретроспектива развития этого направления в геохимии элементов, обсуждены факторы, влияющие на формы нахождения радионуклидов в поверхностных и подземных водах. Отдельно вынесены вопросы «коллоидного транспорта» техногенных радионуклидов и история изучения форм нахождения радионуклидов на Семипалатинском испытательном полигоне.

1.1 Общие понятия о формах нахождения радионуклидов в природных водах

Распределение форм нахождения радиоактивных элементов, определяющих их подвижность в геосистемах и биологическую доступность является первостепенной информацией для оценки современных последствий и долгосрочных прогнозов в отношении техногенных и природных радионуклидов, попавших в окружающую среду. На сегодняшний момент в радиоэкологических и геохимических исследованиях накоплен большой материал по миграции и поведению в наземных экосистемах ряда техногенных радионуклидов – ^{137}Cs , ^{90}Sr , и других, определяющих дозовую нагрузку (Давыдов, Давыдов, 2011, *Freshwater and Estuarine ...*, 1997).

Физико-химические формы миграции радионуклидов в природной среде, прежде всего, будут зависеть от характера источника и сценария поступления, происходящих при этом процессов и физико-химических условий (например, pH, редокс-потенциал, микробная активность и др.). Например, для аварийных ситуаций с ядерными установками, физико-химические формы радионуклидов будут существенно отличаться от таковых при поступлении в окружающую среду при обычном режиме функционирования. Следовательно, распределение

форм нахождения радионуклидов и ключевых характеристик их конкретных видов, например, размер радиоактивных частиц, соотношение изотопов и др. могут указывать на источник поступления источник выпуска. Однако в процессе существования в среде, первоначальное распределение форм нахождения может измениться со временем благодаря взаимодействию с природными компонентами (Salbu, Skupperud, 2009).

Известно, что радионуклиды могут присутствовать в разных физико-химических формах, иметь различный размер, выраженный через диаметр частиц, либо номинальную молекулярную массу, структуру и морфологию, плотность, степень окисления и характеристики заряда (Salbu, 1998; 2006). Предполагалось, что низкомолекулярные и ионные формы более подвижны и потенциально биодоступны, в то время как высокомолекулярные формы существования радиоактивных элементов, такие как коллоиды, псевдоколлоиды более инертны, что было позднее опровергнуто. Частицы, с размерами коллоидов обладают максимальной способностью к «дальному переносу» и могут увеличивать свою токсичность при изменении (McCarthy, Zachara, 1989).

Природные воды является многокомпонентными и сложноорганизованными системами, которые содержат большое количества минеральных и органических веществ. Геохимическая обстановка данных объектов может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, поэтому теоретический расчет преобладающих форм существования радиоактивных элементов для реальных вод, составление диаграмм Пурбе сопряжено с затруднениями и может приводить к расхождениям с моделями, как это было выявлено Дубасовым и Романовым (2011) для штольневых вод горного массива Дегелен Семипалатинского испытательного полигона. В связи с этим особую роль приобретают именно экспериментальные методы исследования форм нахождения радионуклидов. Поэтому, исключительно важно подтверждать расчеты и модели распределения физико-химических форм радиоактивных элементов реальными экспериментами (Arodaca et al., 2000).

При определении форм нахождения изначально использовалось лишь суммарное содержание нуклидов в воде, либо их распределение между взвешенной и растворенной формами. В настоящий момент подобная оценка является неполной и необоснованной, так как биологическое воздействие металлов определяется их состоянием в воде, а это, как правило, комплексы с различными компонентами.

На рисунке 1 представлена схема форм нахождения микроэлементов и радионуклидов в природных водах по отношению к фазовому состоянию.



Рисунок 1 – Формы нахождения элементов в природных водах (Линник, Набиванец, 1986).

В экологических исследованиях (Мур, Рамамурти, 1987; Папина, 2001; Tessier, 1995) выделяют формы миграции элементов-поллютантов и радионуклидов, которые распределяются между составляющими:

- 1) растворенная форма;
- 2) сорбированная и аккумулированная фитопланктоном;
- 3) фиксированная донными осадками в результате седиментации;
- 4) адсорбированная на поверхности донных осадков из воды;
- 5) сорбированная на взвеси.

Большое влияние на формы нахождения металлов и радионуклидов в природных водах оказывают гидробионты (в частности, моллюски). Так, при изучении поведения отдельных элементов в поверхностных водах отмечают, что сезонные колебания их концентраций несмотря на активный прирост биомассы в летний период минимальны. В частности, при осаждении взвесей и микрочастиц органического происхождения, способных поглощать ионы, последние переходят в донные осадки, что и объясняет наблюдаемый эффект. Интенсивность данного процесса напрямую зависит от скорости седиментации взвешенных веществ, от заряда частиц, сорбирующих ионы металлов, и их размера (Линник, Набиванец, 1986; Михайлов, 2000).

Кроме накопления элементов за счет сорбции и последующей седиментации (осаждения и соосаждения) в поверхностных водах происходят также и процессы связывания элементов в воде РОВ (Choppin, 1998; Yu, 2013 и др.). При этом суммарная концентрация поллютанта в водной среде не меняется, в отличие от его токсичности. Отдельные исследования показали,

что однозначной зависимости между суммарной концентрацией токсичного элемента в природных поверхностных водах и их токсичностью нет (Будников, 1998).

Взаимодействие металлов-токсикантов с гумусовыми веществами имеет большое влияние на их поведение в природных водах, чему посвящено значительное число работ, в том числе обзорных (Ильина, 2011; Vasyukova, 2009; Ziolkowska, 2015 и др.).

В природных поверхностных водах ионы OH^- , HCO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} , а также обнаруживающиеся в муниципальных стоках PO_4^{3-} , NH_4^+ являются основными неорганическими комплексообразователями поллютантов (Папина, 2001; Сиротюк и др., 2009).

Процессы комплексообразования металлов-загрязнителей с участием растворенных органических компонентов как естественного, так и техногенного происхождения, играют огромную роль в поверхностных гидрозкосистемах (Choppin, 1999; Myasoedov, Novikov, 1997; Tanizaki, 1985; Папина, 2004 и др.).

Взвешенным веществом водоемов или рек называют суспендированные (распределенные в виде суспензии) в водной толще твердые частицы размером свыше 450 нм (Будников, 1998; Линник и др., 2006; Михайлов, 2000; Папина, 2004; Сиротюк и др., 2009; Hirose et al., 1993; Hirose, 2006; Linnik et al., 2006; Lydersen E. et al. 1987 и др.). Такое деление природных вод на раствор и взвешенное вещество проводится весьма условно.

При такой шкале градаций форм нахождения по размеру фракции очевидно, что к взвешенным формам будут отнесены также и крупные коллоиды. При всей условности такого разграничения, оно является общепринятым и закрепилось в мировой практике (Baalaousha et al., 2011; Horowitz, Elrick, 1987; Jaïry et al., 1999; Miekeley et al., 1992; Environmental colloids, 2007 и др.)

Процесс разделения форм нахождения радионуклидов физическими методами (каскадной фильтрацией с уменьшающимся размером пор) определяется диапазонами характерных величин компонентов природных вод, диапазоны фракционирования схематично представлены на рисунке 2. Коммерчески доступными фильтрами, в том числе и мембранными, можно извлекать из воды коллоиды различного размера, условно ассоциированные с глинистой фракцией, коллоидами кремниевой кислоты, гидроксидов железа и низкомолекулярными соединениями ГК и ФК с определенной селективностью. Для оценки поведения металлов и техногенных радионуклидов в природных водах чаще всего рассматривают такие процессы как осаждение (растворимость), комплексообразование, сорбцию и коллоидообразование. (Choppin, 1988; Levchuk et al., 2012, Mahara, Matsuzuru, 1989; Salbu, Skiperrud 2009).

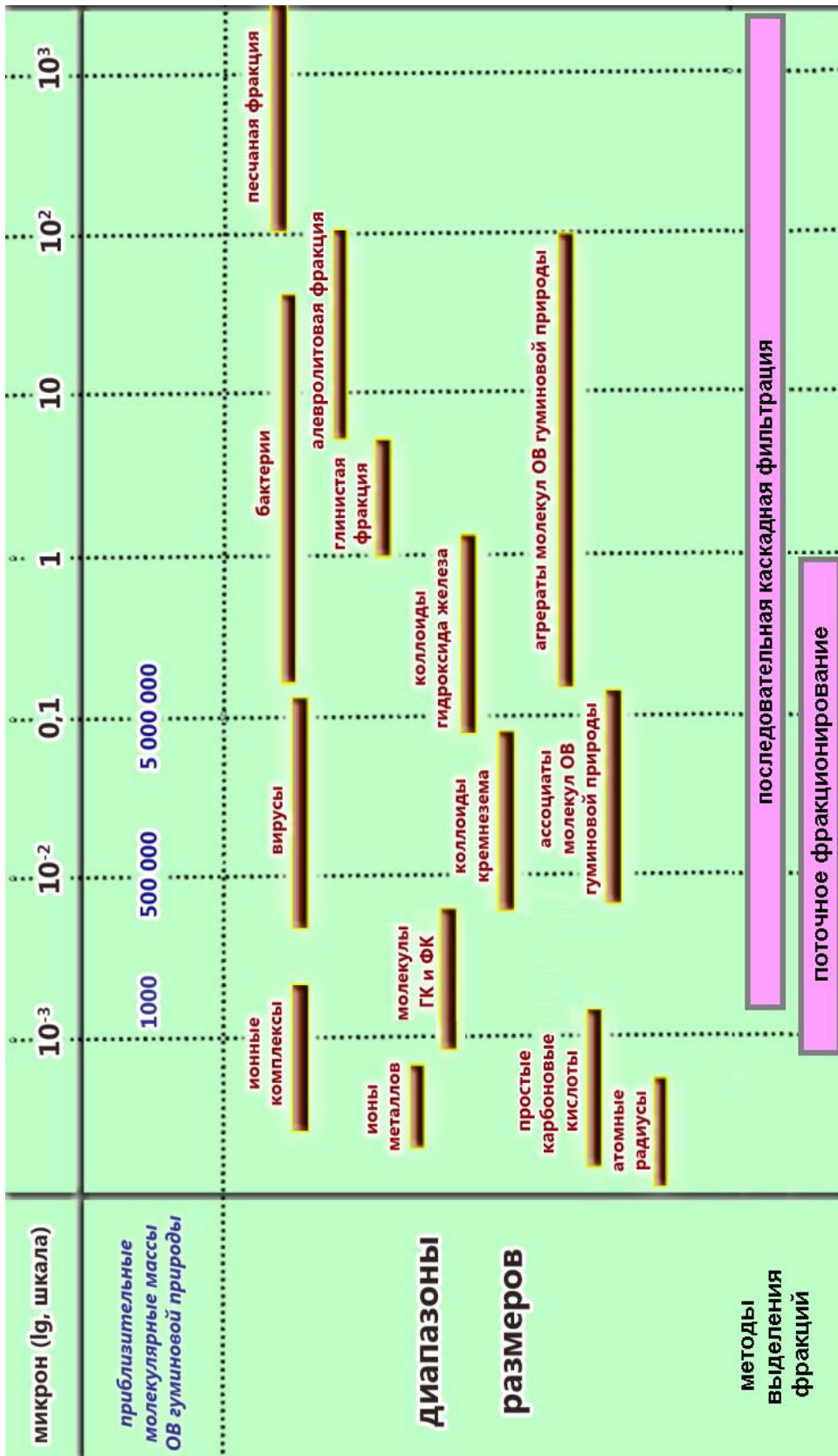


Рисунок 2 – Сопоставление линейных размеров природных частиц сопряженный с использованными в работе методами фракционирования форм нахождения (Ostomics, 2008; Ильина, 2011; Fimmel, Delay, 2010, с изменениями).

Особенностью трансурановых радионуклидов в природной среде является возможность их нахождения в разных состояниях окисления. Химическая активность данной группы элементов и их склонность к сорбции, к образованию нерастворимых соединений и комплексообразованию определяется плотностью заряда элементов и образует убывающий ряд по степени окисления:



В работах (Давыдов, Давыдов, 2011; Levchuk et al., 2012, Novikov, 2010, Radionuclide behavior..., 2012) указывают, что в условиях окислительной обстановки U и ^{237}Np в поверхностных водах преобладают в состояниях с высшими степенями окисления. Для ^{239}Pu отмечались и Pu (4+), наряду с высшими степенями окисления (6+). В почвенных же растворах данный радионуклид связывался гуматами и находился в состоянии Pu(4+). При характерной для пластовых вод восстановительной среде, трансурановые радионуклиды находились в состоянии (4+) по данным Novikov (2010).

Помимо валентных состояний, рассматриваются и химические формы, в которых трансурановые элементы поступают в среду в виде аэрозольных выбросов, сброса в водоемы или закачки радиоактивных отходов в глубинные геологические формации, а также в результате внештатных ситуаций и аварий на предприятиях ядерно-топливного цикла (Fjeld et al., 2003; Wang et al., 2014, Xie et al., 2013a; 2013b и др.). Среди многообразия форм существования могут встречаться оксиды, оксалаты, нитраты и комплексные соединения с органическими веществами (Новиков и др., 2005; Калмыков, 2008 и др.).

После попадания трансурановых радионуклидов в окружающую среду их первоначальные формы нахождения изменяются под воздействием набора физико-химических и биохимических процессов, что приводит к их перераспределению в водных и наземных экосистемах с образованием зон выноса, а также вторичного накопления на геохимических барьерах (Novikov et al., 2006; Struminska-Parulska, Skwarzec, 2010 и др.).

Как отмечают (Handbook of Parameters ..., 2010), мониторинг экологического состояния водных экосистем должен включать определение отклика подвергшейся радиационному загрязнению экосистемы, постоянные наблюдения ситуации и прогноз ее развития, а также заранее продуманную программу реабилитации при чрезвычайных ситуациях. Без понимания механизмов распределения и скорости транспорта радионуклидов в водных и наземных экосистемах корректная оценка радиационной обстановки не представляется возможной, как и разработка мероприятий по реабилитации подвергшихся загрязнению участков, а также ее прогнозирование.

Радионуклиды также могут находиться в составе так называемых «горячих» частиц субмикронного размера, проявляя особенно высокую подвижность (Salbu, 2006; Salbu, Skiperrud, 2009; Kalmykov et al., 2007, Radioactive Particles..., 2011 и др.).

В литературе отмечалось (Романчук и др., 2016; Linnik V.G., 2005 и др.), что для поверхностных вод порядка 70 % $^{239+240}\text{Pu}$ 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.

В то же время Pu обладает низкой кинетикой растворимости в случае если источник его происхождения – «горячие частицы» (Власова и др., 2006; Salbu et al., 1998; Radioactive Particles..., 2011; Jimenez-Ramos, 2010; Pöllänen, 2006, Bolsunovsky, Tcherkezian, 2001 и др.). Из-за аналитической сложности часто не удается зафиксировать частицы, содержащие плутоний выше предела обнаружения методами микроанализа, например методом сканирующей электронной микроскопии, однако при их растворении (либо растворении фильтра со взвешенным веществом, выделенных из природных вод) $^{239+240}\text{Pu}$ и другие трансурановые радионуклиды фиксируются спектрометрическими методами либо методами ИСП-МС, как это было показано в работах (Radioactive Particles..., 2011; Bolsunovsky et al., 2017, и др.) и установлено в исследованиях автора (Торопов, 2018).

1.2 Обзор факторов, влияющих на формы нахождения элементов в природных водах

Изучение растворенных форм радионуклидов в поверхностных природных водах является определенно важным аспектом при эколого-геохимических исследованиях водных объектов, так как напрямую связано с экологической оценкой и изучением токсичности и биологической доступности радиоактивных элементов для гидробионтов.

Радиоактивные элементы могут поступать в водные растворы от сосредоточенных или точечных, и от рассредоточенных источников загрязнения природного и техногенного характера в результате смыва с водосборной площади. Это определяет вероятность поступления в речные системы различных химических и физико-химических форм. При взаимодействии с водой и в результате процессов комплексообразования, коагуляции, сорбции, изменения окислительно-восстановительных (Eh) условий происходит трансформация поступивших физико-химических форм и образование устойчивых растворенных форм, которые, в свою очередь, определяют степень опасности металлов-токсикантов, а также радионуклидов (Папина, 2001; Техногенное загрязнение..., 2002; Kalmykov, Denecke, 2011 и др.).

К числу фундаментальных факторов, которые определяют характеристики миграции радионуклидов и других элементов (Аникиев и др., 1991; Демина и др., 1978;), на пути его транспорта от источника поступления до образования устойчивых растворенных форм, можно отнести:

- 1. Тип источника.*
- 2. Гидрологический режим.*
- 3. Гидрогеохимические показатели состава воды.*

4. Физико-химический состав взвешенных веществ и донных осадков.

Указанные факторы являются взаимозависимыми. Так, опосредованный климатическими условиями режим реки влияет на физико-химический состав твердых взвешенных веществ в воде, а их физико-химический состав связан с составом воды.

Тип источника поступления. Опираясь на исследования Novotny (1988), все источники поступления загрязняющих веществ в водные объекты можно разделить на две основные категории – точечные и диффузные. Отличительные признаки этих источников заключаются в том, что точечные источники стабильны – изменение концентрации и объема сбрасываемых веществ, обычно не достигает одного порядка.

Величина загрязнения водных объектов от локальных источников не имеет тесной связи с изменением метеорологических условий. Данные источники загрязнения можно легко идентифицировать.

Диффузные источники загрязнения часто очень мобильны и контрастны – диапазон изменения концентрации, поступающих от них веществ и объема, может изменяться до нескольких порядков, причем эти изменения происходят через неопределённые промежутки времени. Нагрузка на водные объекты от них напрямую связана с погодными условиями, особенно с выпадением атмосферных осадков. Эти источники загрязнения трудно или практически невозможно идентифицировать.

Исходя из приведенных отличительных признаков, можно предположить, что кроме качественного и количественного состава вод, вид источника и характер водообмена также определяет изменчивость интенсивности поступления токсичных веществ в воду со временем (Arodasa, 2000; Kalmykov et al., 2007 и др.).

Гидрологический режим. При моделировании процессов поступления токсикантов с водосборного бассейна многие авторы отмечают, что диффузное загрязнение определяется функционированием водосборного бассейна как гидрологической системы (Михайлов, 2000, Будников, 1998, Папина, 2001; Хасанова и др., 2002; Пути миграции..., 1999 и др.). При этом, формирование стока поллютантов с водосборной площади и изменение режима питания самой реки, напрямую зависят от ряда факторов, в особенности метеорологических. Водный режим напрямую оказывает влияние на скорость и динамику распространения поступивших в реку элементов-токсикантов в водном потоке.

Оценка распространения элементов-токсикантов в воде происходит с помощью различного рода моделей, в основу которых лежит: теория турбулентной диффузии с конечной скоростью распространения фронта загрязнения; теория турбулентной диффузии (полуэмпирическая); а также расчетные формулы расчета распространения вещества в перемешивающемся потоке (Александрова, 2015; Мироненко, Румынин, 2017; Alexander, 2003;

Smith, Degueudre, 1993 и др.). На сегодняшний момент имеется порядка двух сотен моделей, в определенной степени описывающих характеристики распространения загрязняющих компонентов в водной среде. Величины, используемые для расчета распространения загрязнения, позволяют определить факторы, характеризующие процесс турбулентного смешения. К ним относят среднюю скорость потока, уклон и гидравлический радиус (Смоляков и др., 1999; Carvalho et al., 1999).

Кроме гидрологических условий водных объектов, на транспорт и миграцию нуклидов в водной среде существенное влияние могут оказывать и морфометрические характеристики русла реки. В частности, авторами (Смоляков и др., 1999) разработана специальная методика типизации водоемов для оценки зависимости интенсивности перемешивания водных масс от морфометрии водных объектов.

Гидрогеохимические показатели состава воды. Существующий в водном потоке широкий спектр соединений радионуклидов для каждого конкретного водотока определяется возможностью одновременного прохождения в нем процессов гидролиза, полимеризации, образования комплексных соединений с неорганическими и органическими веществами. После поступления в водную среду растворенные формы радиоактивных элементов, в зависимости от условий и физико-химического состояния среды, могут вести к образованию различных соединений и изменять степени окисления. В свою очередь, данные процессы контролируются значениями рН и Eh. Существенное влияние на распределение элементов-поллютантов в системе вода – взвешенные вещества оказывает минерализация воды. На формы нахождения радионуклидов могут повлиять и собственно такие гидрогеохимические показатели как тип воды, характер минерализации, изотопный состав, соотношение элементов макро- и микросостава и другие.

Процессы гидролиза. Гидролиз является определяющим фактором формы нахождения металлов в природных водах. Многие из попадающих в природные воды соединений радиоактивных металлов в результате процессов гидролиза могут переходить малорастворимые гидроксиды и другие соединения в интервале рН природных вод. Величина рН речных вод обычно изменяется в пределах от 6,5 до 8,5, а размах лимитов для окислительно-восстановительного потенциала (Eh) от (+300) до (+550) mV (Maurice, 2009). Это означает, что в большинстве случаев природные поверхностные воды имеют слабощелочную реакцию, а металлы с переменной валентностью будут находиться в них в наивысших степенях окисления.

При известном значении рН, когда происходит осаждение элемента из водных растворов в виде гидроксидов, можно прогнозировать его поведение при попадании в водную экосистему.

Известно, что в водных экосистемах со снижением рН среды, происходит поступление в воду катионных форм металлов, то есть десорбция с поверхности твердых частиц. При

изменении уровня рН в сторону увеличения до определенного значения, катионные формы металлов, находящиеся в растворенном состоянии, поглощаются на поверхности твердых частиц либо соосаждаются. При дальнейшем повышении рН за счет гидроксидных комплексов, растворимость металлов вновь возрастает. Однако такие высокие уровни значений водородного показателя, при которых растворимость катионных форм элементов может начать вновь возрастать не достигаются даже для умеренно загрязненных гидроэкосистем.

При росте значения рН наблюдается увеличение растворимости, а в кислой среде металлы, мигрирующие в анионных формах, поглощаются или осаждаются. Растворимость анионных форм металлов имеет отрицательную корреляцию от изменения уровня рН. Присутствие комплексообразователей оказывает существенное влияние на растворимость радиоактивных элементов в водах (Калмыков, 2008; Novikov, 2010 и др.).

Процессы комплексообразования. Процессы комплексообразования в водной среде являются процессами, конкурирующими гидролизу и осаждению элементов в составе взвесей. Обычно, в случае если гидролиз ведет к образованию соединений с малой растворимостью, таких как гидроксиды металлов и их основных солей, то реакция комплексообразования приводит к связыванию ионов металлов в растворимые соединения и удерживанию их в воде. Этот вопрос достаточно детально изучен для тяжелых металлов, как приоритетных загрязнителей во многих регионах (Линник, Набиванец, 1986; Мур, Рамамурти, 1987).

В природных поверхностных водах, содержащих самые разнообразные органические и неорганические растворенные вещества, созданы благоприятные условия для формирования комплексных соединений металлов (Папина, 2001, 2004; Демина, 1982; Tessier, 1995, Мур, Рамамурти, 1987 и др.). Исследователями отмечается, что в пресноводных экосистемах основным комплексообразователем металлов и радиоактивных элементов является РОВ (Carvalho, 1999, Hydrological Forecasting..., 1985; Huber, 1992, Основы прогнозирования..., 1982; Singer, 1997; Варшал, 1979 и др.).

Минерализация воды. Концентрация форм металлов, растворенных в воде в речных системах аридной (сухой) зоны существенно выше, чем в реках с меньшей степенью минерализацией (Папина, 2001). По мнению большого числа исследователей (Линник, Набиванец, 1986; Мур, Рамамурти, 1987 Hydrological Forecasting..., 1985 и др.) увеличение концентрации растворенных форм элементов по мере возрастания солености обусловлено образованием прочных комплексных соединений с минерализацией вод, что приводит к удерживанию элементов в водной среде и усилению реакций десорбции их подвижных форм с поверхности частиц взвеси и донных осадков. Удерживанию элементов в воде способствует также ослабление сорбционного взаимодействия с металлами группы кальция в составе взвешенных частиц (Holly, 1985; Huber; 1992).

Устойчивость коллоидных систем природных поверхностных вод снижается при повышении минерализации. В частности, при смешивании пресных и соленых вод часто наблюдается агрегация коллоидов и увеличение доли взвешенных форм элементов (Maurice, 2009; Stolpe, Hasselov, 2007; Aquatic chemistry..., 1995). Значительную роль в процессах адсорбции растворенных форм элементов играет образование ими прочных органических комплексов гуматной природы с нерастворимыми гуминовыми кислотами, входящими в состав взвесей и донных осадков (Vasyukova, 2009, Ilina et al., 2016, Линник, Набиванец, 1986, Hydrological Forecasting..., 1985; Fischer, 2013; Holly, 1985 и др.).

Главным источником гумусовых веществ в воде являются почвы, поэтому их свойства в водных системах определяются характеристиками расположенных на водосборах почв, что позволяет проследить зональную специфику (Моисеенко и др., 2012; Дину, 2015)

Движущими силами миграционных процессов в воде являются степень изменения значений pH и окислительно-восстановительных условий, а также концентрация РОВ. Межсезонные же колебания суммарного содержания и форм нахождения радионуклидов в поверхностном слое воды также могут быть подчинены механизмам изменения окислительно-восстановительных условий (Папина, 2004; Hydrological forecasting, 1985 и др.).

1.3 Коллоидный транспорт радионуклидов в природных водах

Формы нахождения металлов и радионуклидов, определяются источниками их поступления, механизмами миграционного поведения и химическими свойствами (Ильина, 2011; Калмыков, 2008; Begg et al., 2015; Duff et al., 2001 и др.). Ранее предполагалось, что радионуклиды в легкодоступных формах (прежде всего ионной форме) обладают существенно большей подвижностью в окружающей среде. Однако труднорастворимые соединения радиоактивных элементов могут мигрировать в составе коллоидных частиц различной природы (Демина, 1982; Калмыков, 2008; Ryan, Elimelech, 1996; Buddemeier, Hunt, 1998; Buck, Bates, 1999; Degueldre et al., 2000; Traexler et al., 2004; Salbu, 2006 и др.).

Как отмечает Хархордин (2006), коллоидная гидрогеохимия сформировалась в 30-х годах 20 века, однако дальнейшее развитие этого направления проходило в стороне от отечественной гидрогеохимии. Исследованиями коллоидов занимались в основном почвоведы, химики, геофизики, инженеры-геологи и другие исследователи. Особняком стоит работа Ф.В. Чухрова о проявлениях коллоидного состояния вещества в земной коре (1955), где раскрывается роль коллоидов в процессах миграции вещества, природные воды рассматриваются как среда, в которой возникают коллоиды, образуются «...коллоидные

осадки, испытывающие дальнейшие превращения и дающих разнообразные породы и руды...» (Чухров, 1955).

Коллоидная фракция природных вод в значительной степени определяет миграционную способность радиоактивных элементов, и особенно трансурановых, в поверхностных и подземных водах (Bonito et al., 2018; Durrant et al., 2018; Matsunaga et al., 2004; Mitchell et al., 1991; Salbu 2018 и др.). Исследований по формам нахождения нуклидов в природных водах, выполненных с комплексным подходом и использованием обширного аналитического инструментария, все еще недостаточно несмотря на значительную роль коллоидного транспорта в их миграции. Существуют работы, посвященные моделированию транспорта радионуклидов, учитывающих в той или иной мере перенос вещества в коллоидной форме (Turner, 2006, Фролова, 2018; Александрова, 2016; Мальковский, Юдинцев, 2016 и др.), однако единой, надежной и универсальной модели для трёхфазной системы (раствор-взвешенное вещество-коллоиды) пока не найдено.

Для таких радионуклидов как ^{106}Ru и ^{239}Pu установлено, что в составе коллоидных частиц они могут обладать более высокой подвижностью, чем это предсказывалось методами термодинамического моделирования (Coles, Ramspott, 1982; Kersting, 1999). Скорость миграции с подземными водами таких элементов, как Pu, Am, Eu и т.д. была существенно выше предсказанных термодинамическими расчетами, принимающих в расчет сорбцию на вмещающих породах, образование комплексов и малорастворимых соединений в растворе. В работах (Калмыков, 2008; Kersting, 1999; 2013) подчеркивается, что описание характера миграции плутония с подземными водами нереалистично без учета влияния коллоидов. В частности, недооценка механизма «коллоидного транспорта» в данных радионуклидах привела к ошибкам в расчетах скорости миграции плутония в подземных водах на Невадском полигоне (Buddemeier, Hunt, 1988; Dai et al., 2001; 2005; Kersting, 1999; McCarthy, Zachara, 1989 и др.)

Образование коллоидных растворов. В радиохимии и геохимии радионуклидов выделяют две группы коллоидов – *природные коллоиды и радиокolloиды*. Вторые в свою очередь, в работах по миграции радиоактивных элементов подразделяются на радиокolloиды 2 типов – истинные коллоиды, или коллоиды 1 типа (в зарубежной литературе используются термины *intrinsic colloids* «*true colloids*»; *Eigenkolloide*), образованные конденсацией моно- и полиядерных форм гидролизированных ионов радиоизотопов, то есть в результате синтеза собственной фазы микрокомпонента. Это возникает, когда произведение концентраций ионов выше произведения растворимости этого соединения. К таким коллоидам можно отнести полимерный Pu(IV), коллоидную кремниевую кислоту и др (Kudo, 2001). Истинные коллоиды обладают ограниченным пределом растворимости и устойчивостью в широком диапазоне условий среды. Псевдокolloиды, или коллоиды 2 типа (в иностранной литературе

pseudocolloids, associative colloids, "Fremdkolloides") могут состоять из обломков горных пород, чаще алюмосиликатов, оксигидроксидов железа, гуминовых и фульвокислот на которых радиоактивные элементы могут быть сорбированы механизмами физической адсорбции, хемосорбции, либо ионного обмена. В случае образования псевдоколлоидов как малорастворимые, так и легкорастворимые радионуклиды могут быть ассоциированы с указанными коллоидами 2 типа. Кроме того, радиоактивные элементы могут быть сорбированы клетками микроорганизмов и транспортироваться как *биоколлоиды*.

Принимая во внимание обычные уровни содержания радионуклидов в загрязненных водах, соответствующие константы растворимости, можно сделать вывод, что потенциально может образовываться в них истинные коллоиды способен только уран. Однако следует учитывать, что коллоидные частицы с содержанием техногенных радионуклидов могут поступать в природные воды из источника загрязнения, где их концентрация существенно выше. Поскольку устойчивость продуктов полимеризации и гидролиза трансурановых элементов весьма высока (Kalmykov, Denecke, 2013), скорость разрушения истинных коллоидных частиц может быть ниже скорости их транспорта в процессе разбавления загрязненных вод природными водами. Показано, что коллоидные полимеры Pu(4+) устойчивы в течение многих лет и могут быть выделены из раствора, а их размеры могут достигать сотни нанометров (Романчук и др., 2016; Batuk et al., 2015; Dai et al., 2005; Hirose, Sugimura, 1993; Novikov, 2010; Tkachev et al., 2003). Отмечается, что U (4+) способен образовывать коллоидные полимеры, свойства которых близки к свойствам такового Pu (4+), однако такие соединения были обнаружены только в восстановительной среде (Novikov, 2010; Campanella, 1987).

Для проб природных вод, отобранных в зонах воздействия предприятий ядерно-топливного цикла, наблюдаются определенные закономерности коллоидообразования с участием трансурановых изотопов (Novikov, 2010). Так, в техногенных грунтовых водах элементы трансуранового ряда находятся преимущественно в мелких фракциях коллоидных частиц с преобладающими размерами от 5 до 50 нм, а также в фильтрате (менее 3 нм). По мере разбавления вод доля U и Pu, связанных с коллоидным веществом, увеличивается, причем U преимущественно находится во фракции 3-10 нм, а изотопы Pu – во фракции частиц размерами от 10 нм. Авторы (Novikov et al., 2006, Ткачев, 2008) предполагают механизм сорбции на минеральных частицах (оксидах и оксигидроксидах Fe, Mn) для изотопов Pu.

В загрязненных пластовых водах трансурановые радионуклиды обнаружены во фракциях коллоидов с размерами 10-50 нм, что значительно отличает поведение техногенного урана от природного в незагрязненных подземных пластовых водах. В последнем случае данный радионуклид практически не связан с коллоидными фракциями и находится в состоянии UO_2^{2+} . Оценка степени окисления Pu во фракции фильтрата для грунтовых вод после

мембраны 5 нм показала, что доля Pu(5+) или (PuO₂⁺) была выше, чем после фильтрации через мембрану 200 нм (в пределах десятка процентов), но преобладания этой формы в истинном растворе не зафиксировано. Это свидетельствует о том, что в коллоидный материал способны включаться все формы трансурановых нуклидов (Novikov et al., 2009).

Исследования заряда и устойчивости коллоидных частиц после фильтрации через фильтр 450 нм методом электрофореза в пробах воды позволило установить, что для данного типа грунтовых вод процентное содержание ²³⁹⁺²⁴⁰Pu анионных форм изменяется от 31 до 63% (Novikov, 2010), оставшаяся доля характеризует нейтральные формы данного радионуклида, и в меньшей степени - катионные формы, доля которых не превышала единиц процентов. При сопоставлении с аналогичными результатами по поверхностным водам выявлена более высокая доля катионных форм ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, которые обладают более высокими сорбционными характеристиками в отношении природных минералов (Novikov, 2010; 2018a, 2018b и др.).

Изучение состава коллоидов, которые были отобраны в контрастных окислительно-восстановительных условиях (Novikov et al., 2006; 2009) показало, что они разнородны по распределению микровключений и составу. Так, в окислительных условиях среди преобладающего типа и состава частиц преобладали структуры аморфного оксигидроксида железа с примесями кремния и кальция. Также были обнаружены такие фазы как рансеит (CaMn₅O₉), кварц (SiO₂), плагиоклаз ((Na,Ca)(Si,Al)₄O₈), рутил (TiO₂), гематит (Fe₂O₃), барит (BaSO₄), а также монацит (фосфат редкоземельных элементов). Авторы также сообщают о наличии частиц, содержащих только Sm из всей группы редкоземельных элементов.

Для образцов, отобранных в восстановительных условиях, наиболее часто фиксировались крупные частицы с размерами до десяти микрометров. Источником их происхождения может быть коагуляция или агрегация более мелких частиц. Микрочастицы подземных и грунтовых вод представлены пиритом (FeS₂) и халькопиритом (CuFeS₂), т.е. сульфидами металлов, и в меньшей степени – алюмосиликатными минералами. Авторы (Novikov et al., 2006, Калмыков, 2008, Романчук и др., 2016) отмечают единичную встречаемость микрочастиц барита (BaSO₄), гематита (Fe₂O₃) и монацита.

По сообщениям В. Salbu (1998), такие радионуклиды как ⁹⁹Tc, ¹³⁷Cs и ¹³⁵Sb в стоках комплекса по переработке и хранению отработанного ядерного топлива Селлафилд преимущественно находятся в виде низкомолекулярных коллоидах с размерами, близкими к 20 нм, а также псевдоколлоидах с размерами порядка 100 нм. Подвижность трансурановых элементов в таких растворах со слабоокислительными свойствами возрастает в ряду Pu < Am < Np < U. Авторами было выявлено, что миграция америция и плутония объясняется механизмом коллоидного перемещения частиц размером 3—10 кДа и невысокими коэффициентами их поглощения на вмещающих породах. Во изученных природных системах Am в значительной

степени обнаружен во фракциях наиболее подвижных низкомолекулярных веществ неспецифической природы и фульвокислот, а плутоний, напротив, - во фракциях гидроксидов железа, гуматов кальция, железа и алюминия. Поэтому интенсивность миграции америция существенно выше, чем плутония, что отмечается в подавляющем числе работ по данной проблеме, проводимых в ГЕОХИ РАН и МГУ им. Ломоносова, а также в работах в НЯЦ РК, в которых принимал участие автор (Калмыков, 2008; Новиков и др., 2005, Оценка характера и формы миграции..., 2015, Ткачев, 2008, Novikov, 2010).

Сорбция плутония и стронция гидроксидами железа обнаружена в почвах, донных осадках и других объектах окружающей среды (Dai, 2005; Kersting, 2013, Batuk et al., 2015, Fischer et al., 2013). В отличие от силикатных пород и первичных минералов, гидроксиды железа и глинистые минералы характеризуются высокой сорбционной способностью и прочностью сорбции элементов (Romanchuk et al., 2014).

Расхождения, рассматриваемые в литературе в моделировании коллоидного транспорта радиоактивных элементов, толкования экспериментальных данных, а также отсутствие единой модели, которая смогла бы объяснить миграцию радионуклидов в составе коллоидных частиц в водных системах, определяются, прежде всего, недостатком надежных данных (как для модельных, так и реальных систем), а также недостатком понимания механизмов образования и закономерностей стабильности коллоидных частиц и протекающих на их поверхности реакций сорбции (Salbu et al., 2018, Romanchuk et al., 2014 и др.).

1.4 Исследования форм нахождения радионуклидов на Семипалатинском испытательном полигоне

В результате испытаний на СИП в окружающую среду выброшены радионуклиды с суммарной мощностью взрывов порядка 17 мегатонн (Algazin et al., 1995). Характер 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 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 площадки «Дегелен» с 1996 до 2016 гг. отмечались превышения (в десятки и сотни раз) уровней невмешательства гигиенических нормативов (Проведение комплекса..., 2016), 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 площадки «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 удельная активность в воде может повыситься на порядок в течение 92 лет. Однако, как дополнительно отмечают авторы, расхождение экспериментальных расчётов и теоретических выкладок достигает трех порядков, за исключением штольни №504 площадки «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 форм их нахождения. В частности, в работе (Vintro et al., 2009) установлено, что более 90% Pu в воде техногенного водоема «Телкем-2» находилось в состоянии Pu (3+, 4+), оставшаяся часть, по их исследованиям, находилась в состоянии (PuO_2^{2+}). Повышенную долю восстановленных форм данного изотопа авторы связывали с присутствием в воде большого количества РОВ. Близкие результаты получены для одного из штольневых ручьев (Радиоэкологические обследования...; Dubasov, 2002), где доля плутония во фракции псевдоколлоидов составляла до 20 %, в окисленном состоянии (PuO_2^{2+}) – 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 площадки «Дегелен» и за ее пределы по сравнению с другими радиоизотопами.

Таким образом, изучение форм нахождения техногенных радиоактивных элементов в природных водах имеет небольшую историю, получившее свое развитие несколько позже начала атомной эры. Количество исследований по данному вопросу растет экспоненциально. Если в конце 80-х годов 20 века были только пилотные работы, то к 2007 году насчитывалось более 2500 статей в рецензируемых журналах (Environmental Colloids..., 2007) и десятки монографий и отчетов. Такой подъем отражает актуальность исследования последствий испытаний ядерного оружия, прогнозирования распространения радиоактивного загрязнения, а также безопасности захоронения высокоактивных радиоактивных отходов в глубинные геологические формации.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гетерогенность по составу, происхождению и морфологии частиц, присутствующих в воде, определяет сложность их изучения и ставит вопрос для дальнейшего моделирования поведения загрязняющих веществ, мигрирующих в воде. Существует ряд методов, которые позволяют исследовать формы нахождения радиоактивных элементов и других микрокомпонентов природных вод. К методам, позволяющим физически разделять частицы различного размера либо их непосредственно детектировать, относятся ультрафильтрация, ультрацентрифугирование, обратный осмос, диализ, электрофорез, мембранная экстракция, оптическая спектроскопия (динамическое рассеяние света), а также ряд инструментальных микроскопических и спектроскопических методов (сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, масс-спектрометрия с вторичной ионизацией, рентгеновская и лазерная спектроскопия и др.) а также их комбинации (Александрова, 2016; Поляков, Егоров, 2003; Поляков, 2007; Um, Papelis, 2002 и др.).

В основу методологии данного исследования положен метод последовательного фракционирования с набором фильтров приблизительно от 10 мкм до 1 нм, что составляет почти 4 порядка. Такой подход позволяет выделять при последовательном фильтровании частицы из раствора в зависимости от их размера и дает возможность классифицировать формы нахождения техногенных радионуклидов и микроэлементов как взвешенные, коллоидные и растворенные.

Объектами исследования послужили пробы воды водоисточников СИП и модельные растворы, имитирующие природные воды СИП по составу. Предметом исследования были формы нахождения техногенных радионуклидов в воде.

2.1 Метод каскадной фильтрации для определения форм нахождения радионуклидов в воде

С целью выделения различных форм нахождения техногенных радиоактивных элементов и микроэлементов в воде был определен каскад из 6 фильтров, который позволяет выделять взвешенные, растворенные формы нахождения, а также коллоиды и псевдоколлоиды различного размера. В ходе фракционирования водный раствор последовательно пропускали через фильтры с различным диаметром пор – от 10 мкм (самые крупные) до 3 нм (самые мелкие) от самого крупного до самого мелкого размера, соответственно.

На последних ступенях фильтрации для определения коллоидных форм нахождения были использованы ультрафильтрационные мембраны. Их главной характеристикой является способность задерживать молекулы определенного размера, способом выражения размеров пор которых является номинальная отсекаемая молекулярная масса (НОММ). Такое определение означает, что порядка 90% незаряженных макромолекул сферической формы обозначенной молекулярной массы будут задержаны на фильтре (Ильина, 2011). Таким образом, можно допустить, что мембраны с НОММ равной 10 и 100 кДа имеют поры в среднем 3 нм и 7 нм соответственно. Такое соотношение метрических размеров с номинальным размером пор мембран по молекулярной массе рассчитано исходя из измерения отсекаемых фильтрами соответствующих стандартов, такие как витамины В₁, В₁₂, инсулин и т.д. (Santschi, 2011).

Выражение размера пор фильтра через номинальную отсекаемую массу является общепринятым для фильтров с диаметром пор, близким к размерам молекул веществ (Ильина, 2011; Salbu, 2001; Lind et al., 2006; Buddemeier, Hunt, 1988; Novikov, 2010; Iina et al., 2016; Osmonics 1997; Environmental colloids..., 2007 и др.). Каскадная фильтрация с определенной селективностью позволяет извлекать из воды взвешенные вещества, коллоиды различного размера, а также соединения гуминовых и фульвокислот, а также другие компоненты.

Хотя ИЮПАК определяет верхние и нижние пределы границ размеров коллоидов как 1000 нм и 1 нм соответственно, такой подход относительно геохимических процессов и механизмов все еще остается обсуждаемым (Aquatic chemistry..., 1995; Guo, Santschi, 2007; Gustafsson, Gschwend, 1997; Gustafsson et al., 2000; Buffle, Leppard, 1995; Buffle et al., 1998; Lead et al., 1997, и др.). В работах (Guo et al, 1995; 1996 и др.) также указывают на недостаточную определенность подхода соотношения отсекаемой молекулярной массы концептуальным определением границ коллоидов. Поэтому, необходимо иметь в виду определенную условность такого разделения.

Размер микро- и наночастиц различного происхождения в природных водах изменяется в широком диапазоне (рисунок 2), и в отдельных фракциях могут присутствовать частицы различного происхождения. К примеру, для диапазона 100-1000 нм характерны частицы, которые относят к взвешенным, коллоиды оксигидроксидов Fe, агрегаты молекул гуминовой природы, а также отдельные группы микроорганизмов. При интерпретации полученных результатов при использовании каскадной мембранной фильтрации это также необходимо учитывать.

В данной работе использован фильтр с диаметром пор 450 нм, который упоминается в большом количестве работ как граница между взвешенными веществами и растворимыми, либо взвешенными веществами и суммой коллоидных и растворенных форм (Ильина, 2011, Salbu, 2008, Папина, 2001; Линник и др., 2006; Будников, 1998; Сиротюк и др. 2009 и др.). Также

указанный размер мембран установлен как дискриминатор для определения содержания растворенной формы металлов и отделения взвешенных веществ в стандарте ИСО 17294-2-2006 – Определение микроэлементов методом масс-спектрометрии.

Таким образом, в представленной диссертации фильтр 450 нм определен как граница между взвешенными веществами и коллоидными. В экспериментах по модельным растворам фильтр с диаметром пор 450 нм использован как верхняя граница для отсека взвешенных частиц.

Материал фильтра (мембраны) может сыграть существенную роль при фильтрации, ввиду возможного наличия сорбционных способностей по отношению к компонентам фильтрата, пропускной способности, скорости формирования фильтрационного осадка (кека), способности к растворению органических компонентов материала мембраны и загрязнения ретентата. Поэтому этот аспект также необходимо учитывать при разработке методологии исследования.

В таблице 1 приводится список использованных в работе мембран с отдельными характеристиками.

Таблица 1 – Характеристика мембран, использованных в каскадной фильтрации природных вод СИП и в лабораторных экспериментах

Размер пор, нм	Материал фильтра	Диаметр фильтра, мм	Вариант фильтрации
10000	нейлон	70	безнапорная
1000	полиамид, лавсан, боросиликатное волокно*	70	вакуумная
450	лавсан	70	вакуумная
100	лавсан, полиэфирсульфон*	70	вакуумная
7 (100 кДа)	регенерированная целлюлоза	76	Пресс-фильтрация, Millipore
3 (10 кДа)	регенерированная целлюлоза	76	Пресс-фильтрация, Millipore

*Примечание: * - полиамидный фильтр с диаметром пор 1000 нм и полиэфирсульфоновый фильтр с диаметром 100 нм использовались только для модельных экспериментов.*

Таким образом, в процессе каскадного фракционирования были использованы преимущественно гидрофильные фильтры (за исключением лавсана), которые обладают большими скоростями фильтрации и пористостью.

Лавсановые фильтры были предоставлены Междисциплинарным научно-исследовательским комплексом при Евразийском национальном университете им. Л.Н. Гумилева (АФ РГП Институт ядерной физики, г. Астана, Казахстан). Их преимущество – инертность к компонентам фильтрата, точная калибровка размеров пор, недостатки – низкая скорость фильтрации, невысокая пористость.

2.2 Изучение форм нахождения техногенных радионуклидов в воде в условиях лабораторных экспериментов

Для понимания миграционной способности радионуклидов и их распределения по формам нахождения в природных водах СИП были поставлены модельные эксперименты. В основу приготовления модельных растворов был положен принцип максимальной приближенности к натурному объекту – природной воде, т.е. имитировались природные процессы взаимодействия грунта с водой.

Близкие по исполнению и протоколу исследования работы проводились для изучения распределения органического вещества в придонном нефелоидном слое (Guo et al., 1995) и при изучении выделения коллоид-ассоциированного плутония в экспериментах по ресуспендированию грунта (имитация штормовых условий) в присутствии гуминовых кислот (Santschi, 2006).

Способ приготовления имитирующих растворов позволяет полагать, что в модельном эксперименте взаимодействие фаз в системе грунт:вода является отражением природных процессов, но многократно ускоренных за счет диспергирования частиц и взбалтывания суспензии. В работе принято допущение, что такое способ механического воздействия не нарушает природных свойств грунта.

Приготовление модельных растворов. Модельные растворы (водные вытяжки) для проведения экспериментальных исследований приготовлены с использованием образцов грунта с площадки «Опытное поле» СИП, отобранных из наиболее загрязненных участков, которые характеризовались высоким содержанием таких радионуклидов как ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am и $^{239+240}\text{Pu}$ и дистиллированной воды. До начала проведения лабораторного эксперимента было проведено исследование радионуклидного состава образцов грунта, использованных в дальнейшем для приготовления модельных растворов (таблица 2). Установлено, что образцы грунта №1, №4 и №5 наиболее загрязнены по изучаемым радионуклидам.

К навеске грунта массой 150 г приливали дистиллированную воду в соотношении 1:10 для грунта и воды соответственно. Нумерация модельных растворов соответствовала номеру взятого для экспериментов образца грунта. Суспензию в течение 1 часа подвергали

ультразвуковому воздействию частотой 50 Гц для лучшего диспергирования, затем в течение 1 часа встряхивали на шейкере и оставляли в состоянии покоя в течение 24 часов.

Таблица 2 – Радионуклидный состав образцов грунта, использованных для приготовления модельных растворов

№ п/п образца грунта	Удельная активность, Бк/кг			
	^{137}Cs	^{90}Sr	^{241}Am	$^{239+240}\text{Pu}$
1	$(2,6\pm 0,3)\cdot 10^4$	$(9,0\pm 0,9)\cdot 10^4$	$(4,9\pm 0,5)\cdot 10^6$	$(5,9\pm 0,6)\cdot 10^7$
2	$(3,4\pm 0,3)\cdot 10^2$	$(9,0\pm 0,9)\cdot 10^2$	$(7,9\pm 0,8)\cdot 10^5$	$(6,4\pm 0,6)\cdot 10^6$
3	90 ± 10	$(7,4\pm 0,7)\cdot 10^2$	$(4,6\pm 0,5)\cdot 10^5$	$(5,6\pm 0,6)\cdot 10^6$
4	$(7,4\pm 0,7)\cdot 10^3$	$(8,0\pm 0,8)\cdot 10^3$	$(1,4\pm 0,2)\cdot 10^6$	$(9,8\pm 1)\cdot 10^6$
5	$(3,9\pm 0,4)\cdot 10^4$	$(3,5\pm 0,4)\cdot 10^4$	$(5,9\pm 0,6)\cdot 10^4$	$(6,0\pm 0,6)\cdot 10^5$

Примечание: модельные растворы №№ 6 и 7 приготовлены из смешанных в разных соотношениях образцов грунта №№ 1, 2 и 5.

Непосредственная предфильтрация раствора без центрифугирования приводила к быстрому забиванию пор фильтра и значительному снижению скорости фильтрации, что могло привести к существенным артефактам из-за коагуляции осадка и образования на поверхности мембраны фильтрационного слоя (filter cake), способного обладать адсорбционными свойствами по отношению к фильтранту (раствору до фильтрации) и задержке более мелких частиц фильтрационным слоем. Поэтому, после отстаивания, надосадочную часть аккуратно декантировали и центрифугировали при скорости 2500 об/мин в течение 15 минут для удаления почвенных частиц.

Однако при экспериментальных исследованиях выявлено, что некоторые модельные растворы оставались после всех операций оптически неоднородными (мутными) относительно дистиллированной воды. Поэтому был выполнен анализ модельных растворов на содержание микрочастиц. Результаты центрифугирования модельного раствора, показали наличие в растворе частиц с размерами от 100 нм до 7 мкм (рисунок 3) с максимумами распределения, соответствующими размерам частиц 0,2 и 2 мкм. Исходя из формулы Сведберга-Николса, было рассчитано, что для удаления частиц крупнее 450 нм, время центрифугирования необходимо увеличить в 3 раза. Таким образом, для устранения мутности растворов время центрифугирования увеличено до 45 минут, что позволило получить растворы без почвенных частиц. После центрифугирования модельные растворы фильтровались через мембранный фильтр с размером пор 450 нм (предфильтрация) и выдерживались в течение 12-24 часов при

температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Далее модельный раствор подвергали последовательной каскадной фильтрации с использованием фильтров с размерами пор 450 нм, 100 нм, 7 нм (100 кДа) и 3 нм (10 кДа).

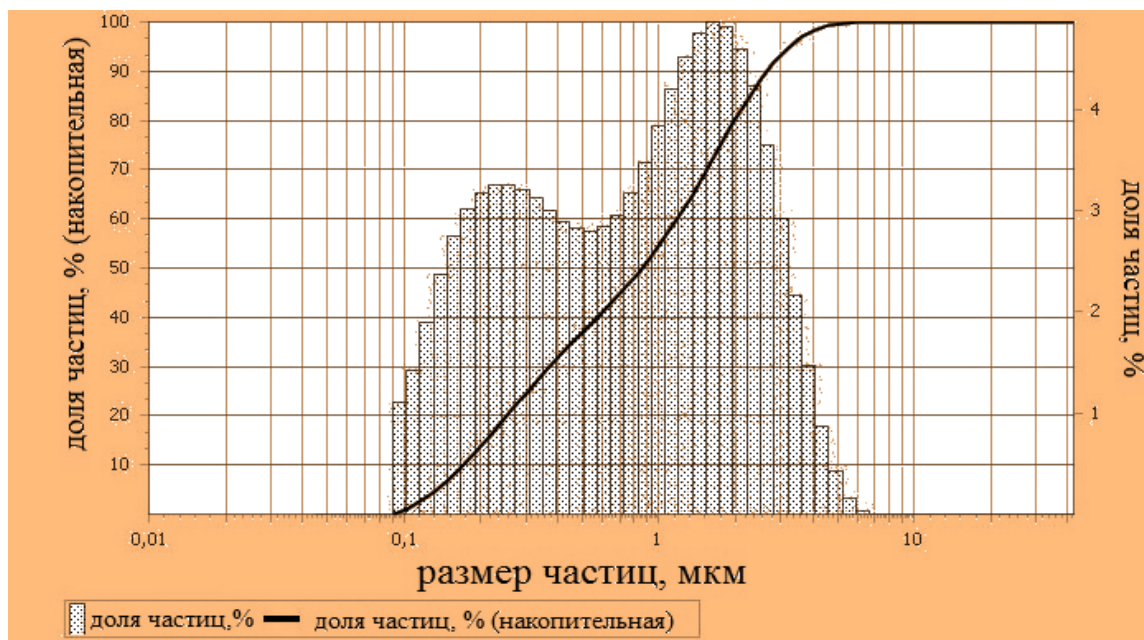


Рисунок 3 – Распределение микрочастиц в модельном растворе по их размеру до увеличения времени центрифугирования

Такой способ приготовления модельных растворов позволяет получить близкую к природным условиям «матрицу» макрокомпонентного состава, а также получить в водном растворе формы нахождения радионуклидов, которые могли бы образоваться в аналогичных природных процессах.

Подготовка проб к анализу. В процессе каскадной фильтрации модельных растворов после каждой ступени отбиралась аликвота объемом 300 мл и передавалась на определение радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am и $^{239+240}\text{Pu}$. Параллельно, для элементного анализа отбиралась аликвота объемом 20 мл и такая же по объему аликвотная часть раствора для измерения pH, Eh и контроля общего содержания.

Моделирование влияния физико-химических параметров воды и макрокомпонентного состава на формы нахождения. Известно, что макрокомпонентный состав, ионная сила раствора, уровень pH и содержание органических веществ могут существенно повлиять на распределение форм нахождения радиоактивных элементов в водных системах. Это может быть выражено в изменении интенсивности коллоидообразования в воде под влиянием изменения указанных параметров, степени сорбции взвешенными частицами, а также комплексообразованием и флокуляцией частиц (Environmental colloids..., 2007). Использование

моделирование состава воды в условиях лабораторного эксперимента является наиболее доступным решением этой задачи, учитывая возможную динамичность состава воды природных объектов. К его преимуществам можно отнести возможность моделирования факторов в диапазоне, охватывающем реальные значения в природных водах, которые могут встречаться в районах с радиационным загрязнением и, особенно на СИП, изолированное исследование каждого фактора, заведомо детектируемое значение содержания исследуемых радионуклидов в модельных системах, а также существенно меньший объем раствора для каскадной фильтрации по сравнению с природными объектами. К недостаткам метода можно отнести неполную идентичность химического состава модельных растворов природным водам, а также ограниченность оценки воздействия физико-химических факторов, определяющих формы нахождения радиоактивных элементов в воде, которые могут оказывать как сочетанное влияние, так и нивелировать степень действия друг друга.

Для установления влияния величины рН в полученный модельный раствор вносили 0,1 М HCl либо 0,1М NaOH до достижения заданной величины при непрерывном перемешивании и контролировали потенциометрически. Исходя из наиболее встречающихся на СИП значений рН воды, был выбран диапазон значений водородного показателя от 5,5 до 8,5 с шагом в 1,0.

Для установления влияния степени минерализации и основных макрокомпонентов воды в модельный раствор вносили навески солей NaCl, Na₂CO₃, MgSO₄, CaCl₂, из расчета на концентрацию в растворе 0,1, 1, 10 г/л.

Для установления влияния содержания растворенного органического вещества в пробы вносили маточный раствор с рН=8,2 и содержащий гуминовые вещества в концентрации 15 мг/мл. до достижения в растворе концентраций 10, 30 и 50 мг/л. Исходный раствор органического вещества получали из почвы, отобранной на участке, удаленном от радиационного загрязнения и не имеющем следов техногенной нарушенности. Гуминовые вещества из почвы выделяли методом Пономаревой и Плотниковой (1980), с изменениями. В частности, навеску почвы заливали 0,1 М раствором NaOH, выдерживали 10-12 часов и затем отделяли экстрагент от навески декантированием. Полученный щелочной экстракт обессоливали на катионите КУ-2*8 и элюировали 0,05 М раствором NaOH, затем доводили рН раствора до 8,2 и аттестовывали раствор на содержание гуминовых веществ. Отношение гуминовых и фульвокислот (ГК/ФК) устанавливали путем осаждения гуминовых кислот при рН = 2, фильтрованием через мембрану 450 нм и дальнейшего определения общего органического углерода.

Все растворы после процедур моделирования их состава выдерживали в течение 12 часов при $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ и затем подвергали каскадной фильтрации по той же схеме.

2.3 Определение форм нахождения радионуклидов в природных водах

Выбор объектов для исследования форм нахождения техногенных радиоактивных элементов в природных водах обусловлен ранее проведенными изысканиями в НЯЦ РК, анализе литературного материала по общему содержанию радиоизотопов в водоисточниках СИП (Разработка системы..., 2014; Изучение современного...2011, Разработка новых..., 2015; Оценка характера..., 2015; 2016; Паницкий, 2010, Лукашенко, 2016, Aidarkhanov et al, 2013), а также неопубликованных работ автора.

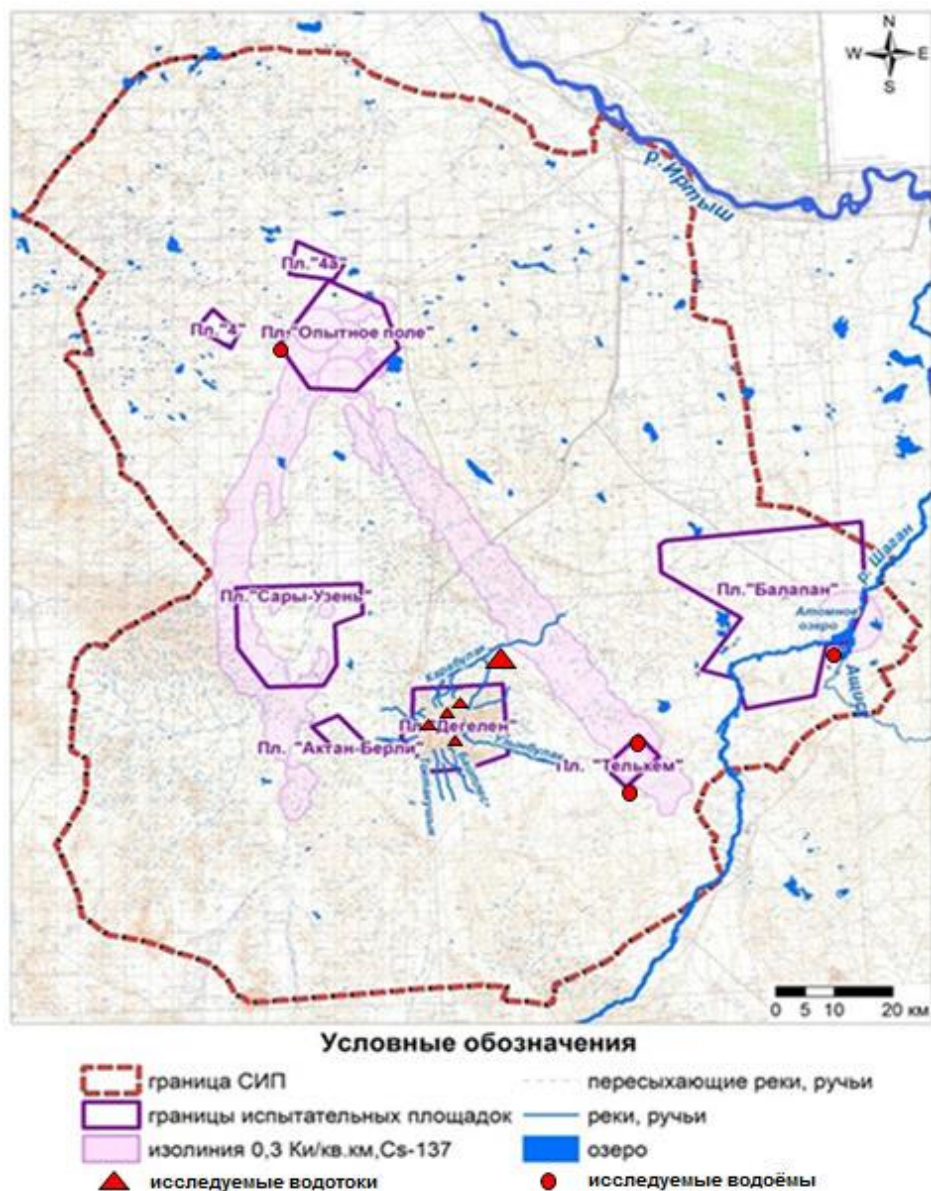


Рисунок 4 – Картосхема отбора проб воды с территории СИП

Среди критериев выбора объекта исследования были наличие источника радиоактивного загрязнения, географическое расположение, протяженность и площадь водосборного бассейна,

наличие стока за пределами испытательных площадок для водотоков, а также степень загрязненности, размеры и особенности общехимического состава для водоемов.

Для фракционирования форм нахождения методом каскадной фильтрации было исследовано 10 водоисточников (рисунок 4), в том числе 4 водоема, 5 водотоков штолен с водопроявлением испытательной площадки «Дегелен» и ручей Карабулак (рисунок 5). Формы нахождения радионуклидов, отдельных микроэлементов, а также размер, состав и морфология коллоидных частиц исследованы наиболее детально для 4 водоисточников (озеро Телкем-2, воронка В-1, водотоки штолен №№ 177 и 503). В выбранных для детального изучения водных объектах в ранее проведенных исследованиях (Разработка системы..., 2014; Изучение современного...2011; Оценка характера..., 2015; 2016; Лукашенко, 2016) фиксировались изотопы $^{239+240}\text{Pu}$, достигающие, либо превышающие уровень невмешательства для питьевых вод, установленные гигиеническими нормативами (Санитарно-эпидемиологические требования..., 2015).

Распределение форм нахождения радионуклидов и отдельных элементов изучено на примере ручья Карабулак, один из притоков (крайний правый) которого формируется в зоне влияния штольни №504 испытательной площадки «Дегелен» и имеет водосток за пределами данной площадки.

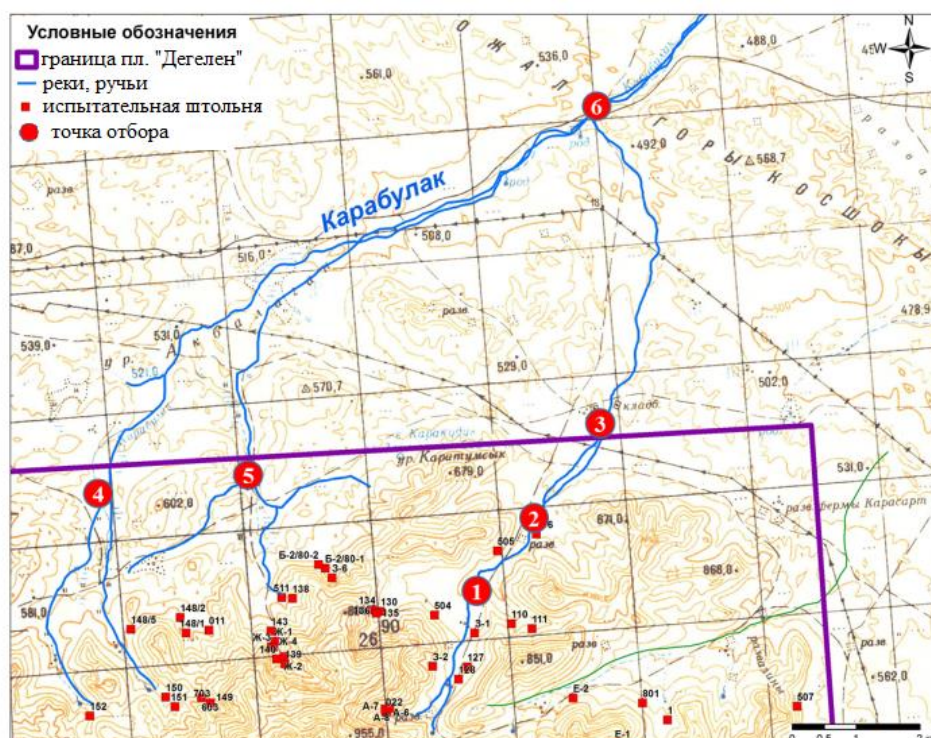


Рисунок 5 – Схема отбора проб воды ручья Карабулак площадки «Дегелен»

Пробы воды ручья Карабулак и его основных притоков отбирались в соответствии со схемой, представленной на рисунке 5. Для анализа воды на формы нахождения радиоактивных

элементов исследованы точки (1-3) крайнего правого притока ручья Карабулак, ниже по течению от штольни 504 с промежутком между точками приблизительно 1-1,5 км до границы испытательной площадки «Дегелен», 4 и 5 – двух левых притоков ручья, формирующих основное русло ручья, на границе испытательной площадки «Дегелен», 6 – вода ниже места слияния притоков одноименного горного массива. Забор воды производили из середины русла ручья на глубине 10-15 см.

Отбор проб воды проводился в соответствии с требованиями ГОСТ 17.1.5.05-85, избегая места слабого водообмена. Объем проб воды для каскадной фильтрации составлял 10 л, для макрокомпонентного состава – 1,5 л. Пробы отбирали в чистые полиэтиленовые емкости, избегая попадания посторонних примесей. Эксперименты по каскадной фильтрации проводили непосредственно на месте, сразу после проведения отбора проб воды. Все фильтры перед экспериментом вымачивали в деионизованной воде в течение минимум 24 часов с трехкратной сменой промывных вод. При каскадной фильтрации первой стадией была предфильтрация проб воды с использованием нейлонового сетчатого фильтра с размером пор 10 мкм, далее пробы подвергали каскадному фракционированию, согласно представленной схеме (рисунок 6).

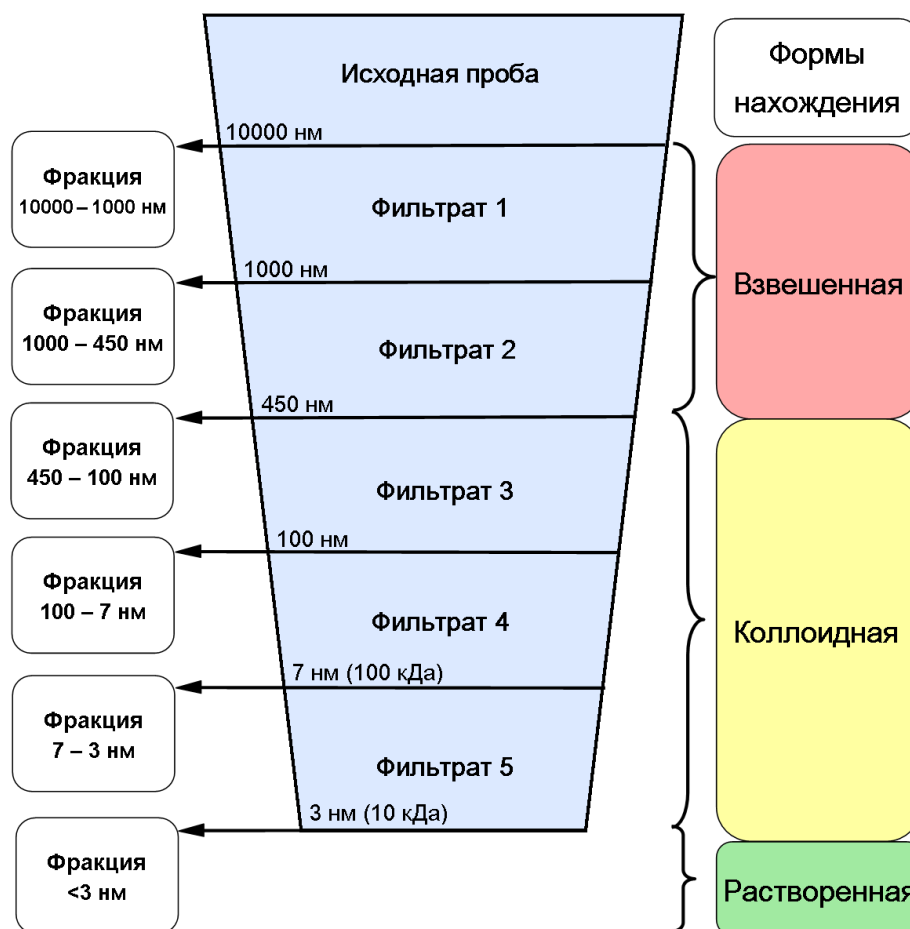


Рисунок 6 – Схема последовательной каскадной фильтрации для определения форм нахождения техногенных радионуклидов

Скорость фильтрации определялась по объему воды, прошедшей за единицу времени и поддерживалась на уровне, определенным в начале фильтрации. При снижении скорости фильтрования проводили смену мембраны. Раствор для фильтрования не перемешивался.

В процессе каскадной фильтрации после каждой ступени отбирались аликвоты объемом 1500 мл для определения радионуклидов с предварительным концентрированием, 20 мл – для определения pH/Eh, 20 мл – для определения элементного анализа и 20 мл – для определения содержания растворенного органического углерода.

В аликвоты проб, отобранные в процессе каскадной фильтрации для радиохимического анализа, добавляли концентрированную HNO_3 до $\text{pH} = 1-2$ и подогревали при температуре $90-95\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов для перевода всех форм нахождения в растворенную и предотвращения адсорбционных потерь, после чего пробы передавались на определение радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am и $^{239+240}\text{Pu}$. В случае, если в образцах воды фиксировались значения растворенного органического углерода выше предела обнаружения, пробы для радиохимического анализа дополнительно обрабатывались концентрированной H_2O_2 из расчета 1 мл на 1 л воды и кипятились дополнительно до полного улетучивания перекиси водорода, аналогично аналитическим процедурам, описанным в (Методика определения..., 2001) при радиохимическом выделении изотопов радионуклидов.

Фильтры после этапов фильтрации подвергали процедуре полного кислотного разложения с использованием концентрированных HF и HNO_3 и передавали на радионуклидный анализ для расчета материального баланса. Часть фильтров, либо их дубли (при смене фильтров в процессе фильтрации), сохранялись для проведения исследований по характеристике частиц. Следует отметить, что из-за инструментальной погрешности измерений радионуклидов в фильтрате, достигавшей 20 %, после этапов каскадного фракционирования, часто наблюдалось недостоверное изменение остаточной удельной (объемной) активности изучаемых радиоактивных элементов. Так, например, при использовании в расчетах долей форм нахождения по разнице удельной активности в фильтрате для ^{90}Sr , все 100 % будут относиться к фракции менее 3 нм, однако данный радионуклид фиксируется непосредственно на фильтрах. Поэтому фильтры, использованные для фракционирования, подвергали кислотному разложению и измеряли в них содержание радионуклидов. Это позволило выявить более достоверное распределение радиоактивных элементов при фракционировании.

2.4 Аналитические исследования и статистическая обработка

Минерализацию, рН и Eh проб воды после каскадной фильтрации измеряли с помощью анализатора жидкости лабораторного серии Анион 4100. Содержание основных ионов воды определяли в соответствии с методами, описанными в стандарте ГОСТ 26449.1-85.

Содержание растворенного органического вещества измеряли методом бихроматной окисляемости с фотометрическим окончанием на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ. В модельных экспериментах по влиянию содержания органического вещества на распределение форм нахождения радионуклидов содержание растворенного органического вещества определяли напрямую по оптической плотности раствора на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ. Часть образцов также анализировалась на содержание общего и органического углерода методом каталитического сжигания на приборе Vario TOC cube.

Радиохимические и спектрометрические анализы проводились в соответствии с методиками (Методика определения... 2001; Активность радионуклидов ...1991, Методика определения... 1998). Определение ^{137}Cs и ^{241}Am проводили гамма-спектрометрическим методом на гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором из особо чистого Ge колодезного типа производства ORTEC после предварительного концентрирования с добавлением меток ^{134}Cs и ^{243}Am . Калибровка гамма-спектрометра и контроль воспроизводимости результатов измерений выполнялась с помощью аттестованных источников, содержащих радионуклиды рядов распада урана-238, тория-232 и отдельно - калия-40. Радионуклид ^{90}Sr измеряли по ^{90}Y методом бета-спектрометрии (регистрация излучения Черенкова) с использованием жидкостинцилляционного спектрометра TriCarb серии 2900 с коррекцией на цветное гашение образца, удельную (объемную) активность $^{239+240}\text{Pu}$ определяли после предварительного радиохимического выделения и ионообменной очисткой с последующим электроосаждением на металлическом диске методом альфа-спектрометрии с использованием спектрометрической установки Alpha Analyst, производства Canberra.

Размеры частиц в модельных растворах определяли методом лазерной дифракции на приборе Analysette 22 MicroTec Plus с блоком диспергирования в жидкой среде. Расчет размеров частиц проводился с помощью модели Ми (Куликов, Кошлан, 2015).

Изотопный состав воды определялся методом внеосевой интегральной резонаторной спектроскопии на высокочувствительном изотопном анализаторе воды LGR 912-0008. В качестве стандартного раствора для калибровки использовались образцы международного стандарта океанической воды VSMOW (МАГАТЭ). Точность определения ^2H и ^{18}O составила $\pm 1\%$ и $\pm 0,5\%$ соответственно.

Элементный состав проб воды и кислотных выщелатов фильтров определяли методами ОЭС-ИСП на приборах iCAP 6300 Duo и Optima8300DV и МС-ИСП на приборах Elan-9000, Agilent 7600, Elan-6100, Thermo Element XR в соответствии со стандартом ИСО 17294-2-2006.

Определение характеристик коллоидных частиц подробно раскрыто в подразделе 2.5 диссертации.

Материальный баланс распределения элементов при каскадной фильтрации рассчитывали с учетом суммы концентраций на фильтрах, приведенные на отфильтрованный объем, и фильтратов.

Для построения кривых изменения активности при каскадной фильтрации использовали сплайнное сглаживание с интерполяцией Безье, для построения дифрактограмм элюирования элементов при поточном фракционировании – сглаживание методом взвешенной скользящей средней.

При обсуждении результатов распределения радионуклидов в воде, под удельной активностью подразумевалась активность, приведенная на единицу массы или объема образца, то есть объемная активность для воды. Поскольку плотность природных вод близка к 1 кг/дм^3 , то удельная активность радионуклида (Бк/кг) и его объемная активность (Бк/л) в образце примерно равны, поэтому данный термин трактуется в работе равнозначно.

Для обеспечения качества аналитических исследований использовался набор инструментов внутрилабораторного, внешнего и межлабораторного контроля, установленный в организациях проведения аналитических работ на момент проведения испытаний. Статистическая обработка полученных данных осуществлялась с помощью пакетов Statistica, OriginPRO, Microsoft Excel.

2.5 Исследование характеристик взвешенных и коллоидных частиц в воде

Транспорт радионуклидов в водных экосистемах в настоящее время рассматривается с позиции трехфазной системы: взвешенное вещество, коллоиды и раствор. С учетом эколого-геохимических аспектов, перенос радионуклидов посредством механизма коллоидного транспорта частиц, содержащих радиоактивные изотопы, является наиболее опасным, поскольку его скорости могут достигать скорости движения водотоков в поверхностных водах и скорости движения подземных вод. Установление состава, размера частиц, ассоциации с различными компонентами природных вод, а также их стабильность позволят получить информацию о мобильности коллоидов в данных природных условиях и их вкладу в миграцию радионуклидов на территории СИП и прилегающих территориях.

Характеризация коллоидных частиц была проведена для 4 водных объектов СИП – водоемов Телкем-2 и В-1, а также водотоков, вытекающих из штолен №177 и №503 горного массива «Дегелен». Для части модельных растворов (с добавленным органическим веществом) также проводили поточное фракционирование.

Для характеристики 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 характеристики коллоидных частиц, содержащий большую часть коллоидов исходной пробы и хранился в охлажденном виде. Поскольку концентрат коллоидов анализировался более чем через 3 месяца после отбора проб, определяли кинетику стабильности коллоидных частиц для оценки репрезентативности полученных данных. На протяжении 120 суток 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.

Учитывая особенности способа концентрирования коллоидов, когда более мелкие частицы могли пройти через мембрану в начале фильтрации до образования фильтрационного

кека и задержки им более мелких частиц, длительного хранения проб (несколько месяцев), возможных эффектов поляризации молекул из-за эффекта обратноосмотического концентрирования, влияния микроорганизмов, концентрация коллоидных частиц в работе рассматривается только как оценочная величина.

Исследование размера, состава и морфологии взвешенных и коллоидных частиц проводили с помощью ряда инструментальных методов, доступных в Институте обращения с радиоактивными отходами Технологического института Карлсруэ (KIT-INE), Германия.

Размеры коллоидов исследовали с помощью методов фотокорреляционной спектроскопии или динамического рассеяния света (ДРС, ФКС или PCS), регистрации пробоя лазерного излучения (LIBD), фракционирования частиц в асимметричных потоках сопряженного с УФ-спектрофотометром, детектором многоугольного статического лазерного рассеяния света и масс-спектрометром с индуктивно-связанной плазмой (As-FIFFF/UV-Vis/MALLS/ICP-MS или AF4). Морфологию и фазовый контраст коллоидных частиц определяли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме.

Дзета-потенциал. Для определения устойчивости коллоидных частиц был определен дзета-потенциал (ζ -потенциал), который является практически единственным доступным способом для оценки электрокинетических характеристик коллоидных частиц. Электростатическое отталкивание частиц является одним из ключевых факторов понимания стабилизации коллоидов. На границе раздела коллоид:вода в дисперсных системах на поверхности коллоидов возникает двойной электрический слой. Дзета-потенциал является выражением потенциала на месте разрыва двойного электрического слоя при перемещении твердой (коллоидная частица) и жидкой фаз (вода) относительно друг друга.

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

Фотокорреляционная спектроскопия. Метод фотокорреляционной спектроскопии или динамического рассеяния света (ФКС, ДРС или PCS) широко используется при исследованиях растворов, содержащих коллоидные частицы. Принцип метода измерения размеров частиц основан на измерении флуктуаций интенсивности рассеянного света, которые возникают из-за неоднородности среды в растворе, содержащем коллоидные частицы.

Данный метод определен стандартом ИСО 22412 как базовый для измерения размеров частиц в диапазоне, характерном для коллоидных систем.

В соответствии с технической спецификацией коммерчески доступных приборов, диапазон измерения размеров частиц декларируется в пределах от 0,3 нм до 3 мкм. Однако учитывая полидисперсность природных коллоидов, наиболее надежные данные можно получить для частиц с размерами от 50 нм до 1000 нм (Kung, 2000; Takala et al., 2006). Также известно, что измерения размеров частиц природных коллоидов методом ФКС наиболее информативно для крупных коллоидов (Plashke et al., 2001).

К недостаткам данного метода можно отнести ограниченность измерений коллоидов с размерами менее 50 нм. Мелкие коллоиды могут оптически «замаскированы» крупными частицами (Zanker et al., 2000). К тому же крупные коллоиды вносят большой вклад в интенсивность светорассеяния, даже при их меньшей концентрации (Поповецкий, Булавченко, 2016).

Эффективный гидродинамический диаметр коллоидов определяли на приборе NanoBrook 90Plus PALS с диодным красным лазером мощностью 35 мВт при длине волны 640 нм и рассеивании лазерного излучения на угол 90°. Время измерений – 180 с, повторность – трехкратная. Расчет диаметра проводили с помощью алгоритма мультимодального анализа методом неотрицательных наименьших квадратов (NNLS). В случае, если размеры частиц отдельных компонент отличались друг от друга менее чем в три раза, расчет гидродинамического диаметра коллоидов проводили по формуле Стокса-Эйнштейна (Einstein, 1905).

Метод регистрации лазерного пробоя (LIBD). Данный метод является очень чувствительным методом прямого определения концентрации коллоидов и их размеров. Принцип действия метода заключается в фокусировании мощного лазерного излучения на поверхности коллоидных частиц. В фокусе достигается условие диэлектрического пробоя, что дало название англоязычному термину для данного метода (Laser Induced Breakdown Detection). Данное явление приводит к возникновению интенсивно светящейся лазерной плазмы. Способ детектирования заключается в непосредственной регистрации оптической вспышки, либо пьезоэлектрического эффекта, в отличие от метода лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (в литературе ЛИЭС или LIBS), где световое излучение, индуцированное лазерной искрой спектрально разрешается с помощью монохроматора Черни-Тернера (Bundschuh et al., 2001).

Разновидность детектора лазерного пробоя с оптической регистрацией позволяет установить средний гидродинамический диаметр коллоидов, акустический регистратор путем изменения энергии лазерного излучения позволяет построить накопительную S-кривую и получить распределение коллоидов по размерам.

Достоинства этого метода в исключительной чувствительности (на несколько порядков ниже, чем фотокорреляционная спектроскопия), возможность определения коллоидов с размерами менее 100 нм. К недостаткам можно отнести невозможность получения информации по элементному составу коллоидов, высокие требования к чистоте анализа, низкая чувствительность к низкомолекулярным (с размером менее 10 нм) органическим коллоидам с высоким содержанием воды в структуре.

Система снабжена твердотельным лазером Nd-YAG с генерацией второй гармоники (длина волны – 532 нм), излучение проводится в импульсном режиме.

Для исследования были доступны два прибора – с оптическим и акустическим регистратором.

Измерения размеров коллоидов природных вод СИП проводились по изолированной схеме на обоих приборах – с использованием статической кюветы и совместно – с использованием проточной кюветы и циркулированием образца со скоростью 4 мл/мин в замкнутом контуре во время проведения анализа. Измерения проведены в двукратной повторности. Расхождения между параллельными измерениями и способами анализа (в статической и проточной кювете) находились в пределах 8-10 %. В диссертации представлены усредненные значения всех серий измерений.

Установленный предел обнаружения составляет $5 \cdot 10^6$ частиц/мл для коллоидов размера 20 нм и $1 \cdot 10^5$ частиц/мл для частиц размером 900 нм.

Фракционирование частиц в асимметричном потоке с мультidetекторным сопряжением. Для обозначения метода используются аббревиатуры ФПП, ФАП, FFF, A4F, A4F-MD, для удобства при описании данного метода будет использоваться обозначение «поточное фракционирование».

Метод основан на способности частиц распределяться в потоке с приложением внешнего поля по размеру и соответственно, элюироваться из системы с разной скоростью. Сопряженные системы фракционирования с детекторами определения отдельных компонентов природных вод и характеристик коллоидов позволяет получать информацию о составе и распределении размеров частиц, а также связи микроэлементов с той или иной фракцией (Vouby et al., 2008; Baalouousha et al., 2011 и др.). Результаты представляются в виде дифрактограмм, где распределение концентраций элементов, размеров микро- и наночастиц, содержание органического вещества выражены в зависимости от времени элюирования, которое коррелирует с размером частиц. Метод наиболее близок к гель-фильтрации и является его расширенным приложением. В книге «Геохимия подземных вод» С.Р. Крайнова с соавторами (2012) метод гель-фильтрации определяется как наиболее значимый экспериментальный метод определения миграционных форм химических элементов, устанавливающий прямые

геохимические связи между элементами и органическими соединениями, различающиеся по молекулярной массе, и следовательно – их геохимическими характеристиками.

Экспериментальные исследования коллоидных частиц осуществляли с использованием установки HRFFF 10.000 Postnova Analytics, сопряженной с УФ-спектрофотометром с измерением оптической плотности при длине волны 225 нм (высокая интенсивность поглощения гуминовых и фульвокислот), детектором многоугольного статического лазерного рассеяния (угол рассеивания 90°) для определения гидродинамического диаметра частиц и масс-спектрометром с индуктивно связанной плазмой марки Elan 6000.

Калибровка ранее обсужденных методов определения в подразделе 2.5 размеров коллоидов, определения их среднего гидродинамического диаметра и распределения частиц по размеру проводилась с использованием набора стандартов полистирольных сфер «Nanosphere» производства Thermo Scientific. Соответственно, допущением является то, что изучаемые коллоиды, аналогично стандартам, имеют сферическую форму.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ, АФМ). Данный метод позволяет определить размеры и морфологию коллоидов и их форму, а также установить «фазовый контраст» по характеру взаимодействия образца с кантилевером (игла-микромеханический зонд).

Измерения проводились на атомно-силовом микроскопе марки Nanoscope IV. Образцы готовились путем нанесения суспензии концентрата коллоидов на пластинку мусковита и высушивания при комнатной температуре. Исследования проводились в полуконтактном и контактном режимах с кантилевером из нитрида кремния.

Состав осадка на фильтрах изучали методами СЭМ-ЭДС на приборе FEI Quanta 650 FEG с системой микроанализа NORAN System7 и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе PHI 5000 VersaProbe II.

Снимки цифровой радиографии получены с помощью системы CyclonPlus Perkin Elmer на фотоиндуцирующем люминофорном экране-планшете на основе составных солей бария, допированных (активированных) европием ($\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$) с выдержкой от 6 часов.

3. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ В УСЛОВИЯХ МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для детального понимания распределения форм нахождения техногенных радионуклидов были поставлены лабораторные эксперименты в контролируемых условиях с растворами, имитирующие природные воды по составу. Как было обсуждено выше, в природных водах имеется объективная сложность определения форм нахождения радионуклидов из-за их ультранизких количеств (Ure, Davidson, 2002). Искусственное же добавление радиоактивных меток в природные воды не всегда позволяет получить модельные растворы, адекватно демонстрирующие возможное распределение форм нахождения, обусловленное природными процессами. Поэтому при приготовлении модельных растворов использован принцип приближенности к природным процессам взаимодействия грунта с водой, где в лабораторных условиях скорость процессов взаимодействия фаз в системе грунт-вода была многократно увеличена за счет механического воздействия (диспергирования частиц и взбалтывания). Соответственно, для получения заведомо детектируемых активностей изучаемых радионуклидов использовался грунт, отобранный с наиболее загрязненных испытательных площадок СИП.

Немаловажным при изучении форм нахождения радионуклидов методом каскадной фильтрации является определение и элементного состава. Во-первых, радиоактивные элементы содержатся в воде в следовых концентрациях, поэтому они будут мигрировать в условиях, которые создадут макрокомпоненты или типоморфные элементы (Перельман, Касимов, 1999). Во-вторых, по поведению в природных системах и особенностям миграции, элементы и радионуклиды образуют общие геохимические группы. Детальное исследование элементов, входящих в эти группы, может быть информативным для понимания механизмов, определяющих форму нахождения техногенных радионуклидов.

В главе рассмотрены результаты изучения форм нахождения техногенных радионуклидов в условиях модельных экспериментов, определено влияние ряда факторов (величина рН, степень минерализации, солевой состав, концентрация органического вещества) на распределение форм нахождения радионуклидов. В главе использованы результаты исследований, опубликованные в работах автора (Торопов, 2017; 2018).

3.1 Формы нахождения техногенных радионуклидов и микроэлементов в модельных растворах

Распределение форм нахождения радионуклидов изучалось на примере серии модельных растворов, приготовленных из различных образцов грунта, отобранных в загрязненных участках СИП. В данном подразделе также рассмотрены модельные растворы, приготовленные для эксперимента по влиянию физико-химических параметров воды на распределение форм нахождения радионуклидов, для которых не производилась корректировка рН ($pH = 7,02$) и не добавлялось растворенное органическое вещество. Таким образом, представлен анализ распределения форм нахождения радиоактивных элементов в совокупности в 7 модельных растворах.

По результатам измерений физико-химических параметров модельных растворов и содержания макрокомпонентов было выявлено, что полученные модельные растворы (водные вытяжки) отличались между собой по физико-химическим свойствам, что, в первую очередь, может определяться характеристиками грунта, который использовался для их приготовления (таблица 3).

Таблица 3 – Главные компоненты состава модельных растворов, мг/л

Образец	МР №1	МР №2	МР №3	МР №4	МР №5	МР №6	МР №7
pH	7,55	8,20	8,40	7,81	6,20	7,02	7,49
Минерализация	320	600	720	540	430	320	270
POB	3±1	18±6	40±8	25±7	<10*	<10	7±1
HCO ₃ ⁻	172	238	286	234	191	202	188
SO ₄ ²⁻	19,8	179	193	71	110	18,3	74
Cl ⁻	94,8	92	125	152	73,3	82,8	70,2
Ca ²⁺	59	96	75	72	81	66	62
Mg ²⁺	8,8	14,2	13,4	11	10,1	11,8	12,6
Na ⁺	49	92	164	117	57	40,2	57
K ⁺	2,3	7,8	6,8		3,4		

*Примечание: МР – модельный раствор, * – чувствительность метода определения POB была ограниченной (10 мг/л), однако качественно органическое вещество гуминовой природы было детектировано методом УФ-спектроскопии во всех растворах (полуколичественно). Численные значения содержания POB <10 мг/л представляют собой концентрацию общего органического углерода, полученные методом каталитического сжигания.*

Так, уровень рН полученных модельных растворов колебался в диапазоне от 6,2 до 8,4, что характерно для нейтральных и слабощелочных вод. Общая минерализация изменяется от 320 до 720 мг/л, что позволяет их соотносить с пресными водами. Содержание растворенного органического вещества варьировало от 3 до 40 мг/л. Анализ полученных данных показал, что по своему химическому составу полученные модельные растворы близки к воде ручьев и водотоков горного массива «Дегелен» СИП (Разработка системы..., 2014; Изучение современного...2011; Оценка характера..., 2016, Лукашенко, 2016, Субботин, Дубасов, 2013 Проведение комплекса..., 2016, Казакова, 2005; Поляков, 2006; Паницкий, 2010; Dubasov, 2002 и др.).

Результаты по распределению форм нахождения техногенных радионуклидов при каскадном фракционировании модельных растворов представлены в обобщенном виде на рисунке 7.

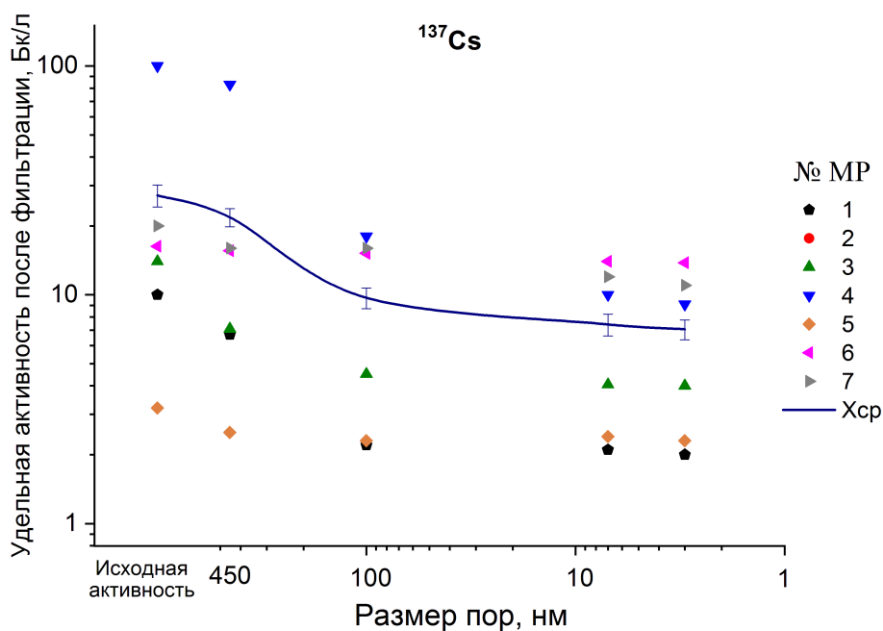


Рисунок 7 – Результаты по фракционированию форм нахождения ^{137}Cs в модельных растворах

Согласно литературным источникам, ^{137}Cs в воде может находиться как в растворенной форме, в виде различных органических и неорганических комплексов и взвешенных веществ (Поляков, Егоров, 2003; Руденко и др., 1998; Научное решение..., 2006)

Так, по данным (Научное решение..., 2006), в воде рек и водохранилищ Беларуси до 70 % ^{137}Cs приходится на растворенные формы, а количество данного радионуклида во взвешях было изменчиво, и в значительной степени зависело от сезона, типа водного объекта

(водохранилище или река), количества органического вещества и глинистых частиц во взвешенном состоянии.

Как видно из рисунка 7 содержание ^{137}Cs в модельных растворах после каждого этапа каскадной фильтрации убывает. Выявлено, что фильтр 100 нм отсекает от 40 до 80 % радиоактивного ^{137}Cs . С уменьшением диаметра пор фильтров после мембраны 100 нм при последовательной фильтрации для модельных растворов наблюдается сохранение активности ^{137}Cs . В природных водах частицы размера 100-450 нм классифицируют как взвесь и высокомолекулярные коллоиды гидроксидов железа (псевдоколлоиды) (Папина, 2004; Ильина, 2011). Таким образом, можно предполагать, что в условиях модельных растворов данный радионуклид находится преимущественно в псевдоколлоидной и растворенной форме. Полученные результаты согласуются с рассмотренными выше литературными данными.

Основная форма миграции в воде стронция как элемента является растворенная (ионная), что определяется его химическими свойствами. Отдельными авторами (Научное решение..., 2006) отмечается способность радиостронция связываться с взвешенным веществом природных вод до 15 % от удельной активности в растворенной форме.

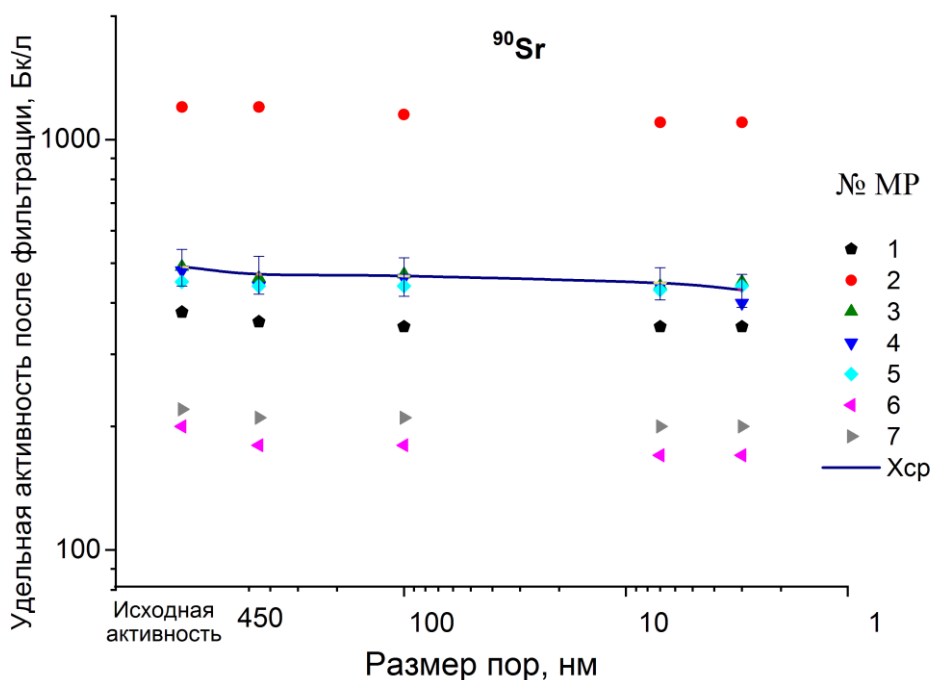


Рисунок 8 – Результаты по фракционированию форм нахождения ^{90}Sr в модельных растворах

Распределение ^{90}Sr в модельных растворах после каскадного фракционирования (рисунок 8) показало, что практически вся активность сохраняется в растворенном состоянии (<3 нм). Колебания остаточной удельной активности ^{90}Sr после отдельных стадий фильтрации

находится в пределах погрешности измерений. В целом, полученные результаты не противоречат литературным данным.

Изучение форм нахождения стабильных изотопов Sr в модельных растворах при каскадной фильтрации показало аналогичные зависимости.

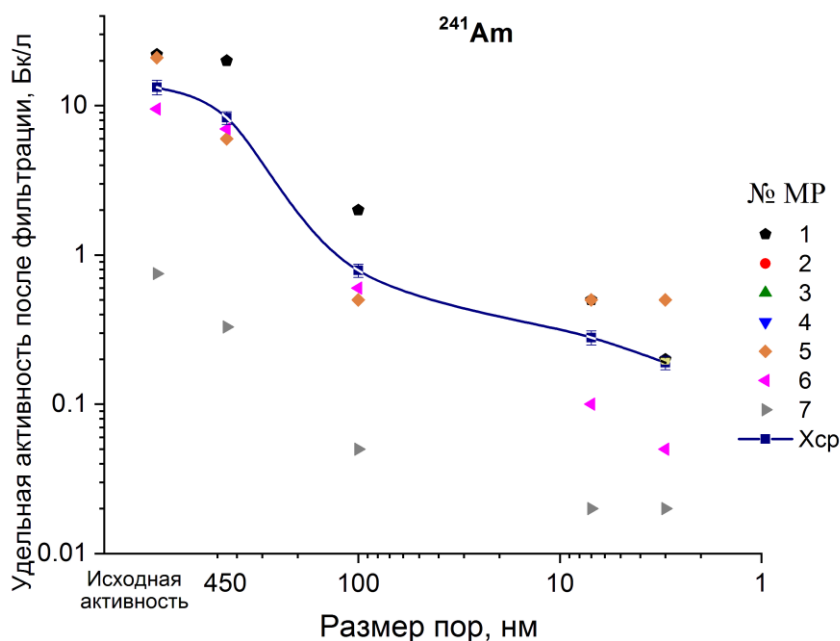


Рисунок 9 – Результаты по фракционированию форм нахождения ^{241}Am в модельных растворах

Распределение содержания ^{241}Am по формам нахождения, представленное на рисунке 9, показало, что данный радионуклид связан с взвешенным веществом и с крупными коллоидами (до 80% активности от суммы всех форм нахождения для отдельных модельных растворов), остальная часть активности приходилась на тонкие коллоиды.

Количественные значения по ^{241}Am для растворов, прошедших через фильтр 450 нм были зафиксированы только для MP №1 и №5 на уровне 22 ± 2 и 21 ± 2 Бк/л соответственно.

Распределение содержания ^{241}Am по формам нахождения показало, что данный радионуклид в случае MP №1 связан с частицами размерами 7-100 нм, так как наблюдалось снижение удельной активности после фильтрации через мембрану с диаметром пор 7 нм на 90%, для MP №5 снижение удельной активности наблюдалось после фильтрации через мембрану 100 нм на 72%. Однозначных выводов по преобладающим формам нахождения ^{241}Am на основе этих данных сделать не удалось.

Примечательно, что в модельных растворах № 2, 3, 4 данный радионуклид не фиксировался выше предела детектируемой активности. Данные растворы характеризовались самым высоким уровнем pH (pH = 7,8-8,4). Вероятно, ^{241}Am при таких уровнях pH либо не

выщелачивается из грунта в заданных условиях приготовления модельных растворов, либо сразу осаждается и удаляется на стадии предфильтрации.

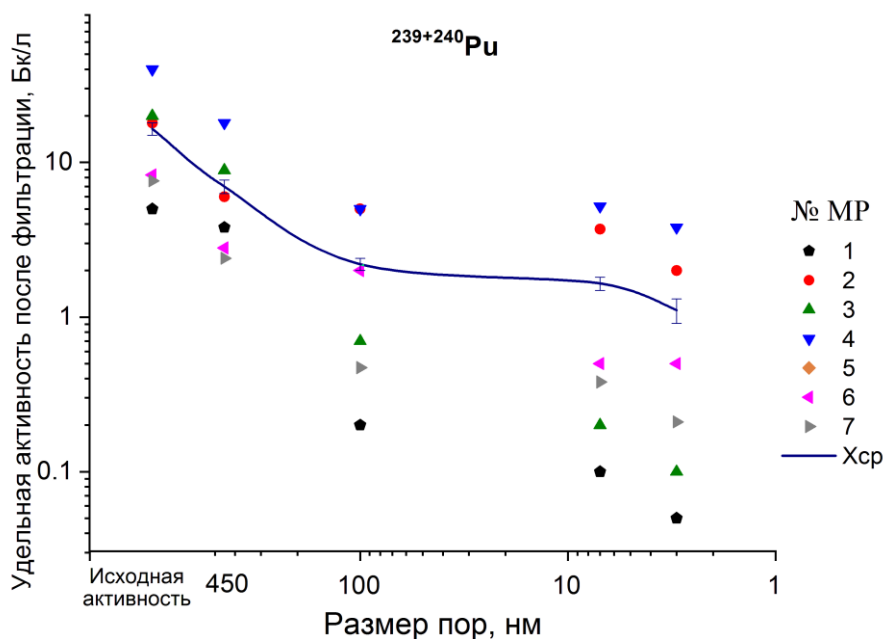


Рисунок 10 – Результаты по фракционированию форм нахождения $^{239+240}\text{Pu}$ в модельных растворах

Содержание $^{239+240}\text{Pu}$ (рисунок 10) в полученных модельных растворах варьировалось в диапазоне от $5 \pm 0,5$ до 40 ± 4 Бк/л. Доля формы псевдоколлоидов (фракция 100-450 нм) колебалась от 22 до 56 %. Доля коллоидной формы для частиц, с размерами крупнее 7 нм, либо 100 кДа, изменялась в диапазоне от 33 до 72 %.

Снижение удельной активности $^{239+240}\text{Pu}$ в серии модельных растворов по сравнению с исходным содержанием происходило после каждого этапа фильтрации. Максимальное удержание данного актинида приходилось на фракции 100-450 нм, а также 3-7 нм. В отличие от других рассматриваемых радионуклидов, «паттерны», или «рисунки» выведения изотопов Pu на мембранных фильтрах для каждого модельного раствора различались, что ограничивает информативность усредненной кривой. Например, для МР № 3 и 4 снижение удельной активности $^{239+240}\text{Pu}$ в растворе после фильтрации через мембрану 7 нм по сравнению с исходным содержанием (фильтрат после мембраны 450 нм) составило 96% и 88% соответственно. В целом, после фильтрации через мембрану 7 нм (разграничивает коллоиды с преобладанием органических веществ и коллоиды с преобладанием неорганической составляющей, см. рисунок 2) отсекалось порядка 95% (от 75 до 98% в разных МР) суммы форм нахождения. Таким образом, можно предполагать, что $^{239+240}\text{Pu}$ в указанных модельных растворах связан с фракцией (100-450 нм), так и более крупными частицами. Нельзя исключить

подобный «дрейф» соотношений форм нахождения $^{239+240}\text{Pu}$ из-за особенностей аналитики (многостадийное радиохимическое выделение). Подверженность значительным изменениям форм нахождения $^{239+240}\text{Pu}$ в природных условиях часто обсуждается в литературе (Новиков и др., 1998; 2005; 2010; Калмыков, 2008; Novikov, 2010; Ryan, Elimelech, 1996 и др.),

Аналогичное поведение плутония отмечается и в работах автора (Торопов, 2015; 2018) по изучению форм нахождения воды штольневых водотоков площадки «Дегелен». Формы нахождения $^{239+240}\text{Pu}$ в пробах воды, отобранные в разные годы, по данному радионуклиду фиксировались в коллоидной, взвешенной и растворенной форме, но в разных соотношениях.

Для лучшего понимания миграции радионуклидов в различных формах нахождения были изучены также и формы нахождения микроэлементов в условиях модельного эксперимента на примере модельных растворов 1, 2 и 4. Результаты распределения форм нахождения микроэлементов представлены в таблицах 4-6.

Таблица 4 – Формы нахождения микроэлементов при каскадном фракционировании модельного раствора №1

Элемент	Концентрация после фильтрации, мкг/л			
	<450 нм	<100 нм	<7 нм (100 кДа)	< 3нм (10 кДа)
Be	3,4±0,2	2,1±0,1	1,5±0,1	1±0,1
V	4,9±0,1	2,2±0,1	2,2±0,1	2,3±0,1
Co	1,2±0,1	0,8±0,1	0,7±0,1	1±0,1
Cu	11,1±0,2	11,0±0,2	10,2±0,2	9,8±0,2
Ga	2,6±0,1	1,9±0,1	1,8±0,1	1,9±0,1
As	2,4±0,2	1,0±0,1	1,0±0,1	1,0±0,1
Sr	860±10	830±10	830±10	820±10
Cd	2,7±0,3	1,7±0,2	1,6±0,2	1,4±0,2
Ba	58±1	48±2	47±1	47±1
Cs	0,10±0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ce	1,1±0,1	0,3±0,01	0,2±0,01	<0,01
U	470±10	460±10	460±10	450±10

Таким образом, обобщая полученные результаты по трем модельным растворам, к элементам, мигрирующим преимущественно в растворенном виде по результатам исследований необходимо отнести Be, Cu, Sr, As, Cd.

Для Ва отмечается неоднозначный характер распределения форм нахождения в различных модельных растворах. Так, для МРН₄ отмечается ступенчатое снижение концентрации Ва, тогда как в других модельных растворах концентрация была стабильна.

Таблица 5 – Формы нахождения микроэлементов модельного раствора №2 при каскадной фильтрации

Элемент	Концентрация после фильтрации, мкг/л			
	<450 нм	<100 нм	<7 нм (100 кДа)	< 3нм (10 кДа)
Be	1±0,1	0,9±0,1	1,1±0,1	0,9±0,1
V	2,8±0,1	2,4±0,1	1,5±0,1	1,4±0,1
Co	0,4±0,03	<0,1	<0,1	<0,1
Cu	0,3±0,01	0,3±0,01	0,3±0,01	0,4±0,1
Ga	0,6±0,1	0,6±0,1	0,7±0,1	0,5±0,1
As	1±0,1	0,9±0,1	0,9±0,1	0,9±0,1
Sr	430±10	430±10	430±10	430±10
Cd	1,4±0,1	1,2±0,1	1,1±0,1	1,3±0,1
Ba	15±1	15±1	17±1	14±1
Pb	0,6±0,1	0,6±0,1	0,5±0,1	<0,1
Cs	0,30±0,01	0,30±0,01	0,30±0,01	0,30±0,01
U	820±10	810±10	840±10	840±10

Концентрация U при каскадной фильтрации МР №1 и 2 практически не изменялась, оставаясь в растворе, однако для МРН₄ наблюдалось уменьшение его содержания на треть.

При каскадной фильтрации после мембраны 100 нм для МР №1 отмечалось снижение концентрации элементов, традиционно находящихся в растворенной форме. Так, после данной стадии фильтрации содержание Ga снизилось на 27%, As – 58%, Sr – 4%, Cd – 37%. В модельных растворах №1 и №4 Ce задерживался при каскадной фильтрации и в фильтрате после мембраны 3 нм был ниже предела обнаружения.

Отдельно были сравнены формы нахождения стабильных изотопов Cs и Sr и радиоактивных изотопов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr соответственно. Для стабильного изотопа Sr отмечается совпадение распределения форм нахождения с радиоактивным ⁹⁰Sr (доминирование растворенной формы нахождения). В МРН₁ Cs фиксировался только во фракции 100-450 нм, для ¹³⁷Cs в данной фракции находилось 68 % от суммы форм нахождения. В МРН₂ доминирующей формой нахождения стабильного Cs являлось растворенное вещество, но

удельная активность ^{137}Cs была ниже предела детектируемой активности, что не позволило сравнить распределение форм нахождения радиоактивного и стабильного изотопа, аналогично и для МРН№4 (таблица 4), где концентрации стабильного Cs лежали ниже предела обнаружения, а радиоактивный изотоп преимущественно находился во фракции 100-450 нм.

Таблица 6 – Формы нахождения микроэлементов модельного раствора №4 при каскадной фильтрации

Элемент	Концентрация после фильтрации, мкг/л			
	<450 нм	<100 нм	<7 нм (100 кДа)	< 3нм (10 кДа)
Be	0,6±0,1	0,6±0,1	0,5±0,1	0,5±0,1
V	4,6±0,1	4,1±0,1	2,8±0,1	1,8±0,1
Co	0,60±0,06	0,70±0,07	0,80±0,08	0,40±0,04
Cu	5,7±0,2	6,1±0,2	6±0,3	5,5±0,2
Zn	29±1	26±1	24±1	16±1
Ga	1,6±0,1	1,4±0,1	1,7±0,1	1,7±0,1
As	1,7±0,2	1,5±0,2	1,7±0,2	1,4±0,2
Sr	420±10	390±10	430±10	430±10
Cd	1,7±0,2	2,5±0,2	1,7±0,2	1,7±0,2
Ba	36±2	33±2	30±2	23±2
Cs	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ce	0,10±0,01	0,20±0,01	0,030±0,004	<0,01
U	300±10	310±10	-*	200±10

Примечание: * – прочерк означает отсутствие данных

Таким образом, исходя из свойств радионуклидов трансуранового ряда, в частности $^{239+240}\text{Pu}$ (переменная валентность, склонность к гидролизу и коллоидообразованию), можно предполагать, что он будет мигрировать аналогично с элементами, связанными с высокомолекулярными коллоидами или псевдоколлоидами, а также коллоидами органических веществ, и, возможно, низкомолекулярными соединениями органических веществ, способными пройти через мембрану 3 нм (10 кДа) а ^{241}Am – аналогично металлам редкоземельной группы может быть связан в адсорбционные комплексы с коллоидами крупнее 100 нм.

3.2 Влияние физико-химических параметров на распределение форм нахождения радионуклидов

Такие факторы как рН, минерализация, содержание и соотношение макрокомпонентов в водной среде, наличие растворенного органического вещества определяют физико-химическое состояние радионуклидов и могут значительно повлиять на форму их нахождения.

Влияние рН на фракционирование форм нахождения. В данной работе были исследованы такие факторы как величина рН в диапазоне от 5,5 до 8,5, что охватывает диапазон встречаемости для данного параметра в большинстве природных вод СИП (Лукашенко, 2015 и др.), а также влияние солевого фона (NaCl , Na_2CO_3 , CaCl_2 , MgSO_4) в концентрациях 0,1, 1, 10 г/л. Данные по влиянию рН на формы нахождения радионуклида цезия представлены на рисунке 11.

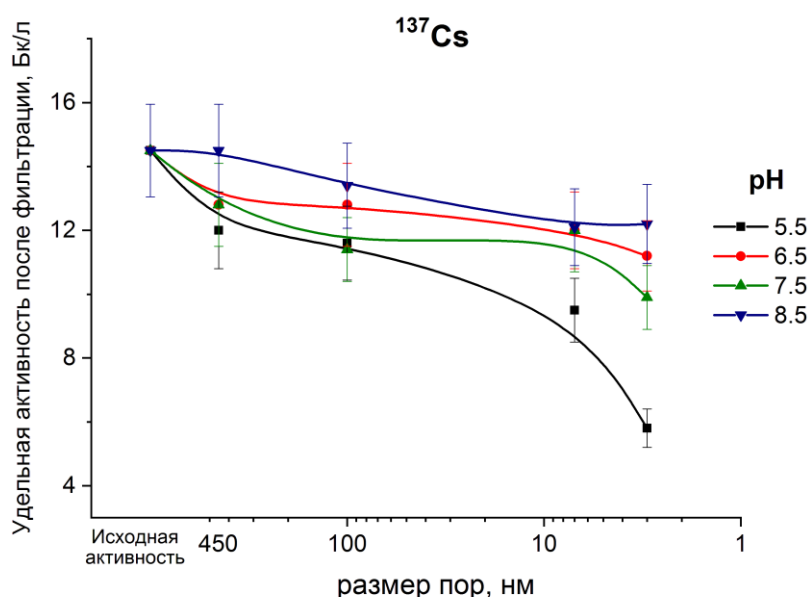


Рисунок 11 – Влияние рН на формы нахождения ^{137}Cs в модельных растворах

При изучении влияния рН на распределение форм нахождения ^{137}Cs выявлено, что в диапазоне рН = 6,5-8,5 данный радиоизотоп находился преимущественно в растворенной форме (75-90% от суммы форм нахождения). Кривая изменения удельной активности данной

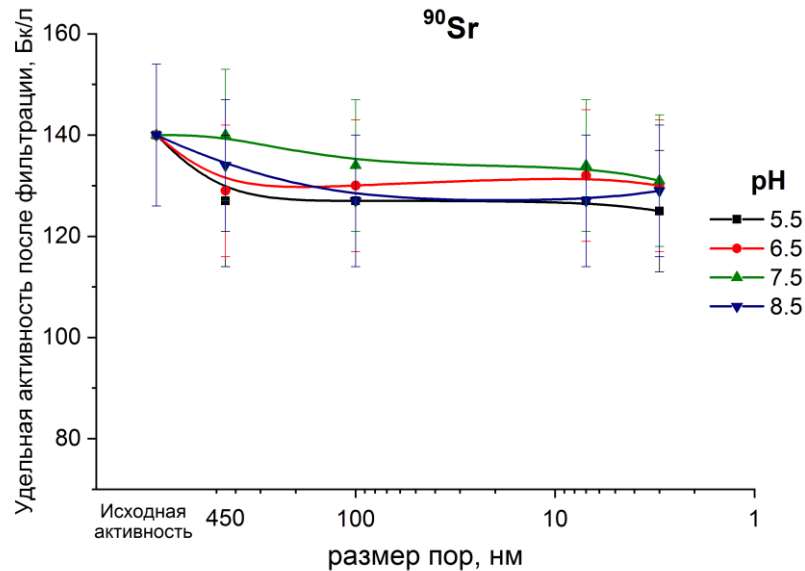


Рисунок 12 – Влияние pH на формы нахождения ^{90}Sr в модельных растворах

Установлено, что на распределение ^{90}Sr (рисунок 12) величина водородного показателя в исследуемом диапазоне влияния не оказывает. Величина удельной активности ^{90}Sr сохранялась на начальном уровне (110 Бк/л).

Выявлено, что наибольшее влияние pH оказывает на формы нахождения ^{241}Am (рисунок 13).

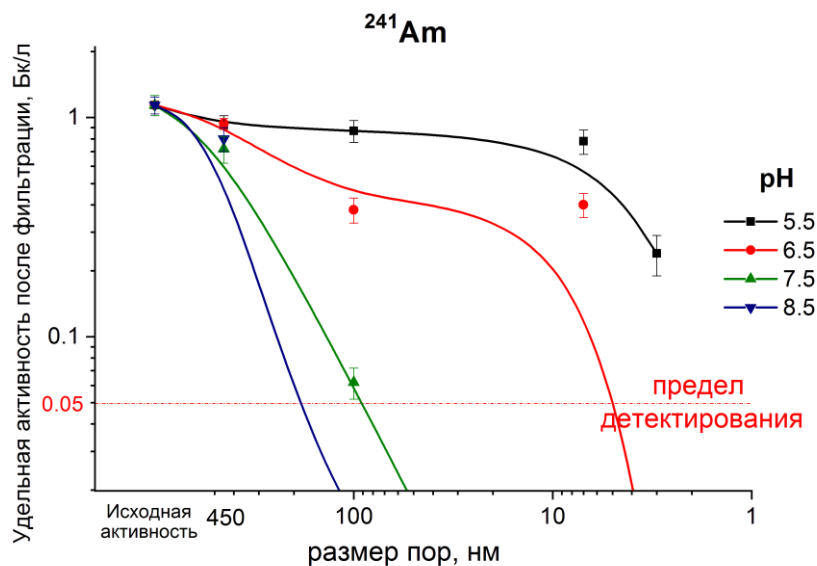


Рисунок 13 – Влияние pH на формы нахождения ^{241}Am в модельных растворах

Установлена четкая тенденция к снижению коллоидных и растворенных форм с увеличением pH. Так, при pH = 8,5 после фильтрации через мембрану 0,1 мкм данный радионуклид не фиксируется. При этом на минимальном уровне pH, который исследовался,

наблюдается самая высокая доля коллоидных форм (более 50%). В диапазоне рН=6,5-8,5 данный радионуклид не фиксируется в растворенной форме. Таким образом, при изменениях уровня рН в природных водах форма нахождения таких радионуклидов как ^{137}Cs и ^{241}Am может значительно измениться.

Максимальное влияние на распределение изотопов $^{239+240}\text{Pu}$ по фракциям в рассматриваемом диапазоне проявлялось при рН = 8,5. При данном значении водородного показателя во взвешенную форму (фракция >450 нм) переходило порядка 90% суммарной активности данного радионуклида. При дальнейших этапах фильтрации наибольшее снижение отмечалось для фракции 3-7 нм, более чем на порядок.

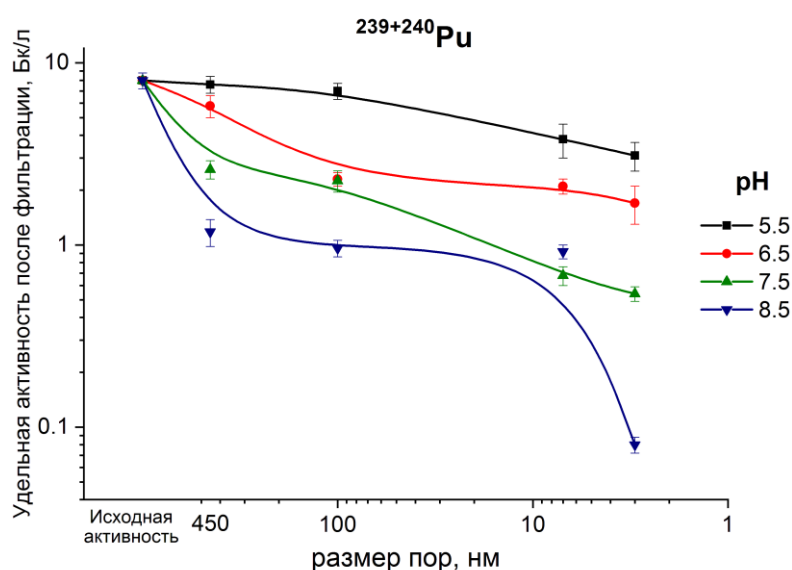
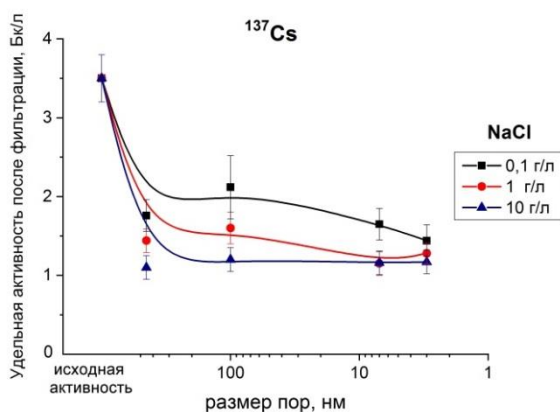


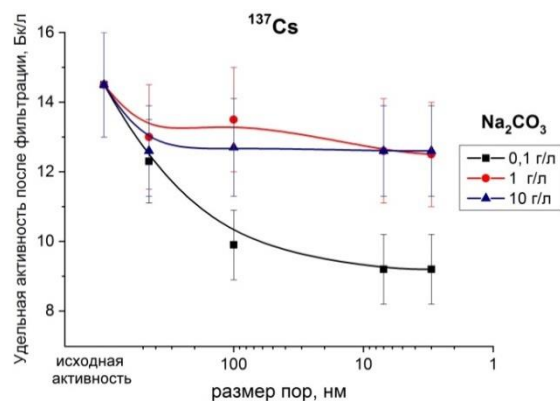
Рисунок 14 – Влияние рН на формы нахождения $^{239+240}\text{Pu}$ в модельных растворах

Таким образом, можно прийти к выводу, что более высокие уровни рН, характерные для слабощелочных вод, приводят к снижению миграционной способности трансурановых радионуклидов. Однако наличие в системе комплексообразователей, равно как и концентрация коллоидов, может снижать этот эффект (Environmental colloids..., 2007).

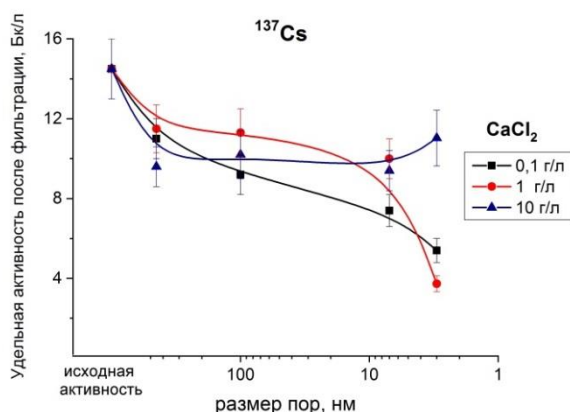
Влияние макрокомпонентов и солесодержания. К макрокомпонентам химического состава природных вод относятся ионы природных вод, составляющие в сумме 99,99% всех растворенных веществ, а именно анионы Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^{2-} , CO_3^{2-} и катионы Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ . Для оценки их влияния на формы нахождения искусственных радионуклидов в воде в модельные растворы вносились соли NaCl , Na_2CO_3 , MgSO_4 , CaCl_2 , из расчета на концентрацию в растворе 0,1, 1, 10 г/л. Результаты по изучению влияния макрокомпонентов на формы нахождения радионуклидов в воде представлены на рисунках 15-18.



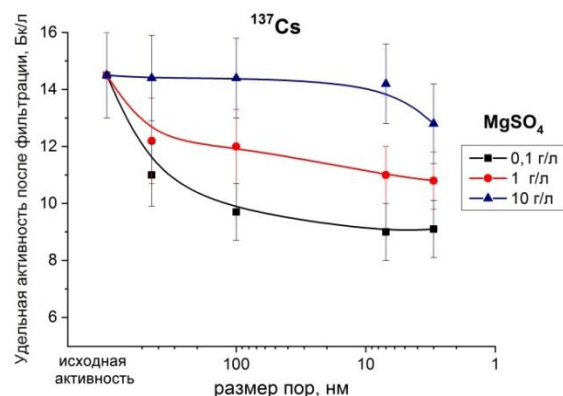
а)



б)



в)



г)

Рисунок 15 – Влияние макрокомпонентов и степени минерализации на формы нахождения ^{137}Cs в модельных растворах, а – NaCl , б – Na_2CO_3 , в – CaCl_2 , г – MgSO_4 .

Сопоставляя данные по влиянию основных макрокомпонентов на распределение форм нахождения ^{137}Cs (рисунок 15) в модельных растворах было выявлено, что наибольшее влияние оказывал NaCl во всем диапазоне концентраций. Главной тенденцией изменения форм нахождения при внесении в раствор данного компонента солевого состава природных вод был переход ^{137}Cs во взвешенную форму (порядка 50-70%). Остальная часть активности данного радионуклида приходилась на растворенную форму, без образования коллоидных форм. При внесении в модельные растворы различных концентраций Na_2CO_3 изменения форм нахождения радиоцезия не происходило. Данный радионуклид оставался преимущественно в растворенной форме. При внесении в модельные растворы CaCl_2 отмечается задержка ^{137}Cs тонкими коллоидами для концентраций 0,1 и 1 г/л. При внесении в растворы MgSO_4 данный радионуклид оставался в растворенной форме.

Результаты изучения влияния макрокомпонентов на формы нахождения ^{90}Sr представлены на рисунке 16.

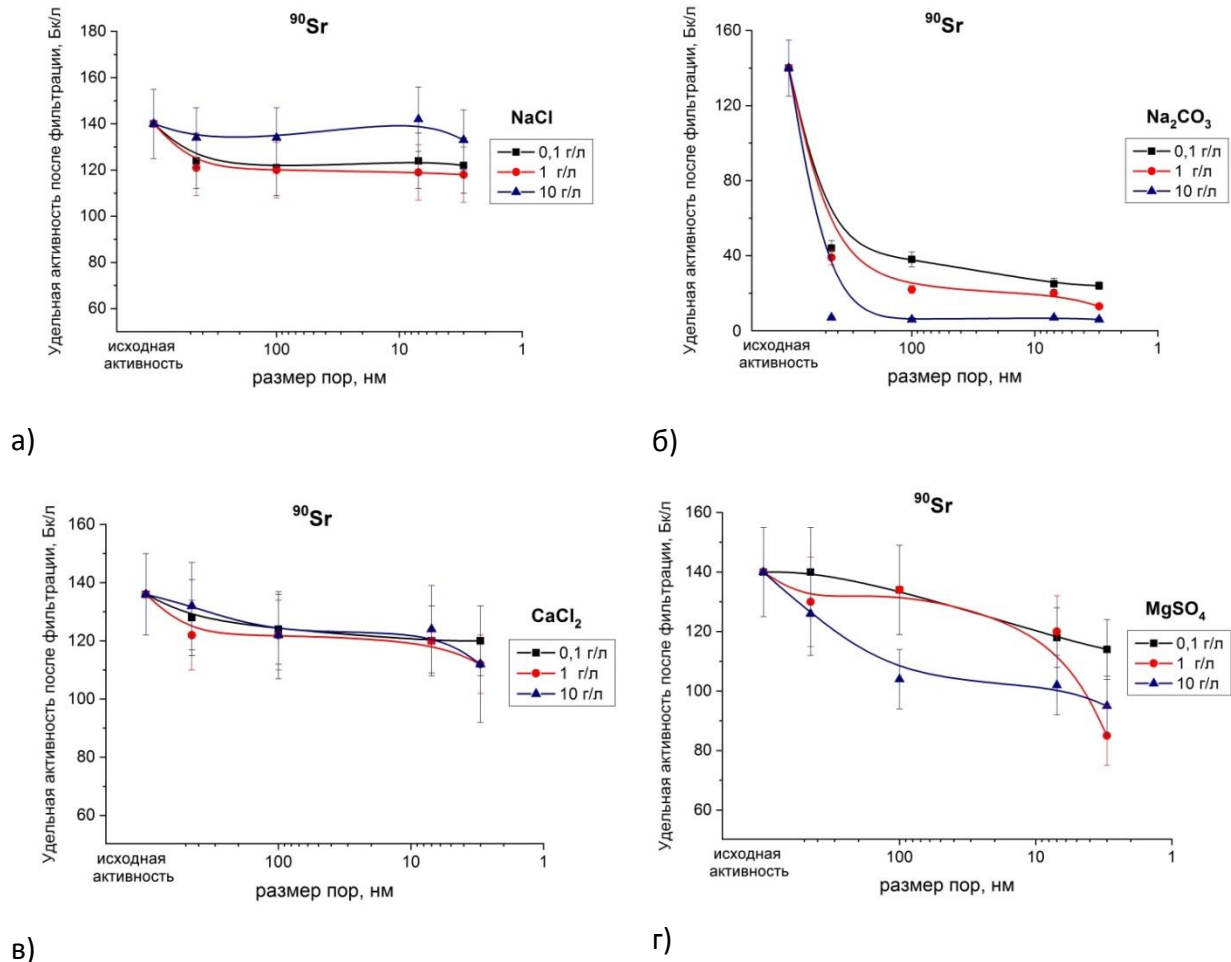
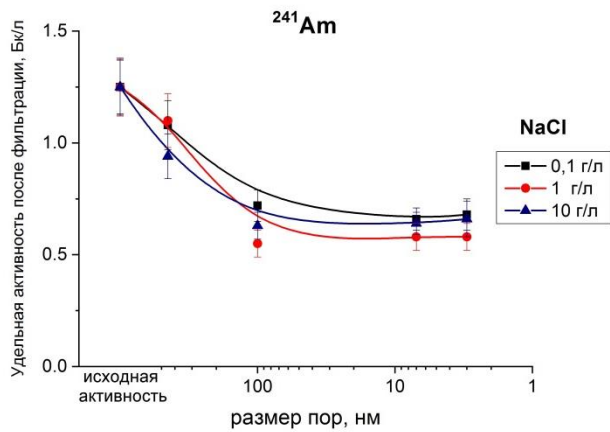


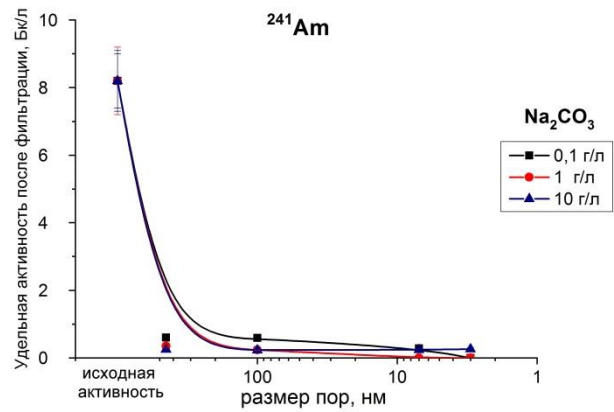
Рисунок 16 – Влияние макрокомпонентов и степени минерализации на формы нахождения ^{90}Sr в модельных растворах, а – NaCl , б – Na_2CO_3 , в – CaCl_2 , г – MgSO_4 .

При изучении влияния солевого состава воды на формы нахождения ^{90}Sr в условиях модельных экспериментов было установлено, что такие соли как NaCl и CaCl_2 не оказывают влияния на формы нахождения данного радионуклида в диапазоне от 0,1 до 10 г/л. Выявлено, что в карбонатных растворах большая часть активности ^{90}Sr переходит во взвешенное состояние (выпадает в осадок), при этом с повышением концентрации карбоната натрия в растворе тенденция к этому усиливается. Это объясняется тем, что карбонат стронция – нерастворимое в воде соединение. Выявлено, что при внесении в модельные растворы MgSO_4 часть ^{90}Sr переходит во взвешенные и коллоидные формы, что также можно объяснить низкой растворимостью сульфата стронция.

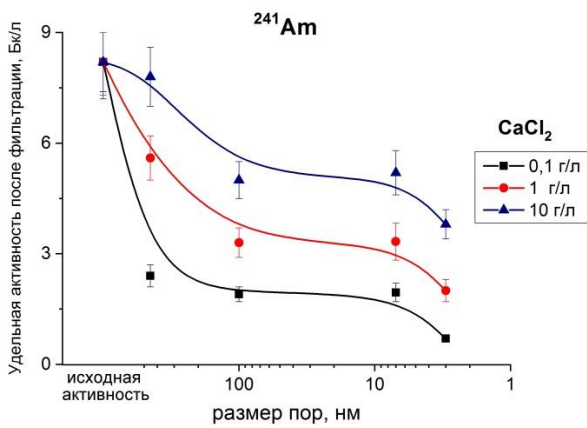
Данные по влиянию концентрации макрокомпонентов на формы нахождения ^{241}Am представлены на рисунке 17.



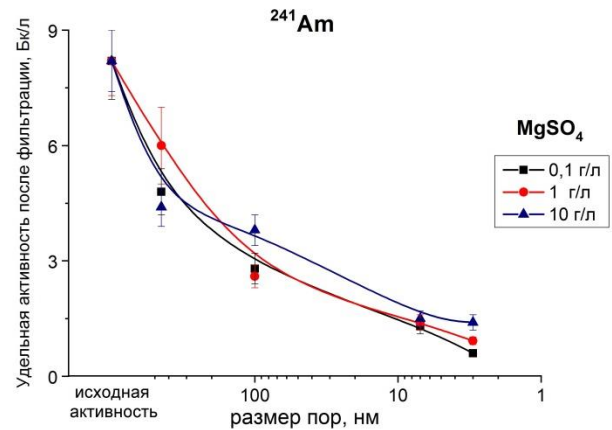
а)



б)



в)



г)

Рисунок 17 – Влияние макрокомпонентов и степени минерализации на формы нахождения ^{241}Am в модельных растворах, а – NaCl , б – Na_2CO_3 , в – CaCl_2 , г – MgSO_4 .

Установлено, что при увеличении в модельном растворе концентрации хлорида натрия происходит предотвращение формирования коллоидной формы ^{241}Am (рисунок 17а). При внесении в раствор Na_2CO_3 практически вся активность данного радионуклида переходит во взвешенную форму.

Отмечено, что при внесении в модельный раствор CaCl_2 с повышением концентрации данного соединения увеличивается доля растворенных форм ^{241}Am . При внесении 0,1 г/л CaCl_2 более 50% данного радионуклида приходилось на взвешенные формы, с повышением концентрации хлорида кальция растет доля коллоидных форм.

Данные по влиянию концентрации макрокомпонентов на формы нахождения $^{239+240}\text{Pu}$ представлены на рисунке 18.

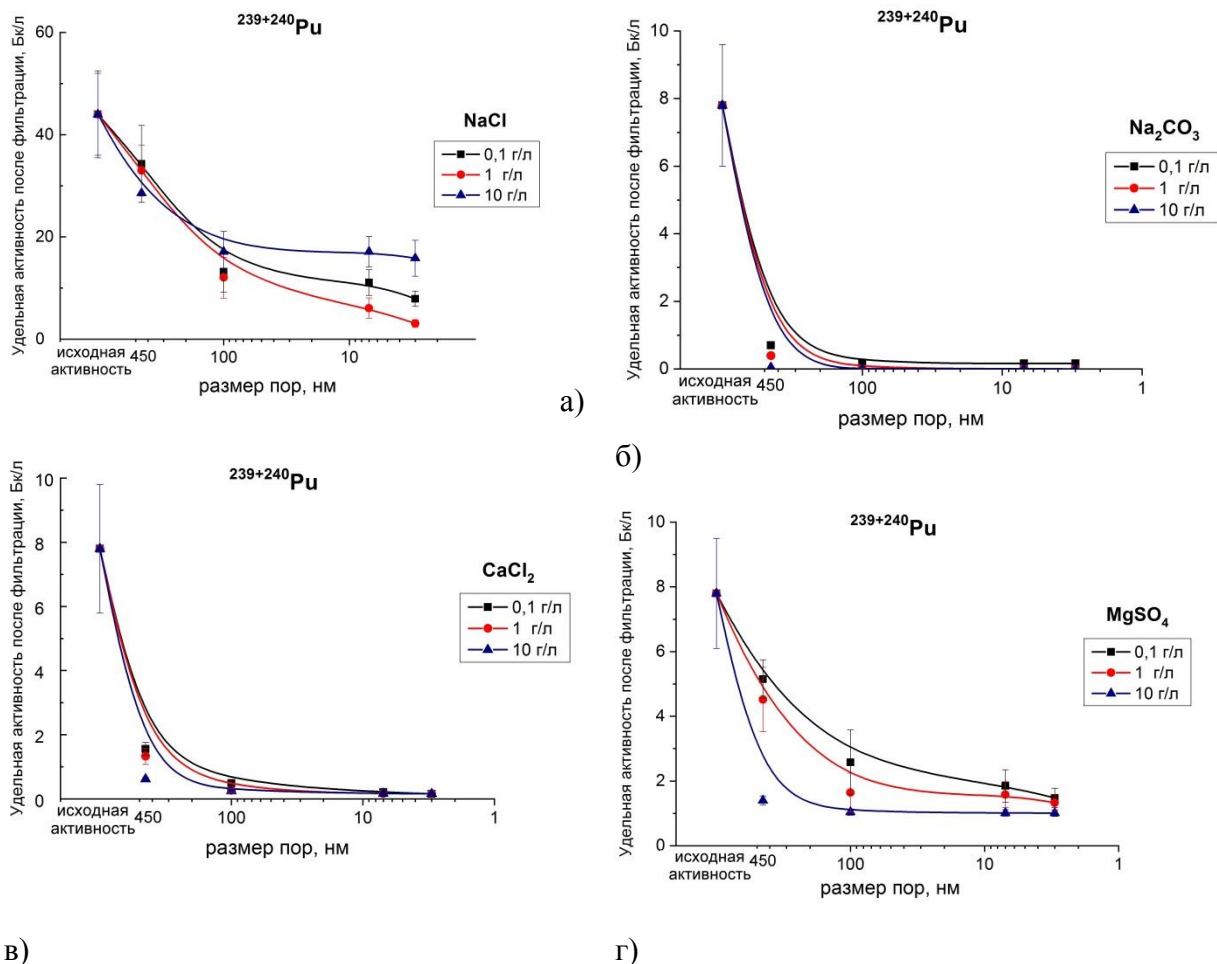


Рисунок 18 – Влияние макрокомпонентов и степени минерализации на формы нахождения $^{239+240}\text{Pu}$ в модельных растворах, а – NaCl, б – Na_2CO_3 , в – CaCl_2 , г – MgSO_4 .

Во фракции >450 нм находилась большая доля данного радионуклида. Также отмечается, что при увеличении ионной силы модельных растворов, в указанную фракцию переходит более высокая доля плутония. Особенно четко это проявляется с растворами, содержащими MgSO_4 .

Таким образом, величина pH и макрокомпонентный состав могут существенно повлиять на формы нахождения радионуклидов в водных объектах. Однако, все главные компоненты природных вод способны оказывать влияние на распределение форм нахождения элементов и радионуклидов. Поэтому отдельное внимание было уделено такому компоненту как растворенное органическое вещество.

Влияние концентрации органического вещества. Имеется ряд работ, где исследователи указывают на определяющую роль органического вещества в распределении форм нахождения элементов (Pina et al., 2016, Novikov, 2010, Environmental colloids ..., 2007, Cuss et al., 2018).

В модельный раствор добавляли органическое вещество в концентрациях 10, 25 и 40 мг/л, при исходном содержании 7 ± 1 мг/л. Соотношение $C_{ГК}/C_{ФК}$ в растворе составило 3,8, что относится к гуматному типу органического вещества.

В процессе каскадной фильтрации увеличивался уровень pH растворов, и уменьшалось значение окислительно-восстановительного потенциала. Также уменьшалось содержание органического вещества в процессе каскадной фильтрации на каждой ступени.

Выведение органического вещества при каскадной фильтрации контролировали по изменению оптической плотности при длине волны 330 нм (рисунок 19). Данный метод является полуколичественным, однако информативным, поскольку раствор имел насыщенную окраску.

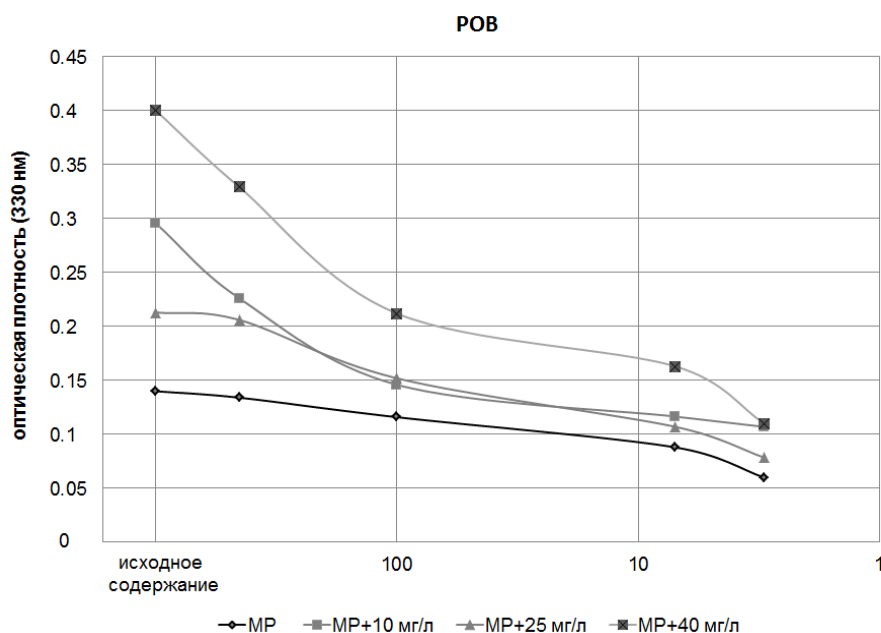


Рисунок 19 – Изменение содержания растворенных органических вещества в процессе каскадного фракционирования

В условиях модельных экспериментов было установлено, что такие радионуклиды как ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am и подвержены влиянию концентрации органического вещества в растворе (рисунок 20).

Так, при росте содержания в растворе концентрации РОВ снижается доля фракции > 450 нм для всех изучаемых радионуклидов и растет доля коллоидных форм (3-450 нм). Для ^{241}Am (рисунок 20в) количественных значений для фракции < 3 нм не фиксируется.

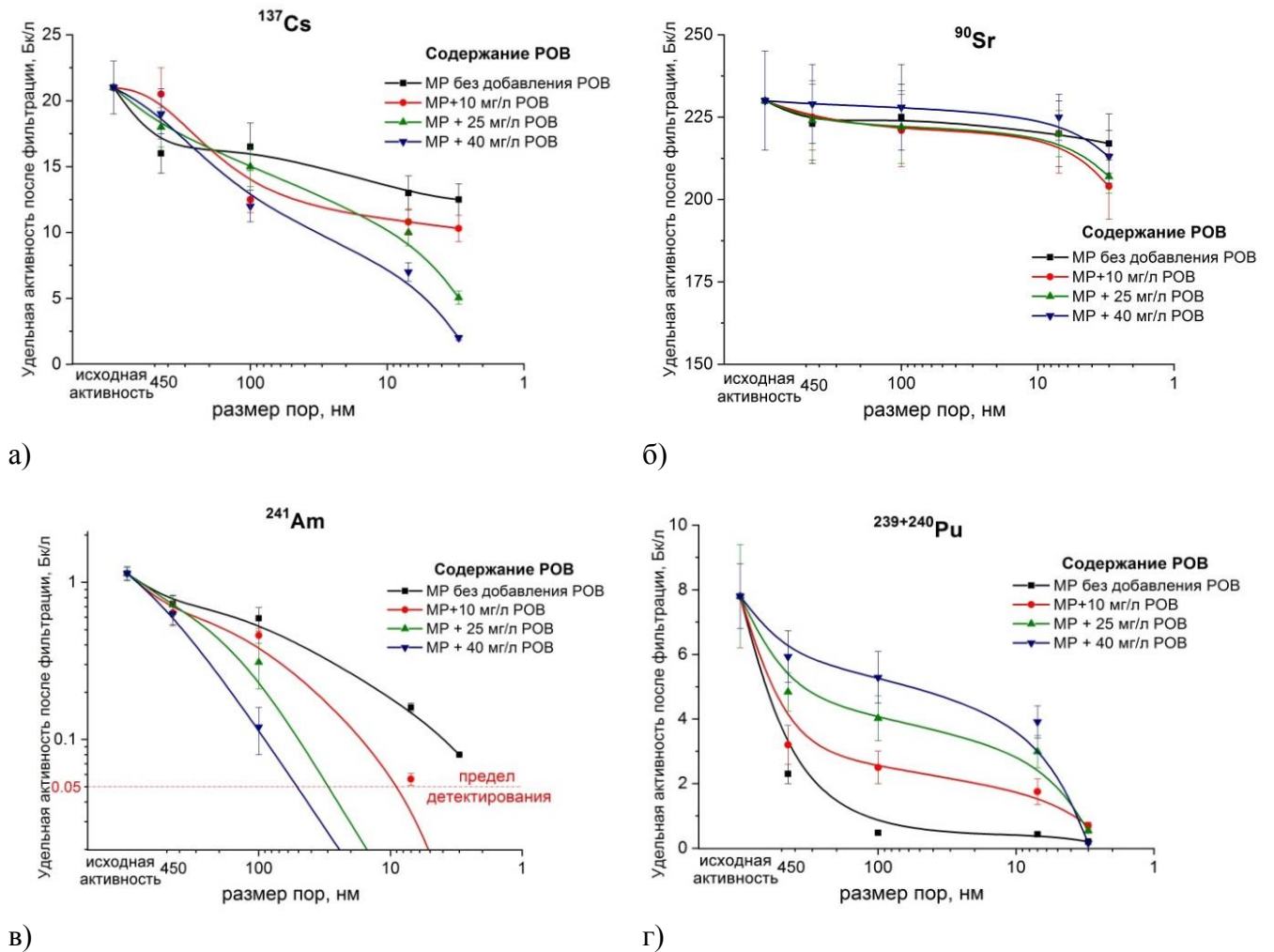


Рисунок 20 – Влияние содержания РОВ на формы нахождения радионуклидов в условиях модельных экспериментов в модельных растворах, а – ^{137}Cs , б – ^{90}Sr , в – ^{241}Am , г – $^{239+240}\text{Pu}$.

С использованием метода поточного фракционирования установили размер частиц, и распределение элементов по фракциям на примере модельного раствора с добавлением РОВ в концентрации 25 мг/л. Данные по распределению размеров частиц, элементного состава представлены на рисунках 21-22.

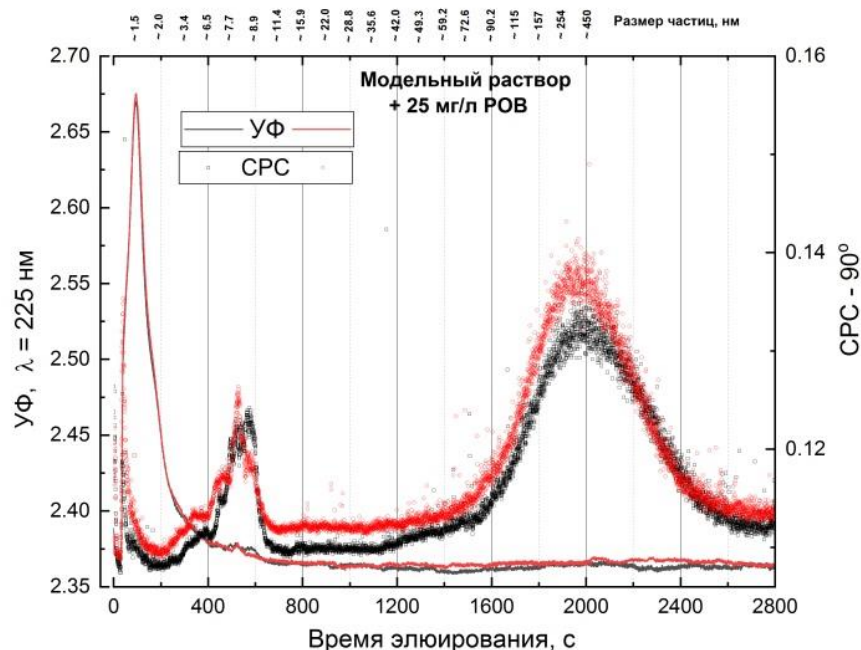


Рисунок 21 – Распределение частиц в диапазоне 1-450 нм в модельном растворе с добавлением 25 мг/л РОВ

Так, согласно представленным на рисунке 21 результатам видно, что максимум распределения величины поглощения УФ-излучения приходится на размер частиц 1-2 нм, которые идентифицируются как органические коллоиды, интенсивность СРС, отражающая интенсивность рассеяния света частицами, показывает наличие в изучаемом растворе двух максимумов распределения – 8,5 нм и 380 нм, что представляет собой преимущественно неорганические коллоиды, либо коллоиды смешанного состава. Чаще всего коллоиды с размерами 100-450 нм представляют собой неорганические соединения оксигидроксидов железа и марганца, которые в зависимости от геохимических условий могут быть покрыты органическим веществом (Environmental colloids..., 2007), либо находиться в природных водах без таковой оболочки и выполнять функцию «коллектора» для металлов.

По результатам распределения элементов при поточном фракционировании видно, что в области 1-450 нм большая часть элементов была связана с фракцией до 2 нм, что позволяет полагать об их сорбции добавленным в раствор гуминовым веществом. Часть редкоземельных элементов и Y также образуют меньший по интенсивности пик в области 7-9 нм. В работе (Cuss et al., 2018) по изучению форм нахождения элементов в реках и ручьях бореальных экосистем, где воды богаты органическим веществом, отмечается наличие схожей фазы, которая участвовала в переносе таких элементов как Ba, Mn, Fe, Pb и по составу относилась к мелким коллоидам оксигидроксидов железа, которая возникает в условиях высоких концентраций органических веществ и железа в воде.

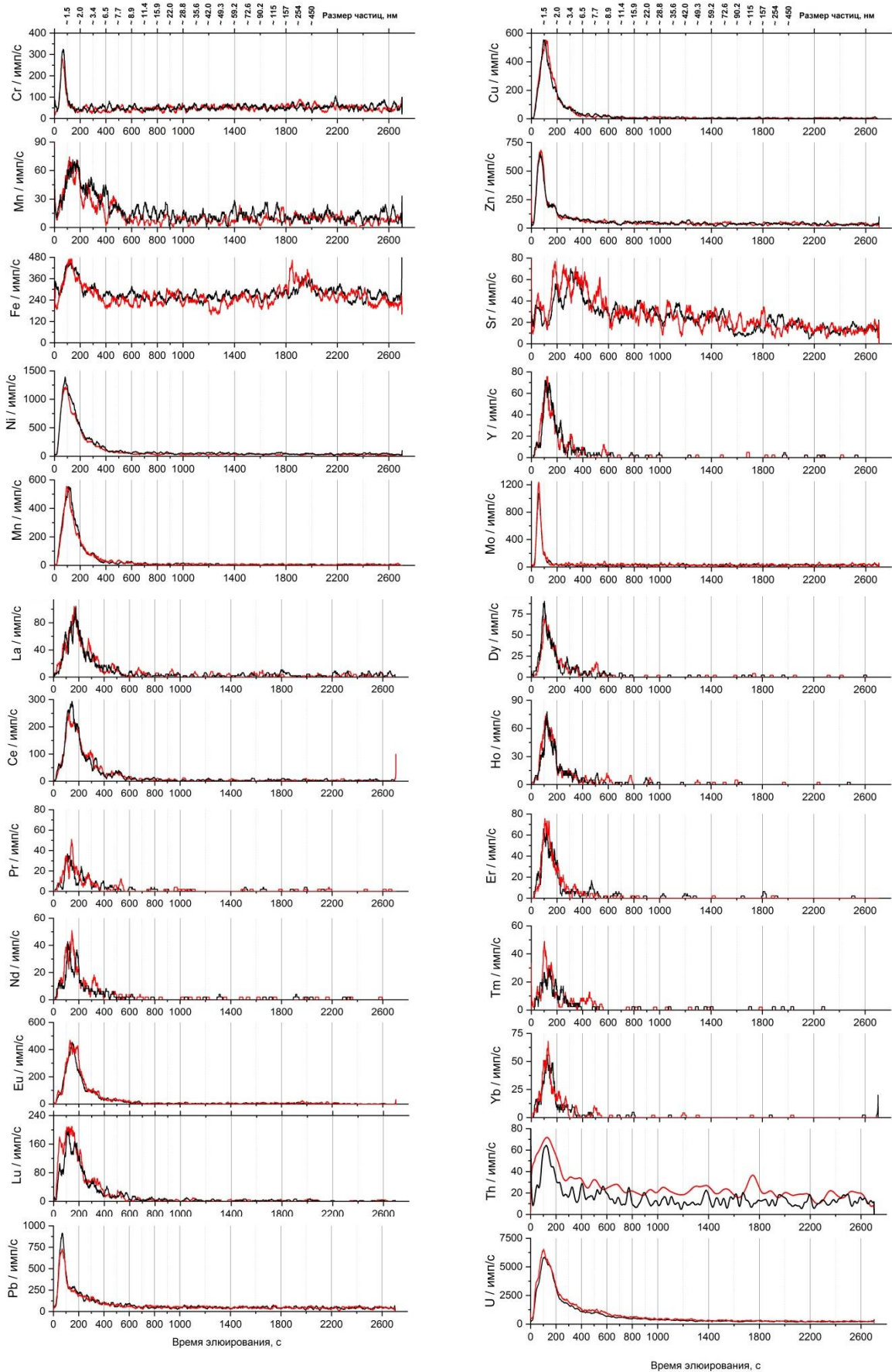


Рисунок 22 – Распределение элементов в диапазоне 1-450 нм для модельного раствора

Также нами изучено влияние концентрации органического вещества на примере природной подземной воды исследовательской лаборатории Хоронобе (Япония) в 2013 г. В природную воду вносили гуминовое вещество (стандарт IHSS Leonardite) в количестве 200 мг/л и 500 мг/л (рисунок 23).

Исследования позволили установить, что в воде, в которой концентрация РОВ существенно выше природной, степень связывания органическим веществом редкоземельных элементов существенно повышается.

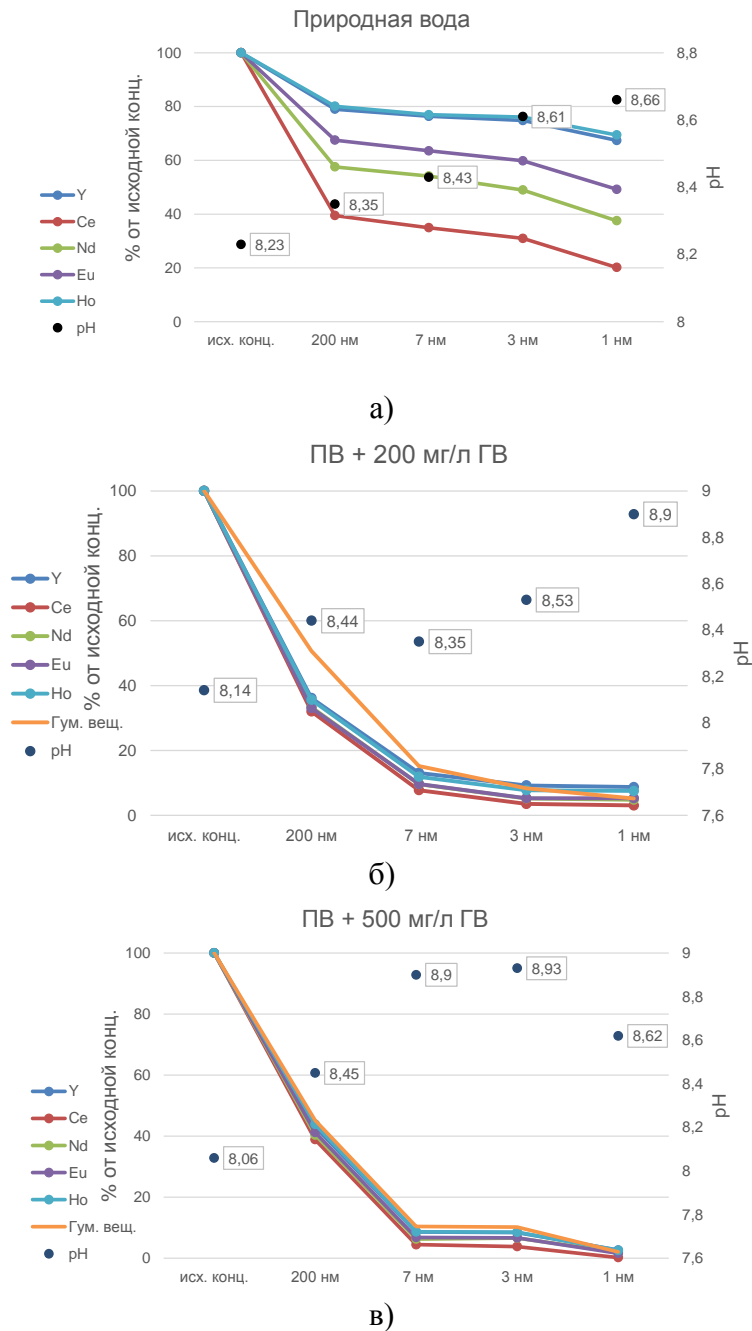


Рисунок 23 – Фракционирование редкоземельных элементов при добавлении ГВ в природные воды, а) – природная вода без добавления ГВ, б) – добавка 200 мг/л ГВ, в) – добавка 500 мг/л ГВ.

В условиях проведения эксперимента молекулы гуминовой природы агрегировали и выводились на первых ступенях фильтрации (200 нм и 7 нм). Так, при фракционировании воды методом каскадной фильтрации для изучаемой группы элементов в природной воде проявляются их индивидуальные характеристики (спектр выведения элементов на каждой ступени), то при добавлении органических веществ, спектр выведения элементов практически полностью повторяет спектр выведения гуминовых веществ с высокой степенью корреляции ($R^2 = 0.97-0.99$). Спектр выведения редкоземельных элементов без внесения органического вещества согласуется с более ранними работами японских коллег (эксперимент 2011 г.) на данном объекте (Kirishima et al, 2017)

Таким образом, изменения pH, содержания и концентрации органических веществ в воде способны определять «портрет» форм нахождения радионуклидов и ряда элементов в воде.

4. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА

Изученные водные объекты СИП представляют собой водоемы и водотоки, что важно различать для понимания условий миграции радионуклидов. К первым можно отнести озеро воронки В-1 площадки «Опытное поле», искусственные озера Телкем-1 и Телкем-2 одноименной площадки и Атомное озеро, расположенное на площадке «Балапан». В отличие от озер, реки, ручьи и водотоки припортовых участков штолен) являются динамической средой, где поведение радиоактивных элементов может иметь различный характер.

В главе использованы результаты исследований автора (Торопов, Лукашенко, 2015; Торопов, 2016; Торопов, Rikhvanov, 2017; Торопов et al., 2017; Торопов, 2018 и другие работы).

Водоемы площадки «Опытное поле» – это воронки после наземных ядерных испытаний, заполненные водой и заросшие водной растительностью, чаще всего камышом. Водоемы же других площадок – озера «Телькем-1» и «Телькем-2», а также «Атомное» озеро площадки «Балапан» – образовались в результате экскавационных взрывов с выбросом грунта, целью которых было создание искусственных водоемов в засушливом районе.

«Атомное» озеро сформировалось в результате заполнения водой воронки глубиной более 100 м и диаметром 400 м после взрыва в 1965 г на месте слияния рек Шаган и Ащису (Ядерные испытания..., 1997; Aidarkhanov et al., 2013, Aktayev et al, 2015).

В юго-восточной части Семипалатинского полигона в 1968 году было проведено два подземных ядерных испытания, сопровождавшихся выбросом грунта: «Телькем-1», представлявший собой одиночно выполненный взрыв заряда, и групповой – «Телькем-2», состоящий из трех ядерных зарядов, расположенных линейно.

Образованные воронки заполнились осадками и образовали одноименные озера «Телькем-1» с шириной 90 м и глубиной 15-20 м и «Телькем-2» вытянутое в форме овала озеро размерами 120 м * 60 м и глубиной порядка 10-16 м (Изучение современного..., 2011 и др.).

В местах расположения испытательных площадок СИП проходят разломы глубокого заложения (рисунок 24), определяющих фильтрационную неоднородность пород: для площадки «Опытное поле» – Калба-Чингизский разлом, площадки «Телкем» – Западно-Аркалыкский (Найманжальский) разлом, площадки «Балапан» – Чинрауский разлом. Зоны влияния тектонических разломов характеризуются более высокими показателями трещиноватости и наличием зон дробления. Зоны влияния данных разломов можно считать неблагоприятным

фактором для выноса загрязненных радионуклидами вод в подземные воды территорий, где не имеется следов радиоактивного загрязнения.



Рисунок 24 – Схема локальных водосборных бассейнов и тектонических разломов СИП

Горный массив Дегелен (рисунок 25), 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 (рисунок 26), которые распространены на $\frac{3}{4}$ территории испытательной площадки. 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 алевrolитами.

Горный массив пересекается разрывами в субширотном, северо-восточном и северо-западном простираиях. 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.

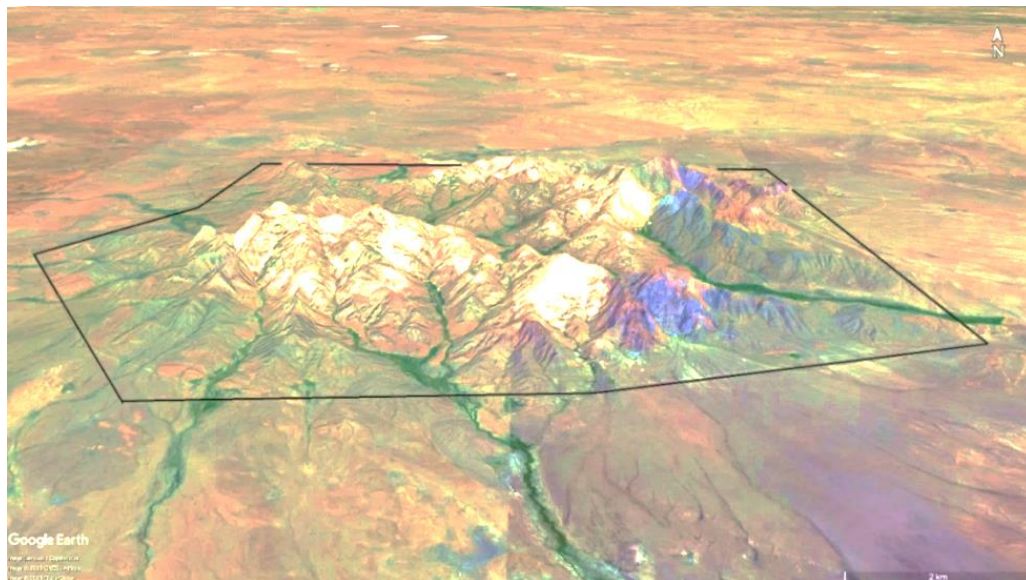
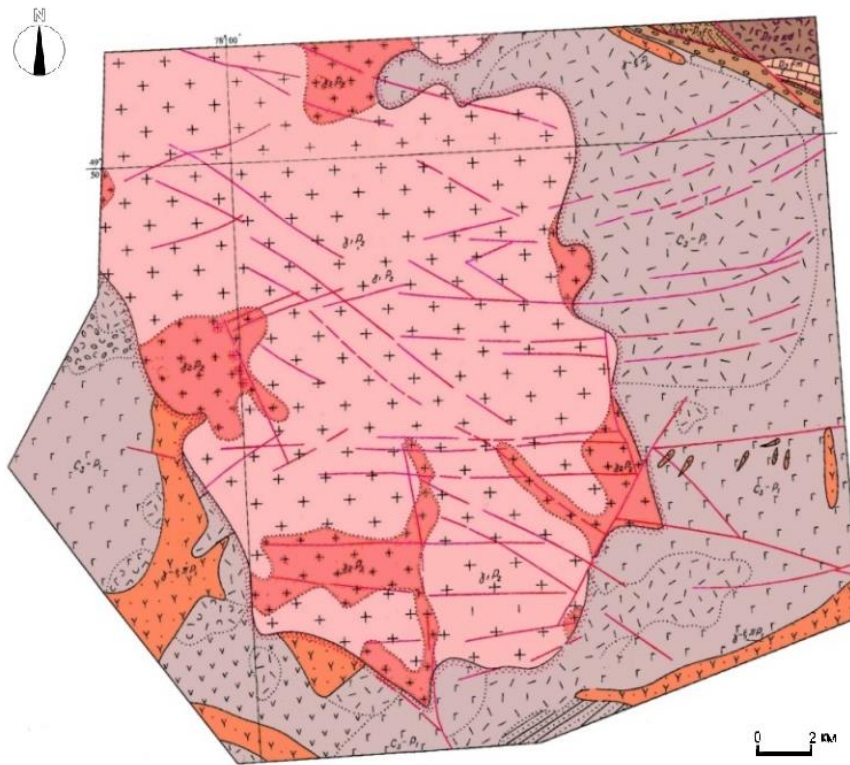


Рисунок 25 – Общий вид горного массива Дегелен, космоснимок. Сплошной линией выделены границы испытательной площадки «Дегелен»

Дегелен прорезан неширокими долинами, которые имеют сток в различных направлениях и берут начало поверхностные водные системы. Генеральное направление их стока – северо-восток. В пределах площадки 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. Геологическая карта горного массива «Дегелен» представлена на рисунке 26.

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 воды аллювиально-пролювиальных отложений, куда относят и подрусловые 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.



Осадочные породы:

13 – песчаники; 14 – конгломераты; 15 – известняки; 16 – туфоконгломераты.
17 – контакты ороговикованные; 18 – грейзенизированные граниты;
19 – разломы и тектонические трещины.

Границы литологических подразделений:

20 – одновозрастных; 21 – разновозрастных

- 1 – вулканические породы, песчаники, туфоконгломераты ($C_3 - P_1$);
- 2 – известняки (D_3);
- 3 – красноцветные песчаники, гравелиты (D_{2-3});
- 4 – туфы кислого состава (D_{1-2});
- 5 – мелкозернистые биотитовые граниты (P_3);
- 6 – крупно- и среднезернистые аляскитовые и биотит-роговообманковые граниты (P_3);
- 7 – субвулканические интрузии кварцевых сиенит-порфиров и гранит-порфиров (P_1).

Вулканические породы состава:

8 – кислого; 9 – среднего; 10 – основного.

Интрузивные породы:

11 – граниты крупно- и средне- и мелкозерн.
12 – сиенит - порфиры и гранит-порфиры.

$C_3 - P_1$	1		8		15	
$D_3 fm$	2		9		16	
$D_{2sv} - D_{3fr}$	3		10		17	
$D_{1-2} \text{ и др.}$	4		11		18	
$g_2 P_2$	5		12		19	
$g_1 P_2$	6		13		20	
$g - S P_1$	7		14		21	

Рисунок 26 – Геологическая карта горного массива Дегелен.

По химическому составу и преобладающим ионам воды горного массива Дегелен (рисунок 27) относят к пресным, сульфатного кальциевого и гидрокарбонатно-сульфатного кальциевого состава. По данным (Казакова, 2005; Поляков, 2006; Проведение комплекса..., 2016 и др.) 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; Спивак, 1997). В результате данных процессов существенно повысилась проницаемость горных пород, увеличилась интенсивность нисходящей фильтрации, а также способствовало частичному переводу поверхностного водотока в подземный водоток. Для горного массива прогноз выноса радионуклидов с подземными водами описан Субботиным (2010), Барановым с соавторами (2005) и другими. Исследованиями (Субботин, Дубасов, 2013) показано образование *нового типа подземных вод* (рисунок 28) после проведения испытаний и детонации взрывов в штольнях горного массива Дегелен.

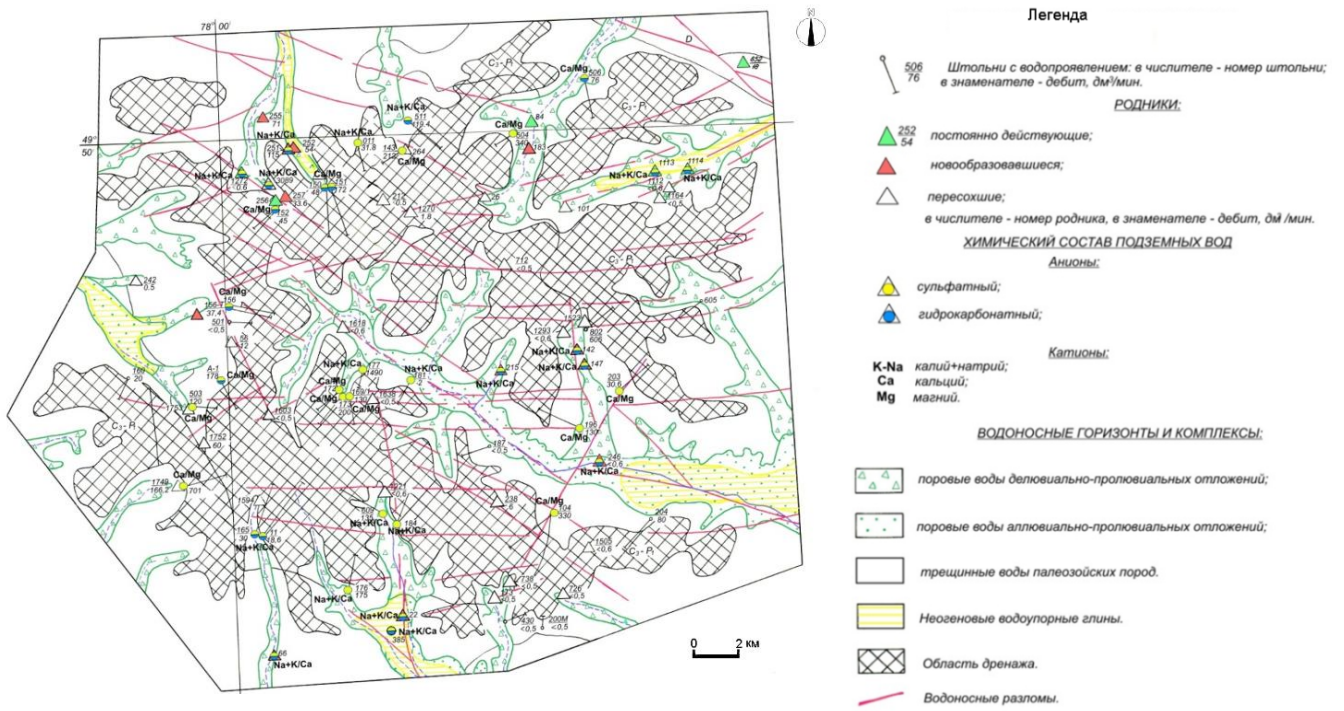


Рисунок 27 – Гидрогеохимическая карта-схема площадки «Дегелен»

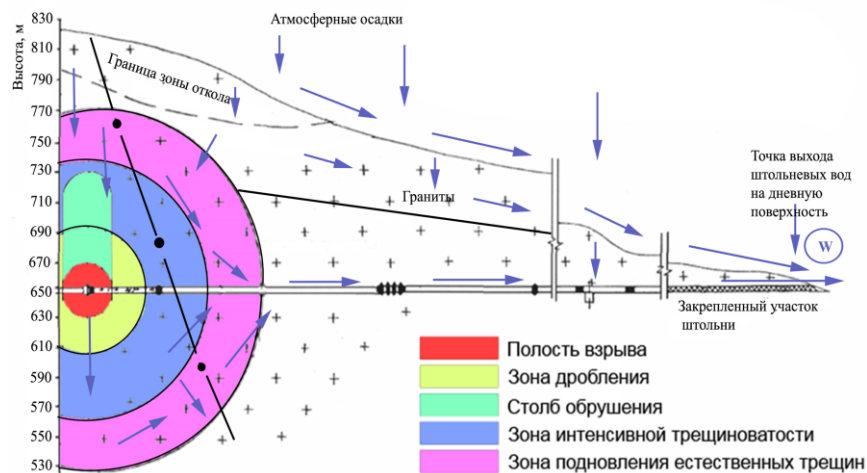


Рисунок 28 – Схема движения подземных вод после проведения ядерных испытаний в штольне (Субботин, Дубасов, 2013)

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 Дегелен в прошлом и сопутствующим этому процессам в настоящем времени.

4.1 Формы нахождения техногенных радионуклидов в водных объектах Семипалатинского испытательного полигона

Исследования были сосредоточены на объектах, которые могут представлять опасность с точки зрения распространения радиоактивного загрязнения, либо по результатам предыдущих исследований, содержали в значимых количествах радиоактивные элементы. Отдельный интерес представляют собой искусственные озера и воронки, образованные в результате ядерных испытаний. Данные по химическому составу изученных водоемов представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Химический состав воды исследованных водисточников СИП

Место отбора	рН	Минерализация, мг/л	Размерность	Содержание анионов			Содержание катионов		
				HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺
шт. № 176	7,71	170	мг/л	124	42	6	45	6	8
			мг-экв, %	66	24	6	73	16	11
шт. № 177	8,20	740	мг/л	240	340	30	70	20	160
			мг-экв, %	34	60	7	29	13	58
шт. № 503	6,80	520	мг/л	80	320	8,0	110	20	25
			мг-экв, %	16	81	3	68	19	13
шт. № 504	5,90	1200	мг/л	4,9	870	14	160	100	54
			мг-экв, %	0	97	2	43	45	12
шт. №511	6,42	405	мг/л	362	59	20	86	26	31
			мг-экв, %	77	16	7	56	28	17
Ручей Карабулак	7,57	445	мг/л	162	212	10	86	17	37
			мг-экв, %	36	60	4	59	19	21
«Атомное» озеро	8,08	12380	мг/л	220	3400	4650	550	620	3050
			мг-экв, %	2	34	64	13	25	62
Озеро «Телкем-1»	8,36	20520	мг/л	180	7580	5950	540	910	5450
			мг-экв, %	1	48	51	8	23	69
Озеро «Телкем-2»	8,05	8950	мг/л	400	1800	3800	310	440	2400
			мг-экв, %	4	25	71	10	24	66
Воронка В-1	7,20	1960	мг/л	530	600	420	120	80	480
			мг-экв, %	26	37	36	17	20	65

Изученные водоисточники различаются между собой по степени минерализации и макрокомпонентному составу. Воды штолен №№ 504, №511 относятся к слабокислым, штольни № 503 и воронки В-1 – нейтральным, остальные водные объекты – к слабощелочным. По значениям Eh (от (-12) до 120 мВ) часть изученных водных объектов относятся к водам с переменной окислительно-восстановительной обстановкой. Для озер Телкем-1, Атомное озеро и штолен №№ 504, №511 значения Eh не измерялись.

По классификации А.М. Овчинникова (1948) вода штольни №176 относится к пресным водам, а штольни №504 – к солоноватым, по С.Л. Шварцеву (1996) воды водоемов слабосоленые: в водах водоема В-1, умеренно солоноватые – в воде озера Телкем-2, слабосоленые вод в водах озер Телкем-1 и Атомного озера.

Поверхностные водоемы находятся в зоне влияния континентального засоления с изменением $SO_4^{2-}/Cl = 1,4$ в водах водоема В-1, $=1,2$ - озера Телкем-1, $=0,7$ - Атомного озера и $=0,5$ – озера Телкем-2. В этой связи изменяется состав вод: от нейтральных слабосоленых вод водоема В-1 гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатного магниево-натриевого состава до слабосоленых вод в озерах (1,2) Телкем-1 и (0,7) Атомного озера – сульфатно-хлоридные магниево-натриевые и далее слабощелочных умеренно солоноватых вод озера Телкем-2, что наиболее ярко проявляется из-за пропорционального увеличения концентраций сульфат и хлорид-ионов. (тип воды указан по мере убывания доли главных ионов >20 %-экв).

Вода в ручье Карабулак слабощелочная пресная гидрокарбонатно-сульфатная натриево-кальциевая с отношением $SO_4^{2-}/Cl = 21$. 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 – солоноватые сульфатные кальциево-магниевые, 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), за исключением воды воронки В-1, где содержание растворенного органического углерода составило 35 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 поточного фракционирования, описанным ниже в данной главе, гуминовые и фульвокислоты фиксировались по поглощению УФ-спектра в водоемах В-1 и Телкем-2.

По результатам предыдущих исследований (Разработка системы..., 2014; Изучение современного...2011, Оценка характера..., 2015; 2016; Паницкий, 2010, Лукашенко, 2016, Aidarkhanov et al, 2013 и др.), наиболее загрязненными водоемами по трансураниевым радионуклидам, в том числе и плутонию, были водоем В-1 площадки «Опытное поле» и озеро Телкем-2. Поэтому, данные водные объекты были изучены наиболее детально. В частности, изучен изотопный состав природных вод (рисунок 29). Водный режим и характер питания может оказать влияние на распространение радионуклидного загрязнения и распределение форм их нахождения (Папина, 2004; Сиротюк и др., 2009 и др.). Изучение отношения стабильных изотопов $^2\text{H}/^{18}\text{O}$ показало, что воды воронки В-1 совпадает с локальной линией метеорных вод. Это говорит о питании водоема за счет осадков. Вода озера «Телкем-2» по изотопному составу близка к линии метеорных вод. Небольшой сдвиг изотопного состава может объясняться конденсированием испаренной влаги с водного зеркала озера в поверхностном слое, где производился отбор проб (Ферронский, Поляков, 2009).

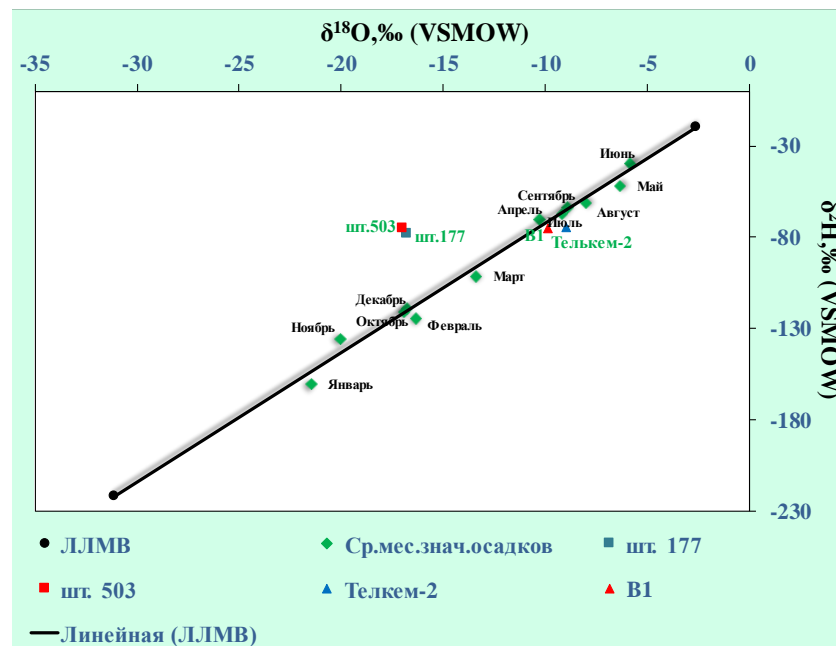


Рисунок 29 – Отношение стабильных изотопов $^2\text{H}/^{18}\text{O}$ в изученных водоемах СИП относительно эталона VSMOW (Венский стандарт среднеокеанической воды)

Примечание: ЛЛМВ – локальная линия метеорных вод, 2016 г.

По результатам изотопного состава воды указанных водоемов, который формируется за счет атмосферных осадков, можно утверждать, что основной источник поступления радионуклидов в водоем – выщелачивание из загрязненного грунта. К аналогичным выводам пришли (Раимканова и др., 2015) при исследовании выщелачивания радионуклидов из грунта гребня воронки Атомного озера.

Таблица 8 – Фракционирование форм нахождения техногенных радионуклидов в водных объектах СИП методом каскадной фильтрации

Объект	Радионуклид	10000-450 нм	450-100 нм	100-7 нм	7-3 нм	<3 нм
шт. № 176	^{137}Cs	0,95±0,10	<0,1	35±3		
	^{90}Sr	0,5±0,05	<2	180±20		
	$^{239+240}\text{Pu}$	0,11±0,02	$(7,3±1,4) \cdot 10^{-2}$	$(2,7±0,9) \cdot 10^{-2}$		
шт. № 177	^{137}Cs	0,70±0,07	0,60±0,06	0,1±0,01	0,2±0,02	3,4±0,4
	^{90}Sr	8±1	<1	<1	<1	680±70
	$^{239+240}\text{Pu}$	0,15±0,02	0,03±0,01	0,09±0,01	<0,001	0,31±0,03
шт. № 503	^{137}Cs	0,60±0,06	0,50±0,05	0,15±0,02	0,15±0,02	3,6±0,5
	^{90}Sr	8±1	<2	12±2	12±2	110±10
	$^{239+240}\text{Pu}$	0,19±0,02	0,15±0,02	0,3±0,03	0,02±0,01	0,07±0,01
шт. № 504	^{137}Cs	6,9±1,4	<0,12	390±40		
	^{90}Sr	4,1±0,6	<0,02	420±40		
	$^{239+240}\text{Pu}$	$(3±1,3) \cdot 10^{-2}$	$(2±0,6) \cdot 10^{-2}$	$(2,7±0,9) \cdot 10^{-2}$		
шт. №511	^{137}Cs	0,45±0,10	<0,01	13±3		
	^{90}Sr	0,45±0,10	<0,01	130±20		
	$^{239+240}\text{Pu}$	$<6,5 \cdot 10^{-3}$	$(2,2±0,7) \cdot 10^{-2}$	$<4,2 \cdot 10^{-3}$		
Ручей Карабулак	^{137}Cs	1,4±0,20	<0,04	48±5		
	^{90}Sr	<0,03	<0,4	1,2±0,2		
	$^{239+240}\text{Pu}$	0,31±0,05	$(2±0,5) \cdot 10^{-2}$	$(1,2±0,3) \cdot 10^{-3}$		
«Атомное» озеро	^{137}Cs	<0,02	<0,02	<0,02		
	^{90}Sr	<0,04	<0,04	0,59±0,09		
	$^{239+240}\text{Pu}$	$(1,4±0,2) \cdot 10^{-2}$	$(4±1) \cdot 10^{-3}$	$(5,4±2) \cdot 10^{-3}$		
Озеро «Телкем-1»	^{137}Cs	<0,02	<0,02	<0,02		
	^{90}Sr	<1	<1	<1		
	$^{239+240}\text{Pu}$	$(1±0,2) \cdot 10^{-2}$	$<8 \cdot 10^{-3}$	$<6 \cdot 10^{-3}$		
Озеро «Телкем-2»	^{137}Cs	$(1,5±0,2) \cdot 10^{-2}$	$(5±1) \cdot 10^{-3}$	<0,001	<0,001	<0,001
	^{90}Sr	20±2	10±1	<2	<2	160±20
	$^{239+240}\text{Pu}$	0,07±0,01	<0,01	0,17±0,02	0,07±0,01	0,04±0,01
Воронка В-1	^{137}Cs	0,15±0,02	0,09±0,01	0,08±0,01	0,06±0,01	0,13±0,02
	^{90}Sr	0,12±0,02	<0,7	<0,7	2,4±0,2	2,5±0,2
	$^{239+240}\text{Pu}$	0,47±0,05	0,25±0,03	0,06±0,01	<0,01	0,06±0,01

Формы нахождения радионуклидов и элементов выделяли двумя методами – каскадным последовательным фильтрованием и поточным фракционированием. Данные по распределению форм нахождения техногенных радионуклидов в водоемах СИП представлены в таблице 8.

Формы нахождения техногенных радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am , $^{239+240}\text{Pu}$ исследованы по наиболее полной схеме каскадного фракционирования на примере четырех водных объектов СИП, представленные двумя водотоками штолен площадки «Дегелен» и искусственными водоемами – озера Телкем-2 и воронки В-1 площадки «Опытное поле». Остальные водоисточники анализировались по сокращенной схеме.

Исходное содержание ^{137}Cs составило в воде водотока штольни № 503 площадки «Дегелен» составило $(0,9\pm 0,1)$ Бк/л, ^{90}Sr – (150 ± 15) Бк/л, $^{239+240}\text{Pu}$ – $(0,70\pm 0,07)$ Бк/л, и ^{241}Am находились ниже уровня обнаружения. При изучении исходного содержания радионуклидов в воде водотока штольни № 177 площадки «Дегелен» установлено, что вода после предфильтрации (<10000 нм) содержала $(5,0\pm 0,5)$ Бк/л ^{137}Cs , (680 ± 70) Бк/л ^{90}Sr , и $^{239+240}\text{Pu}$ – $(0,58\pm 0,06)$ Бк/л, объемная активность ^{241}Am была ниже предела обнаружения.

Для штольневых водотоков наблюдается превышение и гигиенических нормативов по спектру рассматриваемых радионуклидов (Санитарные правила..., 2015).

Объемная активность ^{90}Sr после стадии предфильтрации в воде озера Телкем-2 составила (190 ± 20) Бк/л, $^{239+240}\text{Pu}$ – $(0,35\pm 0,03)$ Бк/л. Содержание таких радионуклидов, как ^{137}Cs и ^{241}Am , было ниже уровня детектируемой активности в фильтрате, однако данные радионуклиды зафиксированы в веществе на фильтрах 10000 и 1000 мкм в суммарном количестве $(2\pm 0,3)\cdot 10^{-2}$ Бк/л и $(8\pm 2)\cdot 10^{-3}$ Бк/л соответственно для ^{137}Cs и ^{241}Am при пересчете на объем воды, прошедший через фильтр.

Начальное содержание в воде воронки В-1 радионуклида ^{137}Cs составило $(0,51\pm 0,05)$ Бк/л, ^{90}Sr – $(5\pm 0,5)$ Бк/л, $^{239+240}\text{Pu}$ – $(0,83\pm 0,08)$ Бк/л. Выявлено, что удельная (объемная) активность ^{241}Am была ниже предела обнаружения, как и в других изученных водных объектах.

Так, активность ^{137}Cs в воде водотока штольни № 503 площадки «Дегелен» после прохождения через каскад мембран сохранялась на уровне $3,6\pm 0,4$ Бк/л (72 % от исходного содержания). При этом на фильтрах, отсекающих частицы с размером, характерным для коллоидов (от $450-3$ нм), не было выявлено статистически достоверного уменьшения количества ^{137}Cs . В воде озера Телкем-2 радиоцезий находился преимущественно во фракциях $450-10000$ нм, что характерно для взвешенных веществ.

Выявлено, что ^{137}Cs в штольневых водотоках площадки «Дегелен» СИП находится преимущественно во фракции <3 нм. Доля взвешенных форм ^{137}Cs (>450 нм) 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 ^{137}Cs может находиться как в ионной, так и в виде различных органических, так и в виде неорганических комплексов (Linnik et al., 2005 и др.).

Распределение форм нахождения радиоцезия в воде воронки В-1 площадки «Опытное поле» показало, что преобладающими были грубая взвесь и растворенная форма (31 и 25 % соответственно), на долю псевдоколлоидов и коллоидов (450-100 нм и 3-100 нм) приходилось от 12 до 16 % от суммы всех форм нахождения. Нахождение радиоцезия в коллоидах можно объяснить более высокой концентрацией органического вещества, содержание которого также снижалось по мере прохождения воды через каскад фильтров (рисунок 30).

Так, согласно представленным на рисунке 30 данным, наибольшее снижение концентрации органического вещества было отмечено после фильтрации через мембраны с диаметром пор 450 и 7 нм, что соответствует отсечению псевдоколлоидов и крупных коллоидов.

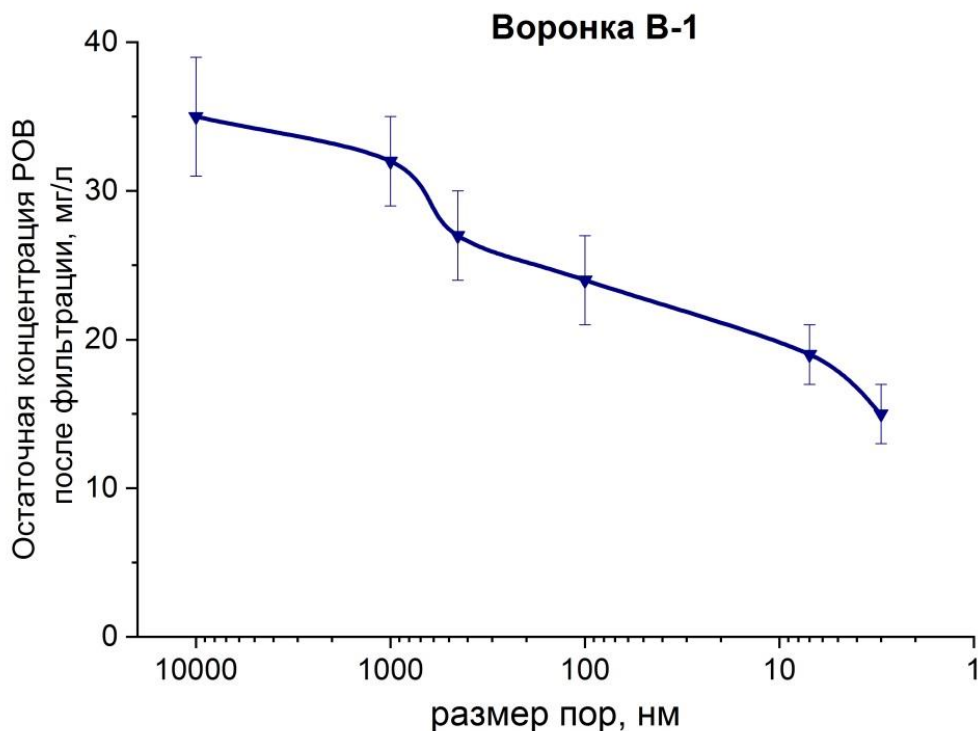


Рисунок 30 – Распределение остаточной концентрации органического вещества воронки В-1 площадки «Опытное поле» при каскадном фильтровании

По данным (Научное решение..., 2006), в воде рек и водохранилищ Беларуси до 70 % ^{137}Cs приходится на растворенные формы, а количество данного радионуклида во взвесьях

изменчиво и в значительной степени зависит от сезона, типа водного объекта (водохранилище или река), количества органического вещества и глинистых частиц во взвешенном состоянии.

Активность ^{90}Sr при каскадной фильтрации воды озера Телкем-2 снижалась от 190 ± 20 до 160 ± 20 Бк/л. С учетом погрешности измерений ^{90}Sr в фильтрате, которая не перекрывает изменения уровня остаточной удельной (объемной) активности после каждой стадии фильтрации, можно считать, что основной формой миграции ^{90}Sr в воде озера Телкем-2 являются растворенные соединения. Однако, с учетом сопоставления баланса по сумме объемных активностей «накопленное вещество на фильтре+фильтрат», порядка 10% данного радионуклида достоверно находилось во фракции крупнее 450 нм.

В воде Атомного озера данный радионуклид фиксировался только во фракции <100 нм и составил $0,59 \pm 0,09$ Бк/л. В озере Телкем-1 в момент проведения исследований значимых активностей радиостронция зафиксировано не было. При ступенчатой фильтрации воды водотока штольни № 503 через каскад фильтров в диапазоне от 10000 нм до 100 нм удельная активность ^{90}Sr сохранялась на исходном уровне. Далее по каскаду после фильтра через мембрану 7 нм (100 кДа) активность данного радионуклида снизилась на 13 %, и после фильтра с отсечением номинальной молекулярной массы 10 кДа – еще на 13 %. Тем не менее, преобладающей формой нахождения для ^{90}Sr в воде водотока штольни 503 осталась растворенная (75 %), на долю взвешенных и коллоидных форм приходилось порядка 25 % в сумме.

В целом, суммарная удельная (объемная) активность форм нахождения ^{90}Sr в воде изученных штольневых водотоков изменялось от 140 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.

В воде воронки В-1 было отмечено распределение ^{90}Sr между растворенной и коллоидной (3-7 нм). Такая особенность водного объекта также может быть связана с наличием в воде растворенных органических веществ.

Отдельными авторами (Руденко и др., 1998) отмечается способность радиостронция связываться с взвешенным веществом природных вод в количестве до 15 % от удельной активности в растворенной форме. В других работах (Turner, 2006 и др.) отмечается способность ^{90}Sr мигрировать и в коллоидной форме, особенно для вод, обладающих высоким содержанием растворенного органического вещества и железа.

При анализе результатов радионуклидного анализа изотопов $^{239+240}\text{Pu}$ в воде водотока штольни № 503 установлено, что его удельная активность при каскадной фильтрации уменьшилась примерно на порядок. Остаточная активность $^{239+240}\text{Pu}$ после финальной стадии фильтрации составила $(6,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$ Бк/л. При этом распределение по формам нахождения было следующим: на фильтре 1000 нм было задержано 17 % от суммы форм нахождения, 450 нм – 6 %, 100 нм – 21 %, 7 нм – 43 % и 3 нм – 1%. Таким образом, установлено, что данный радионуклид в воде водотока штольни 503 способен находиться в форме взвесей, коллоидов разного размера и оставаться в растворенной форме.

Также особенностью было распределение форм нахождения $^{239+240}\text{Pu}$ в воде водотока штольни № 177. Наблюдался иной тип выведения радионуклидов и изменения активностей 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).

Величина удельной (объемной) активности $^{239+240}\text{Pu}$ в воде озера Телкем-2 снизилась в процессе каскадного фракционирования в 10 раз с $(0,35 \pm 0,03)$ до $(4 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$ Бк/л, при этом самое значительное уменьшение активности наблюдалось после фильтрации через 1000 нм и 7 нм (в 1,5 и 3,2 раза от содержания после предфильтрации соответственно). Таким образом, в данном объекте $^{239+240}\text{Pu}$ находился во фракции 1000-10000 нм – 31 % от суммы форм нахождения, коллоидов размером 7-100 нм – 37 %, коллоидов размером 3-7 нм (10–100 кДа) – 20 %, и в растворенной форме – порядка 11 %. Удельная (объемная) активность $^{239+240}\text{Pu}$ в процессе фракционирования форм нахождения в воде воронки В-1 площадки «Опытное поле» снизилась от 0,83 до 0,06 Бк/л, примерно на порядок, как и для оз. Телкем-2 и воды водотока штольни 503. Преобладающими формами нахождения были крупные взвеси (порядка 50 % от суммы форм нахождения), псевдоколлоиды (30 %), а также коллоиды различных размеров.

В литературе отмечалось (Романчук и др., 2016; Linnik et al., 2005 и др.), что для поверхностных вод порядка 70 % $^{239+240}\text{Pu}$ 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. В то же время данный радиоактивный элемент обладает низкой кинетикой растворимости, в случае если источник его происхождения – «горячие частицы». Из-за аналитической сложности часто не удается зафиксировать частицы, содержащие плутоний выше предела обнаружения методами микроанализа, например методом сканирующей электронной микроскопии, однако при их растворении (либо растворении фильтра со взвешенным веществом, выделенных из природных вод) $^{239+240}\text{Pu}$ и другие

трансурановые радионуклиды фиксируются спектрометрическими методами либо методами ИСП-МС, как это было показано в (Bolsunovsky et al., 2017; Radioactive Particles..., 2011 и др.) и установлено в данной работе и других публикациях автора (Торопов, 2018).

Известно, что $^{239+240}\text{Pu}$ 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). Отдельными авторами указывалось, что удельная 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.

Количественные значения по ^{241}Am фиксировались в некоторых водных объектах во взвешенном веществе, однако накопленного аналитического материала недостаточно для корректной оценки поведения данного радиоактивного элемента в природных водах и форм его миграции.

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. Чтобы, в частности, оценить корректность результатов, полученных на модельных растворах, приближенных по составу матрицы к природным водам, и приготовленных способом, позволяющим получить реально существующие формы нахождения радиоактивных элементов в природных условиях, была сделана попытка оценить влияние состава воды на формы нахождения радионуклидов.

На примере доли коллоидной формы нахождения изотопов $^{239+240}\text{Pu}$ в водах СИП (рисунок 31) была 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.

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

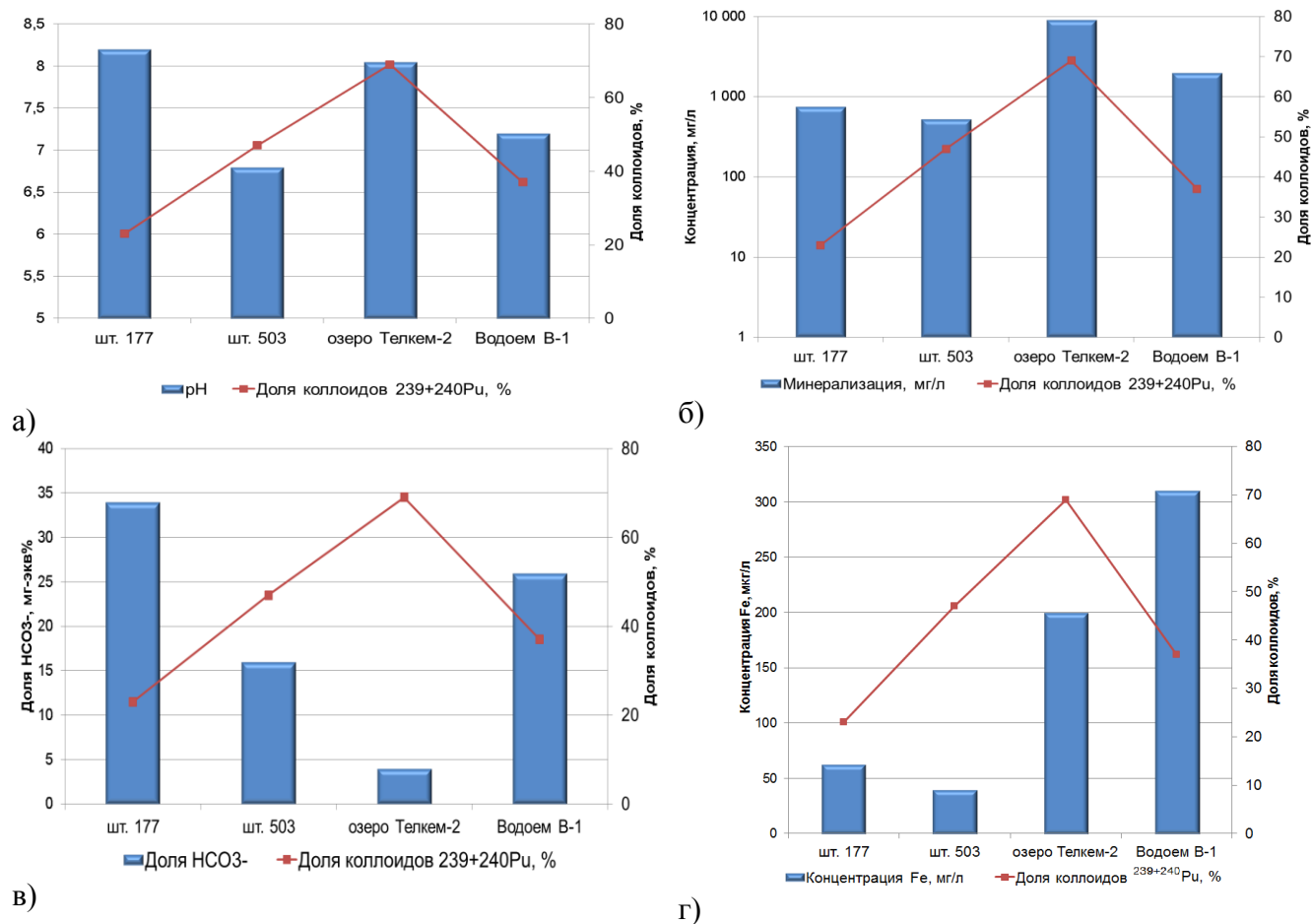


Рисунок 31 – Зависимость доли коллоидной фракции $^{239+240}\text{Pu}$ от состава природных вод, а) – от величины pH, б) – от степени минерализации, в) – доли гидрокарбонат-ионов, г) – концентрации Fe

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; Pina et al., 2016 и др.).

4.2 Исследование коллоидной формы нахождения в природных водах Семипалатинского испытательного полигона

Как упоминалось выше, наиболее подробно были изучены характеристики миграции радионуклидов и ряда элементов в различных формах нахождения в воде для четырех водных объектов СИП – двух водотоков – водопроявлений штолен №№ 177 и №503 площадки «Дегелен» и двух водоемов – озера Телкем-2 и воронки В-1 площадки «Опытное поле».

Ряд авторов (Kretzschmar, Schäfer, 2005; McDonald et al., 2001; McCarthy, Zachara, 1989; Zachara et al., 2002, и др.) указывают на важность частиц наноразмерного диапазона, или коллоидной фазы, на транспорт вещества в водной среде. Степень выраженности влияния коллоидов в переносе вещества будут зависеть, прежде всего, от:

- ✓ наличия коллоидов,
- ✓ мобильности и стабильности этих коллоидов,
- ✓ степени обратимости или необратимости взаимодействия металл/радионуклид с коллоидами.

Определение характеристик непосредственно самих коллоидных частиц наряду с определением спектра элементов, связанных с данной формой нахождения в диапазоне характерных им размеров, позволяет получить исходные данные, необходимые для моделирования переноса радиоактивности и других загрязнителей в природных водах.

Как показано в работе (Wickham et al., 2000), где проанализированы двенадцать программ захоронения высокоактивных ядерных отходов в глубокие геологические формации в девяти странах (Бельгия, Канада, Финляндия, Япония, Нидерланды, Швеция, Швейцария, Великобритания, США), каждая из программ включает в себя учет роли коллоидов при оценке обеспечения безопасности размещения таких отходов. Изучение миграции радионуклидов в коллоидной форме на реальных природных объектах в условиях СИП может рассматриваться как полномасштабная модель поведения радиоактивных элементов, а сам СИП – как природная лаборатория, где имеются возможность наблюдать поведение радионуклидов в различных ландшафтно-геохимических условиях.

Концентрацию и стабильность (электрофоретическую подвижность) коллоидов в природных водах СИП изучали методами и регистрации лазерного диэлектрического пробоя и фазового анализа рассеянного света (см. раздел 2 диссертации).

Средний размер частиц (гидродинамический диаметр) устанавливали с помощью метода спектроскопии динамически рассеянного света.

Значения указанных параметров в изученных водоисточниках СИП представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Значения стабильности коллоидных систем и концентрации коллоидов в водных объектах СИП

Наименование объекта	Размах и (Xср) ζ -потенциала, мВ	Средний гидродинамический диаметр частиц, нм	Концентрация коллоидов, мг/л
Штольня № 503	-18,4...-22,2 (-20,7)	330±20	48±5
Штольня №177	-33,2...-39,4 (-36,2)	280±15	14±4
Оз. Телкем-2	-14,4...- 22,1 (-17,6)	370±20	84±10
Воронка В-1	-26,9...-36,3 (-30,0)	310±15	117±12

Значение ζ -потенциала отражает устойчивость коллоидных систем и показывает степень и характер взаимодействия между частицами дисперсной системы. Почти всегда коллоиды природных вод отрицательно заряжены (Environmental colloids..., 2007), что и было установлено в данной работе. Для разбавленных растворов, которыми и являются природные воды, границей стабильности (устойчивости к агрегации) является значение ± 30 мВ (Hunter, 1981). По данной градации коллоиды штольни № 177 площадки «Дегелен», а также воронки В-1 площадки «Опытное поле» были стабильными. Также необходимо отметить, что значения ζ -потенциала растворов измерялись несколько раз в течение периода 120 дней. За период измерений данного параметра значения дзета-потенциала изученных водоисточников практически не изменилось, кроме штольни № 503 (снижение порядка 10 %), что позволяет утверждать об относительной стабильности коллоидов изученных объектов. Однако при разбавлении растворов наблюдалась очень высокая кинетика агрегации (коагуляции) коллоидов, поэтому для всех экспериментов, требующих разбавление исходного образца каждый раз проводили новую подготовку раствора.

Средний размер частиц по данным спектроскопии динамически рассеянного света (ДРС) был в пределах 280-370 нм. Концентрация коллоидов также была в пределах значений, характерных для природных поверхностных вод (Environmental colloids..., 2007).

Значения ζ -потенциала и концентрация коллоидов в воде могли оказать влияние на формы нахождения радионуклидов.

На примере доли коллоидной формы нахождения проанализировано влияние данных параметров на изучаемую систему (рисунок 32).

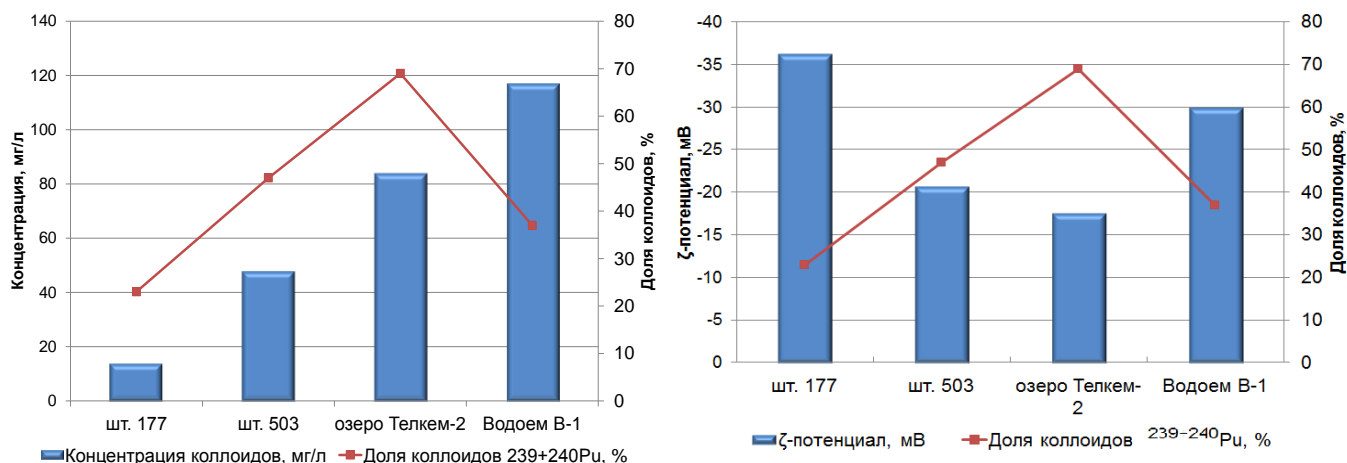


Рисунок 32 – Влияние концентрации коллоидов и их стабильности (ζ -потенциала) на долю коллоидной формы нахождения $^{239+240}\text{Pu}$ в природных водах СИП

Установлено, что концентрация коллоидов в большей степени влияют на распределение форм нахождения радионуклидов и участие механизма «коллоидного переноса» в миграции радионуклидов, чем ζ -потенциал. Так, для $^{239+240}\text{Pu}$ установлена тенденция увеличения доли радионуклида, который переносится с коллоидами в водоемах, отличавшихся более высокими концентрациями данной фракции. Аналогично для ^{90}Sr (таблица 8), коллоидная фракция была одной из определяющих среди форм нахождения в водоеме В-1, где фиксировались высокие значения содержания РОВ и коллоидов.

Тем не менее, для штольни №177, где наблюдались самые высокие по модулю значения ζ -потенциала, отмечается отличный «портрет» распределения форм нахождения радионуклидов в воде, и на порядок более высокая интенсивность вертикальной миграции радионуклидов в почве по данным А.Е. Кундузбаевой (2016). В воде водотока рассматриваемого объекта радионуклиды мигрировали с преобладающей долей во фракции менее 3 нм, в которой могут находиться как ионные формы элементов, так и тонкие коллоиды органического происхождения, прошедшие через мембрану. Таким образом, косвенно подтверждается влияние данного показателя на степень вовлеченности элементов в коллоидный перенос.

Требуются дополнительные исследования, которые позволят раскрыть степень влияния основных показателей физико-химического состава воды, концентраций микроэлементов, содержания и характеристик коллоидных веществ как самостоятельной фазы, способной к переносу вещества.

Для расширения понимания миграции элементов в изученных объектах с учетом более полного охвата размерного диапазона коллоидов проводили измерения размера, состава и природы коллоидов с помощью метода поточного фракционирования в асимметричных

потоках. Выбранный для проведения экспериментов каскад мембран не позволял получить сведения о коллоидах с размерами менее 10 кДа (около 3 нм).

На рисунке 33 представлены результаты по размеру частиц водных объектов СИП, а также их УФ-спектру, который индикаторно отражает наличие в растворе РОВ (Vouby et al., 2008; Cuss et al., 2018; Szabo, Tunkanen, 2016 и др.). Результаты интерпретируются в диапазоне 1 – 450 нм.

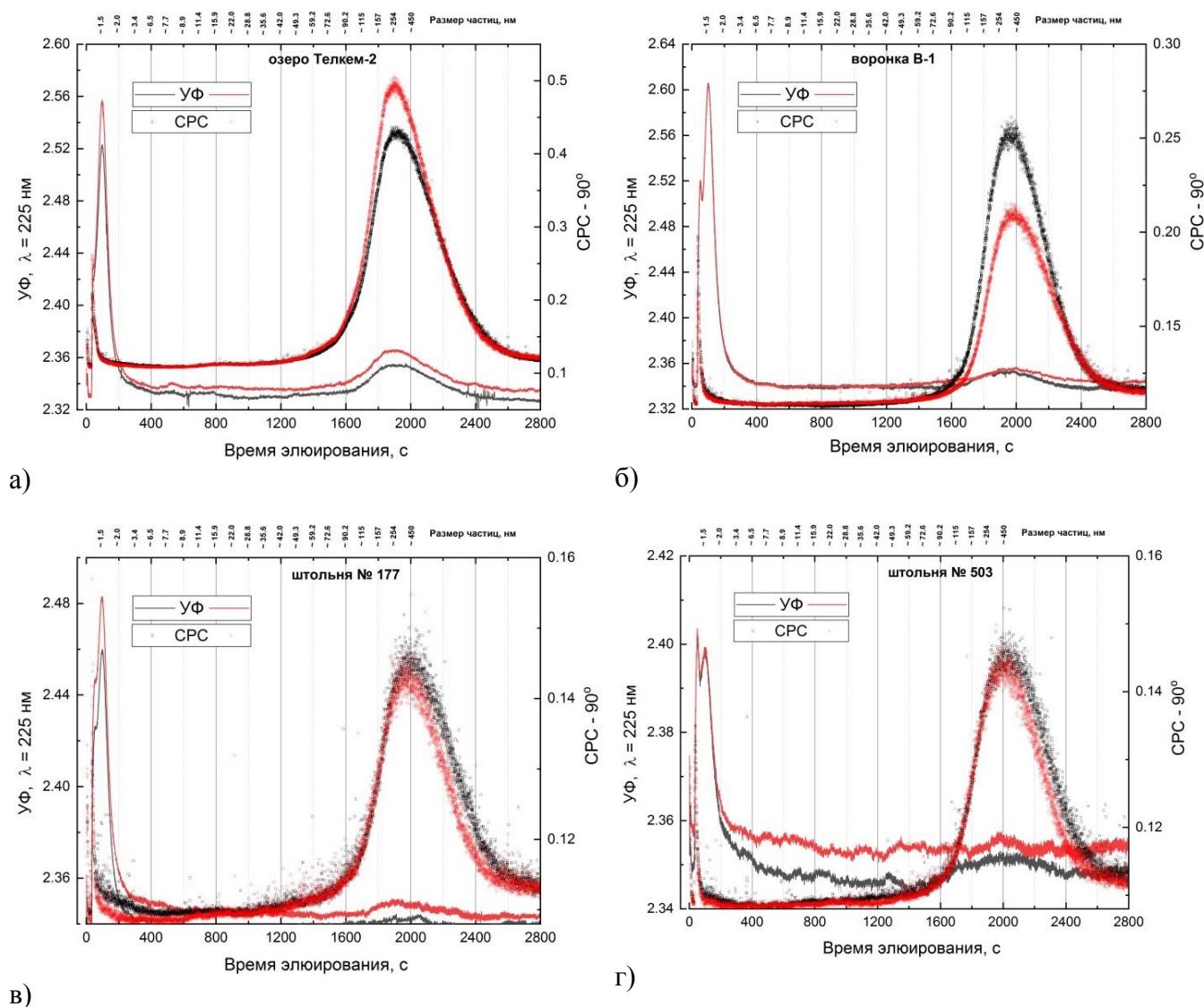


Рисунок 33 – Распределение интенсивности абсорбции ультрафиолетового (УФ) излучения при длине волны 225 нм (индикатор гуминовых и фульвокислот) и интенсивности статического рассеяния света (СРС) пропорционально гидродинамическому диаметру частиц в диапазоне 1-450 нм для воды изученных объектов СИП, а) – Телкем-2, б) – воронка В-1, в) – штольня № 177, г) – штольня № 503. Представлены два параллельных измерения.

Анализ кривых распределения показывает, что УФ-спектр (левая сторона рисунков) сдвоен, либо даже имеет два максимума как для штольни №503. Можно предположить, с учетом разницы по времени элюирования и соответственной разнице в размерах и НОММ, что эти пики максимумов свидетельствуют о выходе из системы последовательно ФК и ГК. Однако других методов для подтверждения видового состава органического вещества природных вод и идентификации не применялось. По форме и площади пиков можно сделать предположение о преобладании гуминовых кислот в растворе. Необходимо отметить, что технически данный метод позволяет разделять ГК и ФК, однако для этого необходимы более медленное элюирование (вымывание из хроматографической установки), наличие мембраны с меньшим значением НОММ (порядка 0,3 кДа, как было показано в работе Cuss et al., 2018). Также может потребоваться другой способ детектирования органического вещества, помимо поглощения УФ-спектра.

Максимум выведения РОВ гуминовой природы фиксируется через 70-110 секунд после начала этапа элюирования, что соответствует размерам молекул порядка 1,5 нм.

Второй максимум выведения частиц в изученных объектах СИП соответствует диапазону от 300 до 450 нм. 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.).

Различная природа частиц коллоидов может подтверждаться их *морфологией*, наличием, либо отсутствием фазового контраста при исследовании их методом атомно-силовой микроскопии. Нами было установлено, что частицы имеют разные облик, и, предположительно, плотность, что продемонстрировано на рисунке 34 на примере коллоидов озера Телкем-2 и штольни № 503. Метод поточного фракционирования при сопряжении хроматографической установки с масс-спектрометром, либо любым другим элементным анализатором, позволяет получить большой объем геохимической информации о связи элементов с той или иной фракцией во всем диапазоне, характерном для коллоидов. Данные по распределению элементов в зависимости от размера частиц коллоидов представлены на рисунке 35. Более подробно анализ полученных кривых распределения частиц наноразмерного диапазона и их элементного состава рассматриваются на примере оз. Телкем-2, остальные результаты обсуждаются без детального графического представления.

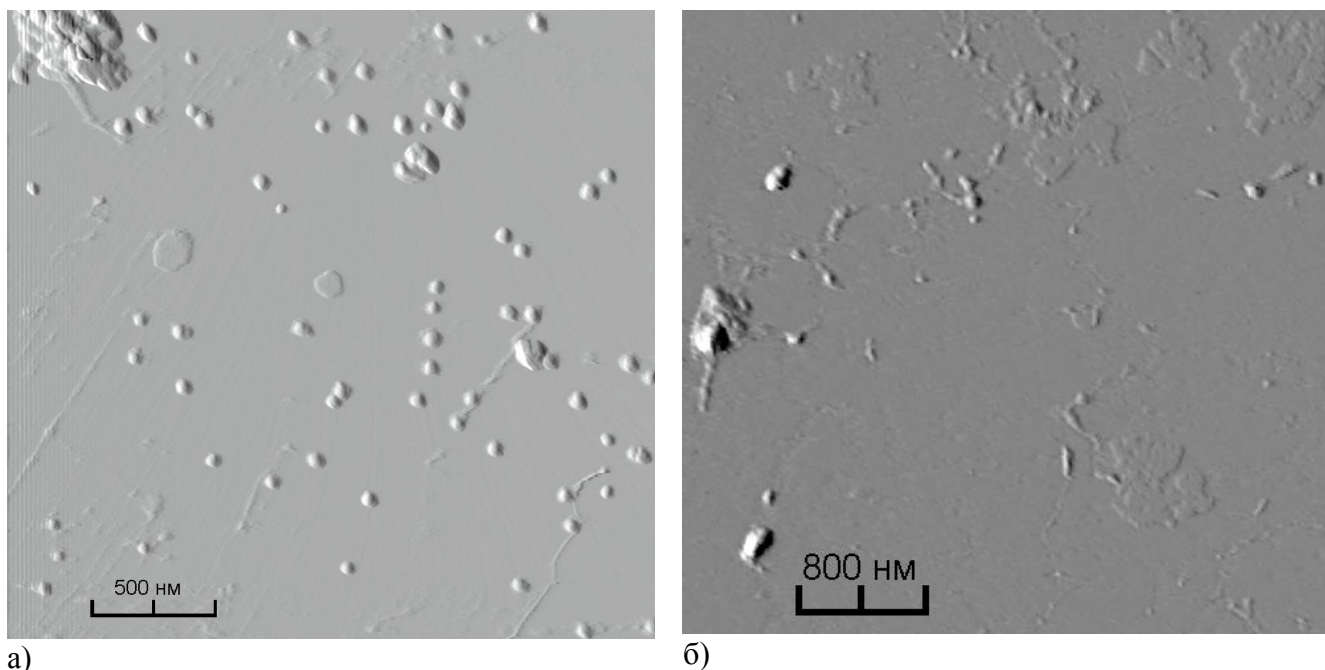


Рисунок 34 – Снимки коллоидных частиц различной морфологии природных вод, сделанные с помощью атомно-силового микроскопа, а) – озера Телкем-2, б) – штольни №503

По результатам поточного фракционирования видно, что коллоидная форма элементов представлена частицами во всем диапазоне измерений. Такие элементы как Co, Cu, Ni, Mo, группа тяжелых редкоземельных элементов, W, U преимущественно связаны с коллоидами гуминовых соединений (1-2 нм), тогда как Fe, Zn, Ga, Y, легкие редкоземельные элементы преобладают во фракции 100-450 нм, частицы которой, вероятно по составу содержат оксигидроксиды железа, обладающие высокой сорбционной способностью. Средняя группа редкоземельных элементов, Pb, Th распределялась между двумя типами рассматриваемых коллоидов.

Спектры выведения элементов по размерам частиц не всегда совпадают для разных водных объектов, что может определяться их химическим составом, степенью выраженности влияния органической составляющей, концентрации коллоидов и других факторов.

Для остальных водных объектов СИП и в совокупности отмечались следующие особенности:

- В воде воронки В-1, которая характеризовалась высокой концентрацией растворенных органических компонентов (35 мг/л), такие элементы как Mn, Fe, W примерно в равной степени были связанными с коллоидами размерами 1-2 нм и 100-450 нм;

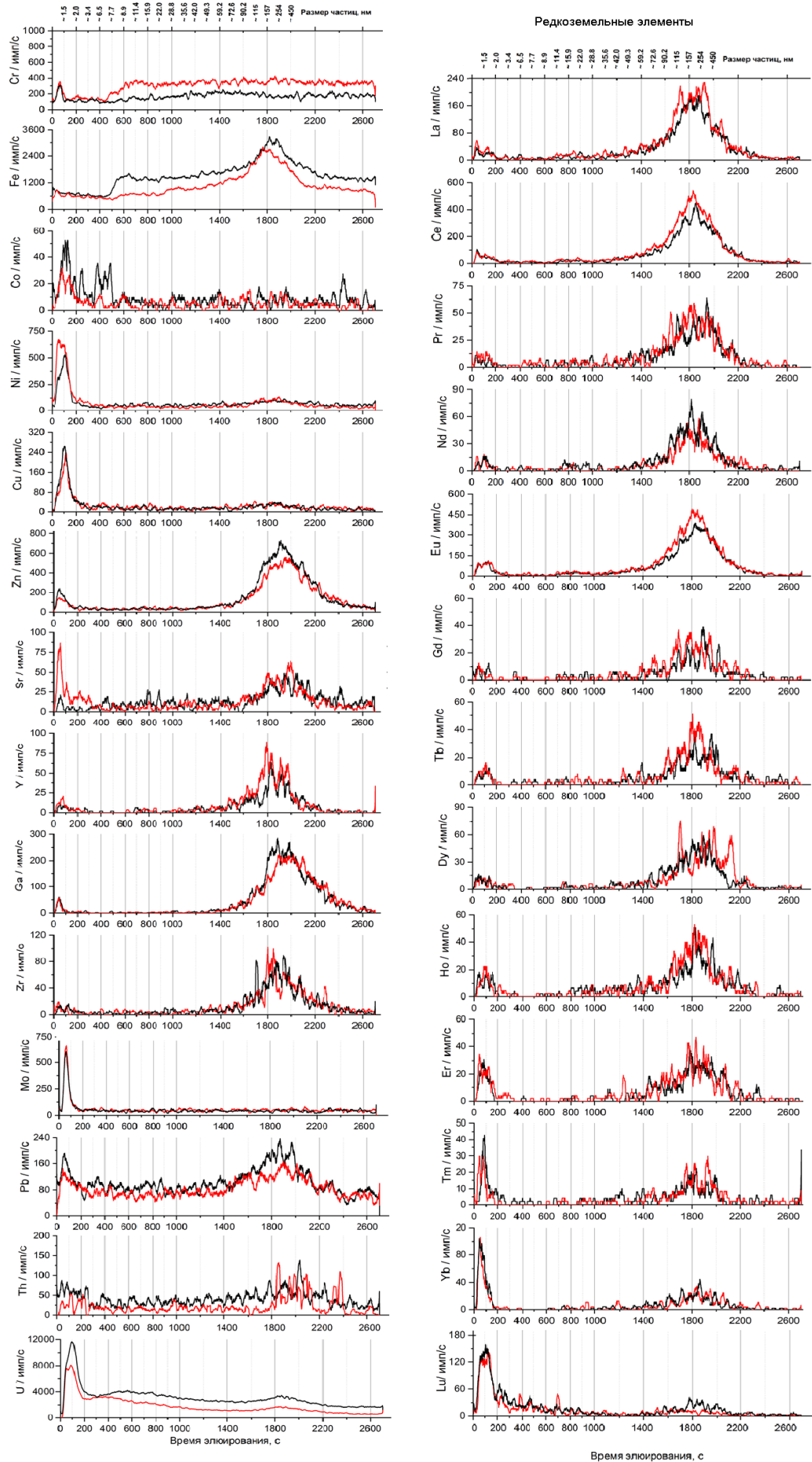


Рисунок 35 – Спектр элементов в зависимости от размера частиц в воде озера Телкем-2

- В воде штольни №177 площадки «Дегелен», которая характеризовалась высоким значением ζ -потенциала и самой низкой концентрацией коллоидов, для Fe фиксировались четкие пики выведения элемента (рисунок 36) при поточном фракционировании.. Аналитический сигнал спектра данного элемента был равномерным по всему диапазону частиц. Большинство элементов в диапазоне 1-450 нм было связано с органическими коллоидами (1-2 нм);

- Спектр распределения U для изученных водных объектов имеет «плечо» – сигнал регистрируется на протяжении всего периода элюирования с уменьшением от основного пика (1-2 нм), что отличает спектр выведения данного элемента от спектра мигрирующих преимущественно в форме органических коллоидов Ni, Cu, Lu и других. Это свидетельствует о наличии в растворе частиц коллоидов, которые не регистрируются количественно методами СРС и ДРС, однако являются агентами миграции данного элемента. Для подтверждения и уточнения данного факта необходимы более детальные расчеты по определению выхода элементов, доли элемента, связанного с той или иной фракцией, а также исследования вещества другими методами;

- В группе редкоземельных элементов доля связанных с органическими коллоидами (1-2 нм) элементов монотонно возрастала с атомной массой для всех изученных водных объектов СИП.



Рисунок 36 – Распределения Fe в воде штольни №177 в зависимости от размера частиц

Сделана попытка проанализировать последнюю особенность во всех изученных водных объектах. Реперным показателем было выбрано отношение интенсивностей сигнала элемента по данным ИСП-МС в диапазоне 100-450 нм к диапазону 1-2 нм, т.е. отношение площадей пиков выведения элементов, выраженное через интенсивность. Результаты расчетов представлены в таблице 10. Графически изменение соотношения интенсивностей выведения редкоземельных элементов в зависимости от размера частиц можно пронаблюдать на примере озера Телкем-2 по форме и, соответственно, площади пика (рисунок 35).

Таблица 10 – Отношение интенсивности МС-ИСП сигнала редкоземельных элементов (100-450 нм/1-2 нм)

Элемент/водоем	Телкем-2	Водоем В-1	Штольня №503	Штольня №177
La	0,18	0,43	0,87	2,14
Ce	0,19	0,68	0,86	1,98
Pr	0,21	-	-	-
Nd	0,25	-	-	1,96
Sm	0,32	-	-	-
Eu	0,30	1,03	1,98	2,72
Gd	0,31	-	-	-
Tb	0,40	-	-	-
Dy	0,28	-	-	-
Ho	0,48	-	2,93	2,74
Er	0,83	-	-	6,62
Tm	1,53	-	8,42	-
Yb	2,36	-	8,04	-
Lu	10,15	15,03	15,5	17,4
Lu/La	56,4	35,0	17,8	8,1

Примечание: прочерк означает отсутствие аналитического сигнала элементов

По полученным результатам видно, что с ростом атомной массы элемента увеличивается его степень связанности с органическим веществом. При этом, степень сорбции повышается в десятки раз от Eu к Lu. Подтверждением этому может быть аналогичный рост констант устойчивости комплексных соединений в ряду редкоземельных металлов (Дубинин, 2006, и др).

Несмотря на преимущества метода поточного фракционирования, или же гелефильтрации, в целях установления прямых геохимических связей частиц коллоидного размера, основной массив данных был получен с помощью метода каскадной фильтрации. Остался открытым вопрос применимости результатов поточного фракционирования при интерпретации форм миграции радиоактивных элементов, которые данным методом не детектировались.

Нами сделана попытка сопоставить экспериментальные данные, полученные двумя методами для ряда элементов. Сочетание результатов, полученных методами каскадной фильтрации и поточного фракционирования, показано на примере U и Eu (рисунок 37-38).

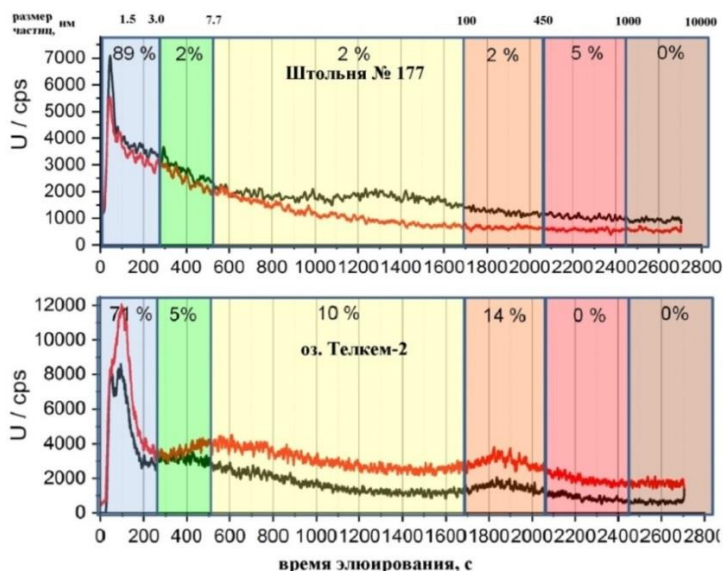


Рисунок 37 – Кривые распределения U по размерам частиц в водоеме Телкем-2 и в воде водотока штольни №177, полученные методами каскадного и поточного фракционирования.

Здесь и далее доля форм нахождения, полученная методом каскадной фильтрации выражена в %, каждая фракция выделена цветом.

Уран фиксируется во всем объеме коллоидов при фракционировании. Основной пик выведения урана приходится на размеры 1-1,5 нм, форма пиков, и как следствие, размеры и доли элемента, связанных с теми или иными фракциями, изменяются в зависимости от источника.

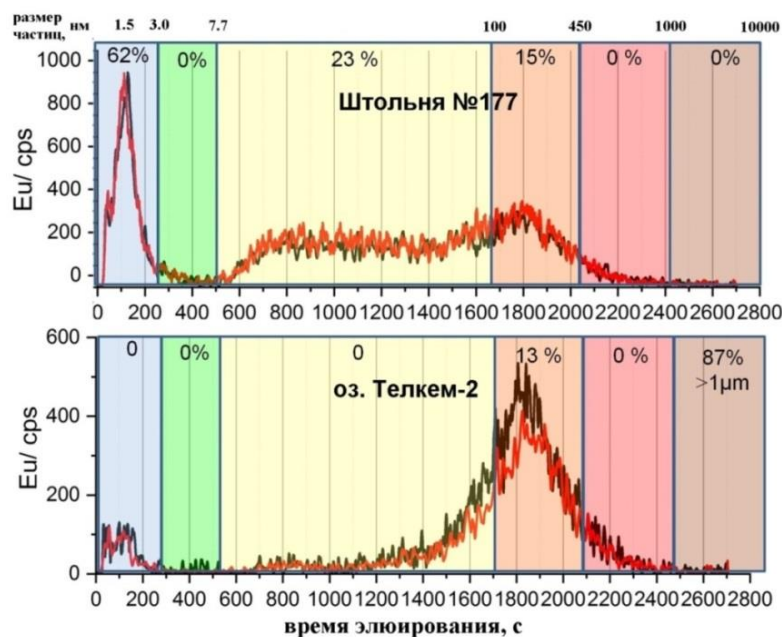


Рисунок 38 – Кривые распределения по размерам частиц Eu в водоеме Телкем-2 и в воде водотока штольни №177, полученные методами каскадного и поточного фракционирования.

Несмотря на то, что количественно доли форм нахождения рассматриваемых элементов не рассчитывались, из кривых выведения элементов при поточном фракционировании видно, что результаты исследований сопоставимы друг с другом и имеют общие тенденции.

Для других элементов (Fe, Cu, Ni, La, Eu), которые достоверно детектировались с помощью ОЭС-ИСП и МС-ИСП в обоих методах выделения фракций, с учетом рассчитанного материального баланса при каскадной фильтрации (содержание элементов в растворе после фильтрования + содержание элементов в кислотных выщелатах фильтрационных мембран), подобные «портреты» имели похожие особенности.

Общим выводом для полученных результатов является то, что использованные методы фракционирования форм нахождения металлов в воде дополняют друг друга и позволяют оценивать распределение миграционных форм элементов более точно.

Аналогичным образом характеристики коллоидной фракции природных вод сравнили с распределением форм нахождения $^{239+240}\text{Pu}$ по размерам частиц (рисунок 39).

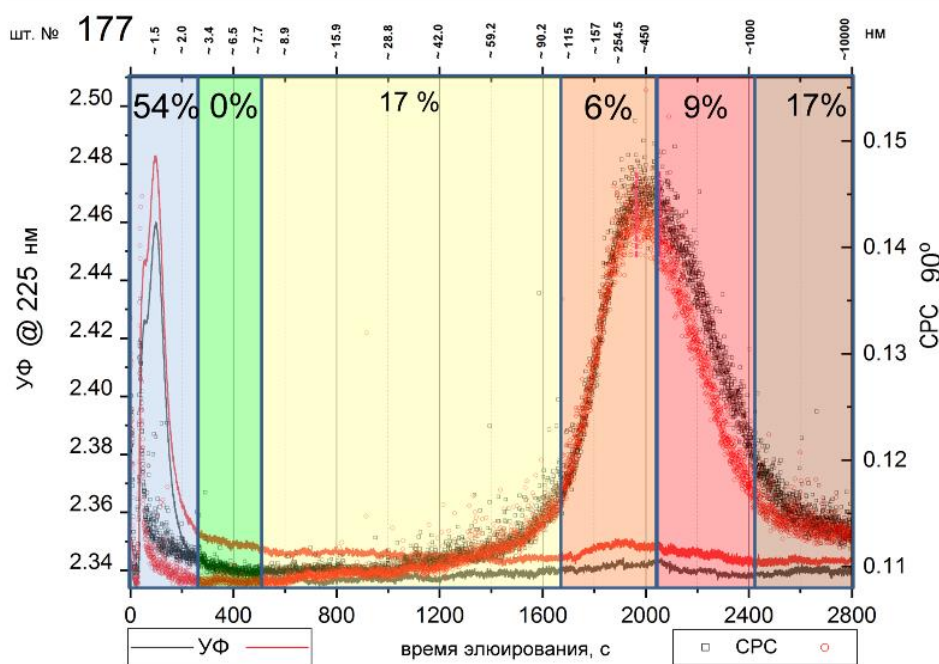


Рисунок 39 – Сравнение распределения форм нахождения $^{239+240}\text{Pu}$, полученного методом каскадной фильтрации с распределением размера коллоидов и УФ-спектром, полученного методом поточного фракционирования (штольня № 177 площадки «Дегелен»).

На примере штольни №177 установлено, что для фракции $< 3\text{ нм}$, содержащей порядка 54 % от суммарной объемной активности $^{239+240}\text{Pu}$, вероятной преобладающей формой его нахождения будет органическое вещество природных вод. Так, отсутствие пика выведения Fe в поточном фракционировании коллоидов, выделенных из воды данного водоемного источника (рисунок

36), согласуется с минимальной среди изученных водных объектов долей $^{239+240}\text{Pu}$, связанного с частицами в диапазоне 100-450 нм.

Обращает на себя внимание еще один пример сходства результатов форм нахождения радиоактивного и стабильного стронция на примере водоема В-1. Так, установлено, что стабильные изотопы данного элемента образуют коллоидную фазу в воде изучаемого объекта (рисунок 40), что согласуется с данными по распределению форм нахождения радиоактивного ^{90}Sr . Стоит отметить, что в других водных объектах стабильный стронций практически не фиксировался в коллоидной форме и практически вся интенсивность сигнала приходилась на «пустотный пик», т.н. “void peak”, то есть до начала выведения коллоидов из хроматографической системы.

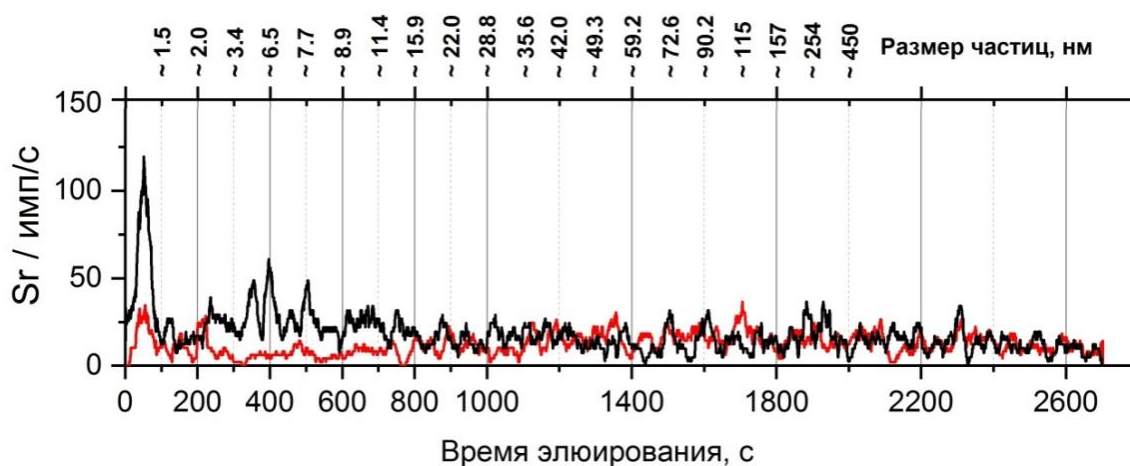


Рисунок 40 – Распределения Sr в воде воронки В-1 в зависимости от размера частиц

Таким образом, геохимическую информацию, полученную с помощью исследований коллоидов природных вод методом поточного фракционирования, можно считать информативной и по отношению к радиоактивным и редкоземельным элементам..

При исследовании состава коллоидных и взвешенных частиц на мембранах методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ-ЭДС), с дополнительной идентификацией с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также с учетом данных ОЭС-ИСП и МС-МСП по содержанию элементов в кислотных выщелатах осадков на фильтрационных мембранах установлено преобладание в осадке органической матрицы и в меньшей степени - алюмосиликатов (рисунок 41).

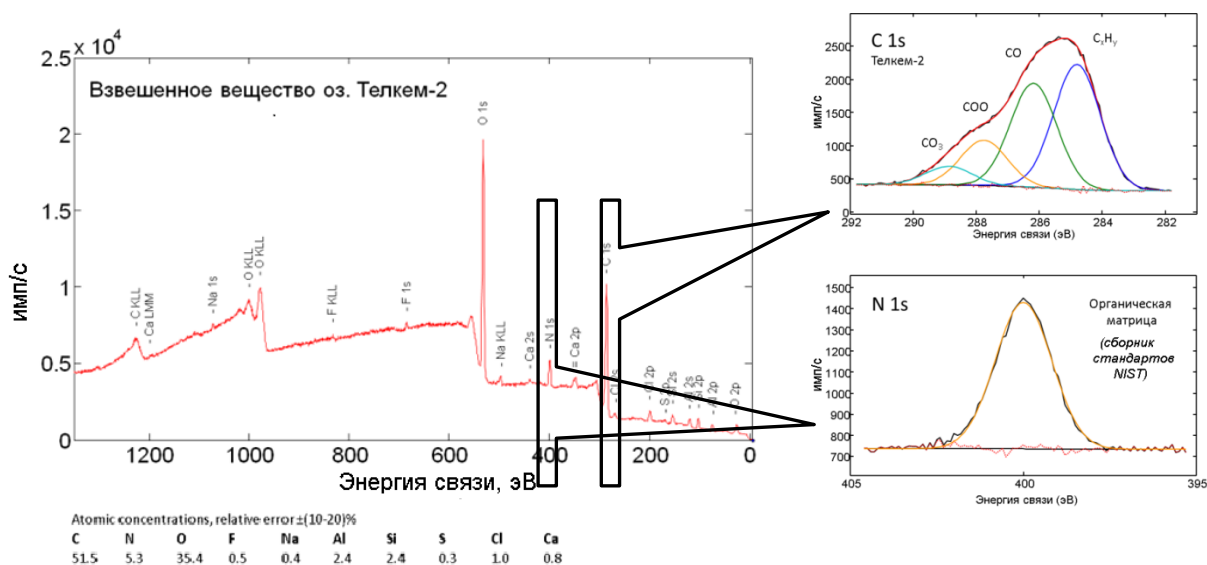
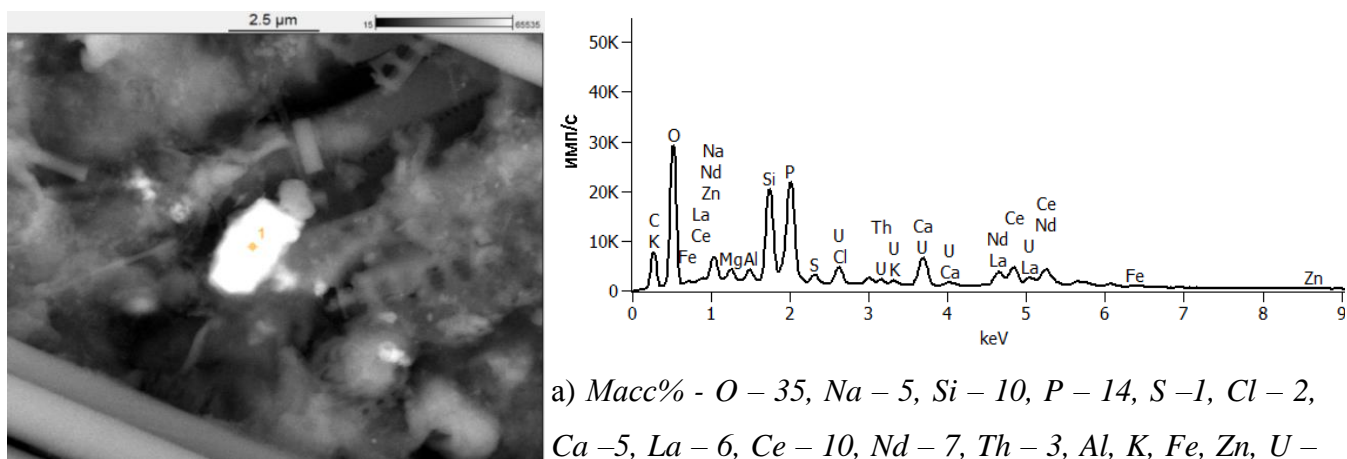


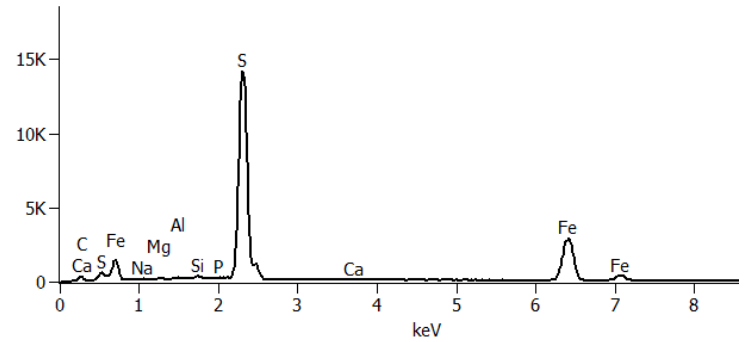
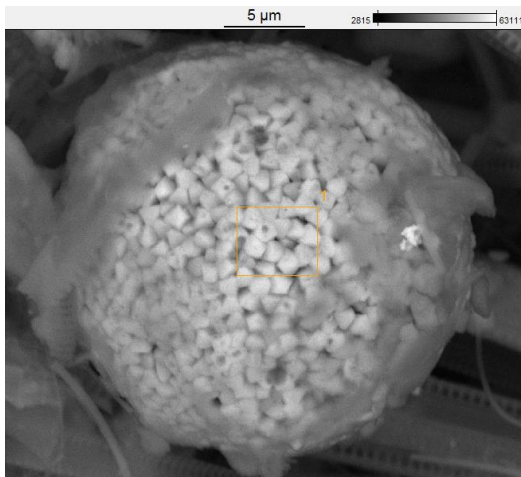
Рисунок 41 – Спектр РФЭС осадка взвешенных веществ воды озера Телкем-2

Для водоемов, которые характеризовались повышенной минерализацией встречались частицы, содержащие CaSO_4 , NaCl , BaSO_4 и другие. Наиболее часто встречающиеся микрочастицы на фильтрах имели алюмосиликатный состав, окисленные формы железа, примеси тяжелых металлов – Ni, Co, Cu.

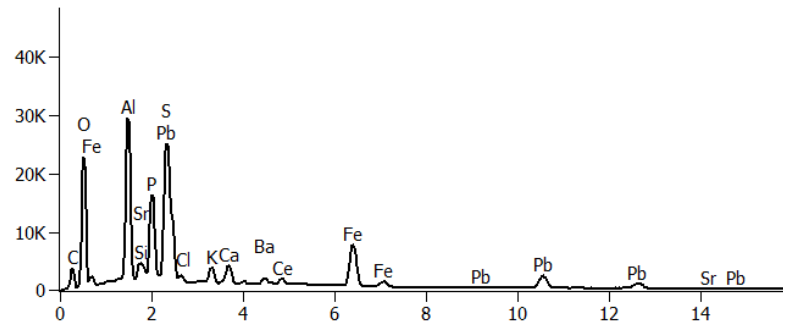
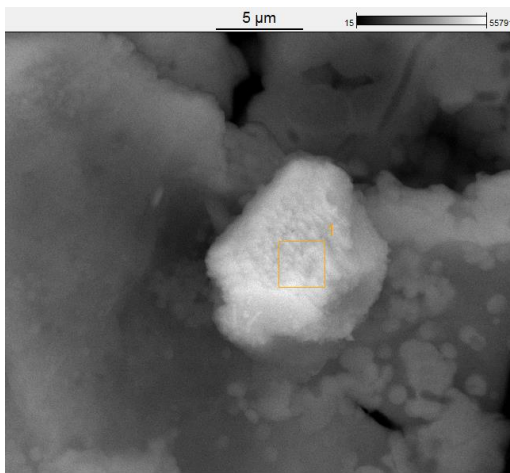
Из неорганических компонентов во взвешенных частицах всех исследуемых водных объектов наиболее часто встречались включения алюмосиликатного состава, соединения железа. Частицы такого состава довольно часто регистрируются при проведении исследований по установлению состава коллоидов и взвешенных частиц (Александрова, 2016; Мальковский и др., 2009; Kretzchmar, Schäfer, 2005; Kersting et al., 1999; Radioactive Particles..., 2011; Vilks et al., 1991 и др.). Помимо матричных элементов, отражающих в целом состав взвешенного и коллоидного вещества, на рисунке 42 в качестве примеров приведены также нетипичные частицы с их энергодисперсионными спектрами.



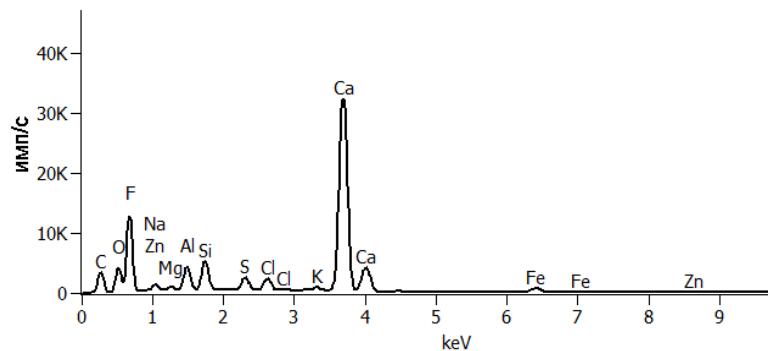
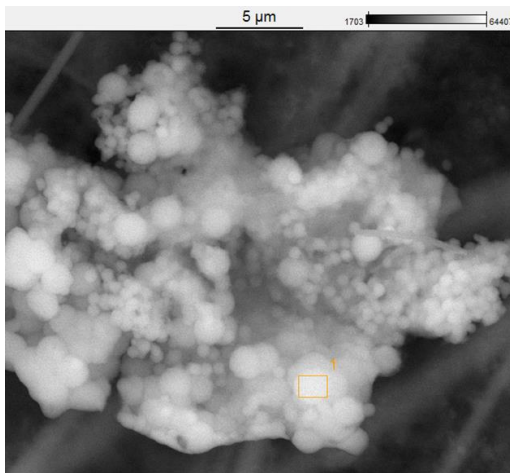
а) Масс% - O – 35, Na – 5, Si – 10, P – 14, S – 1, Cl – 2, Ca – 5, La – 6, Ce – 10, Nd – 7, Th – 3, Al, K, Fe, Zn, U – <1(каждый)



б) Масс% - Fe – 44, S – 54, Na, Mg, Al, Si, P, Ca – <1(каждый)



в) Масс% - C – 16, O – 41, Al – 10, Si – 1, P – 5, S – 4, K – 1, Ca – 1, Fe – 5, Sr – 1, Ba – 1, Pb – 14, Cl, Ce – <1(каждый)



г) Масс% – C – 22, O – 14, F – 40, Na-2, Al – 2, Si – 2, S-1, Cl – 1, Ca-15, Fe – 1, Mg, K, Mn, Zn – <1(каждый)

Рисунок 42 – Снимки частиц взвешенного вещества воронки В-1 (а и б) и озера Телкем-2 (в и г) и их энергодисперсионные спектры

Так, в ряде случаев в образцах взвешенных частиц наблюдались частицы субмикронного размера с составом, близким по масс-процентам к фосфатам редкоземельных элементов с примесями (возможно - монацита), глобулярные образования сульфида железа (возможно пирита, рисунок 42б), сложные соединения с преобладанием Pb (рисунок 42в), конгломерат частиц яйцевидных и сфероидных форм с преобладанием в составе фтора и кальция (возможно

флюорит, рисунок 42г). Необходимы более детальные исследования микроминеральных частиц для точной количественной оценки вещественного состава материала на фильтрах. Это не входило в задачи данной работы.

Всего проанализировано порядка 20 образцов фильтров, однако не удалось зафиксировать частицы, содержащие техногенные трансурановые элементы. Тем не менее, с помощью метода цифровой радиографии зафиксировано присутствие радиоактивных частиц (рисунок 43).

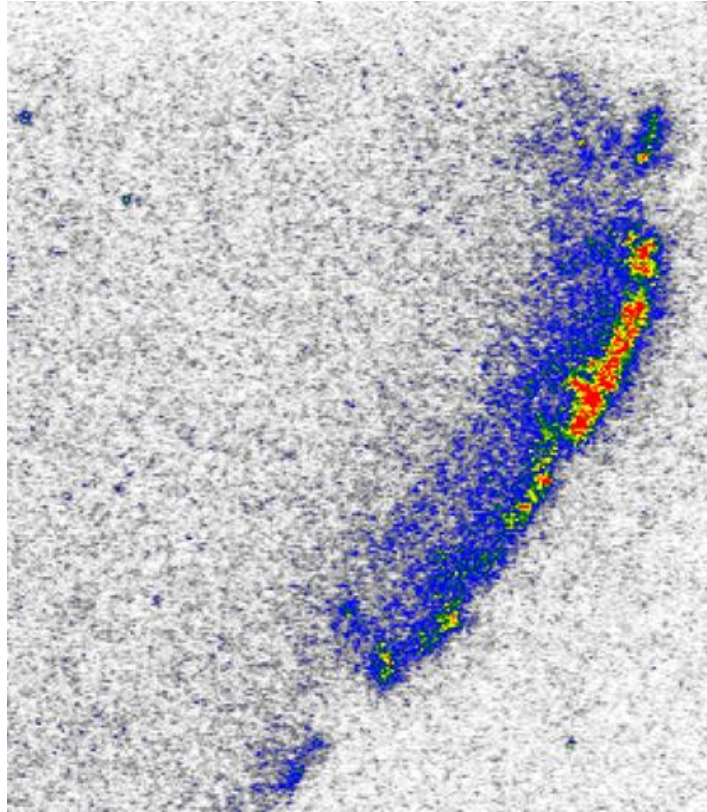


Рисунок 43. Снимок фрагмента фильтра взвешенного вещества озера Телкем-2, время экспозиции 6 часов 15 минут, разрешение 300 точек на дюйм (приводится не в масштабе, рисунок увеличен)

Скопление радиоактивных частиц на боковой части фильтра, вероятно, следствие наклона фильтрационного диска при высушивании. Впоследствии при полном кислотном растворении данного фрагмента фильтра, в растворе детектированы U, Th, а также техногенные радионуклиды ^{137}Cs , ^{241}Am – определенные методом гамма-спектрометрии, а также ^{239}Pu , ^{237}Np – определенные методом МС-ИСП высокого разрешения.

Полученные результаты, обобщенные в данном подразделе свидетельствуют о существенной роли коллоидных и взвешенных частиц в переносе техногенной радиоактивности.

4.3 Изменение форм нахождения элементов в воде по мере удаления от источника поступления на примере ручья Карабулак горного массива Дегелен

Данные по химическому составу воды ручья Карабулак и его притоков, вытекающих в северо-восточном направлении с территории горного массива Дегелен и образующие локальный водосборный бассейн долины ручья Карабулак, протяженностью до 15-20 км, представлены в таблице 11. По кислотно-щелочным условиям воды ручья Карабулак принадлежат к нейтральным и слабощелочным с общей минерализацией в диапазоне 235 – 2310 мг/л. Наименьшей минерализацией характеризуются воды крайнего левого притока, наибольшей – точка слияния притоков (см. схему пробоотбора на рисунке 5).

Таблица 11 – Химический состав природных вод ручья Карабулак, мг/л

Точка отбора	т. 1	т. 2	т. 3	т. 4	т. 5	т. 6
pH	7,62±0,20	7,91±0,20	7,14±0,20	7,42±0,20	7,74±0,20	7,81±0,20
Минерализация	460±46	410±41	505±50	235±24	610±24	2310±230
HCO ₃ ⁻	130±20	190±24	67±17	140±21	283±42	490±74
SO ₄ ²⁻	240±12	170±10	320±16	79±4	250±12	1100±55
Cl ⁻	13±1	6,9±1,1	6±1	5,5±1,2	20±3	210±22
Ca ²⁺	96±11	84±10	98±11	54±6	99±11	120±13
Mg ²⁺	16±2	10±1	23±2	7,8±1,2	28±3	76±8
Na ⁺ +K ⁺	31±5	42±6	25±4	17±4	70±10	560±60

Воды притоков исследуемого ручья по химическому типу принадлежат к сульфатному кальциевому (т.1, 3), сульфатно-гидрокарбонатному кальциевому (т.4), а также гидрокарбонатно-сульфатному натриево-кальциевому типам (т. 2, 5). В месте слияния притоков наблюдается сульфатный натриевый (т.6) тип воды (тип воды указан по мере убывания доли главных ионов).

С целью выявления процессов, воздействующих на химический состав природных вод рассматриваемого объекта и, возможно, влияющих на распределение форм существования радионуклидов, были построены диаграммы Гиббса (Gibbs, 1970), представленные на рисунке 44, отражающие пути образования вод в зависимости от ряда факторов, к которым относят испарительное концентрирование, выветривание горных пород наряду с разбавлением природных вод атмосферными осадками.

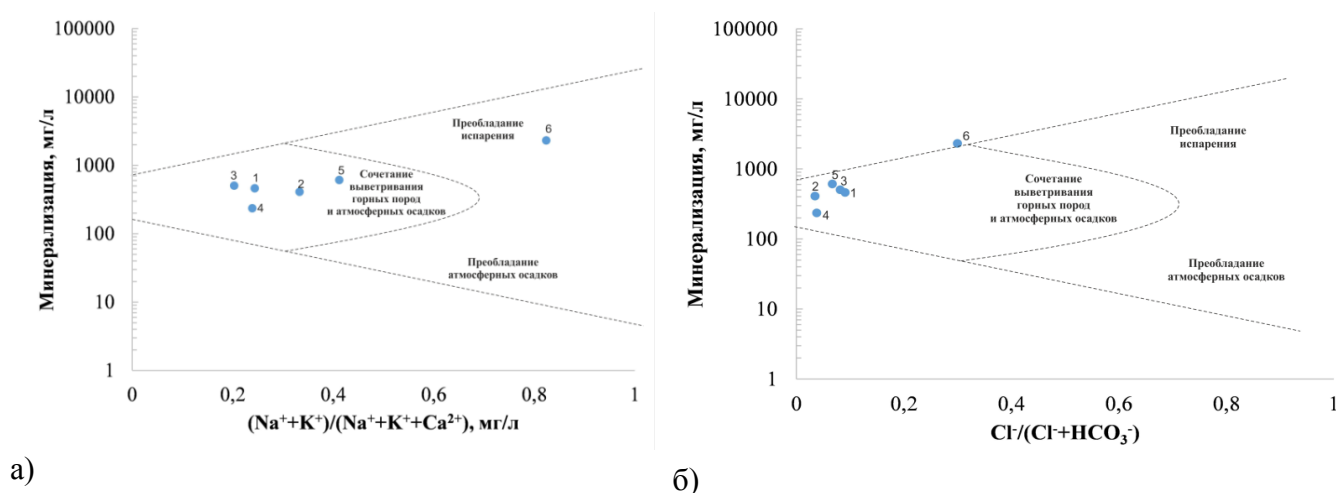


Рисунок 44 – Определение ведущих факторов, формирующих химический состав воды по Гиббсу для ручья Карабулак горного массива Дегелен, а – отношение $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})$ к величине минерализации, б – отношение $\text{Cl}^-/(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ к величине минерализации

Примечание: точками обозначены места отбора проб

Таким образом, на основании построенных диаграмм, ионный состав притоков ручья (точки отбора 1-5) по соотношениям концентраций основных ионов воды формируется под влиянием, прежде всего, выветривания горных пород (взаимодействие в системе вода-порода) и атмосферных осадков. Для воды ручья Карабулак в зоне слияния притоков (т. б) в большей степени характерен механизм испарительного концентрирования, что подтверждается также высоким содержанием солей (таблица 10).

Фракционирование воды через каскад фильтров в данной серии экспериментов проводилось по сокращенной схеме, подробно описанной ранее (Торопов и др., 2017). Использовались бумажные фильтры «белая лента», для которой был принят условный размер отсечения, равный 5000 нм и лавсановая трековая мембрана с калиброванным диаметром пор 200 нм. Выделяемые фракции определены как взвешенная форма (> 5000 нм), коллоидная (200-5000 нм) и растворенная (< 200 нм). Однако, необходимо иметь ввиду, что такой подход не позволял выявить истинное распределение по названным фракциям, но дал возможность получить информацию о миграции радионуклидов, в особенности $^{239+240}\text{Pu}$ в наиболее подвижной фракции - <200 нм.

Ввиду того, что стабильные и радиоактивные изотопы одного элемента обладают одинаковыми химическими свойствами, сделано предположение о нахождении их в изотопном равновесии и в одной физико-химической форме, но только при условии поступления из одного источника, и наоборот. Так, при изучении поступления изотопов плутония с водостоком реки

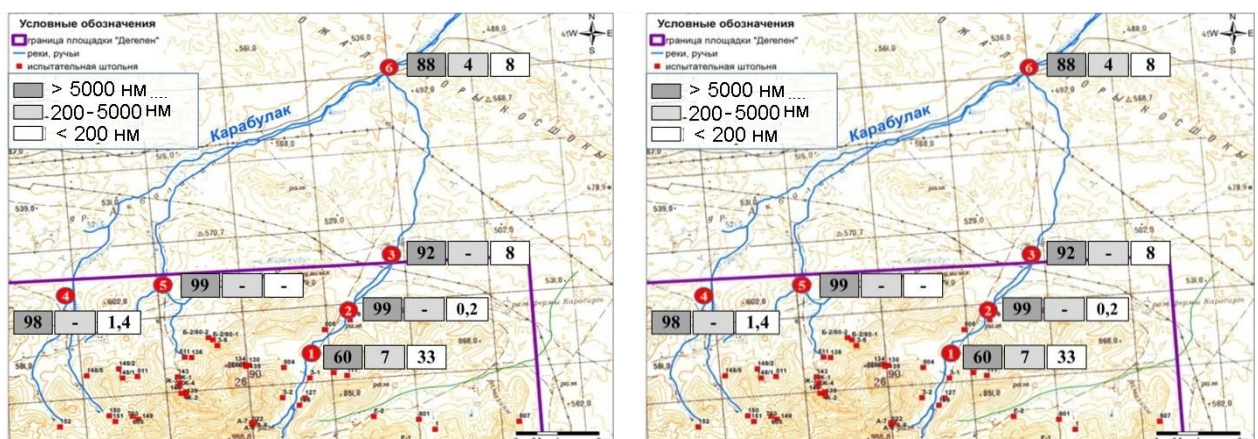
Енисей в акваторию Карского моря авторами (Lind et al., 2006) установлено, что главной фракцией, в которой находился данный радиоактивный элемент, источником происхождения которого были ядерные испытания, были псевдоколлоиды и низкомолекулярные органические соединения, взвешенная же фракция по соотношению изотопов $^{240/239}\text{Pu}$ свидетельствовала о другом источнике поступления – глобальные выпадения.

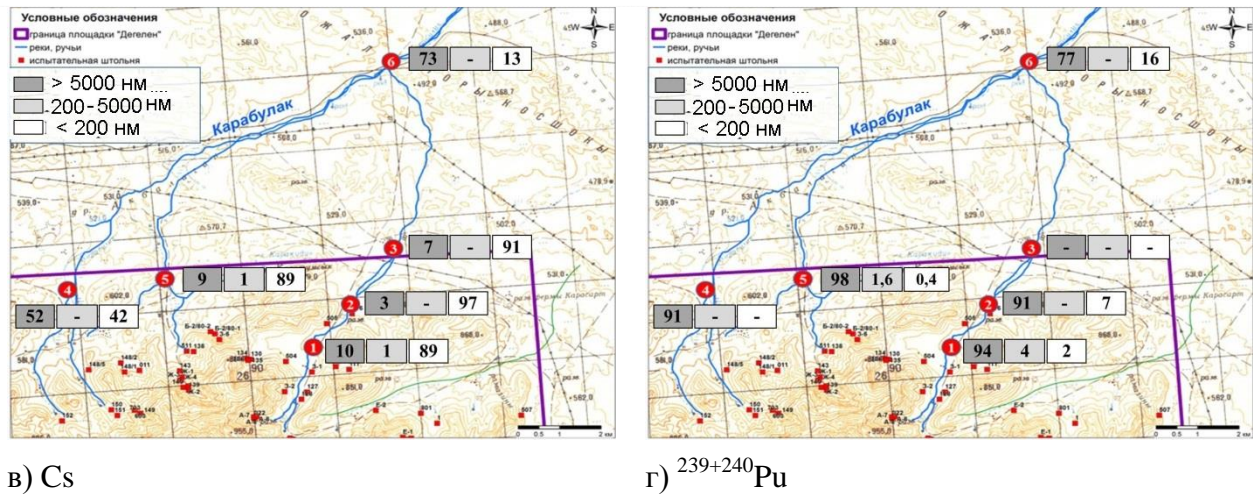
Для цезия установлено очень близкое распределение форм нахождения радиоактивного и стабильного изотопов. Содержание в пробах воды растворенного ^{137}Cs (<200 нм) колебалось в диапазоне <1,2 – 62 Бк/л. Около 95 % этого радионуклида мигрирует в виде растворенных соединений. Для стабильной формы характерна та же закономерность (89-97 % растворенных соединений), за исключением 4 и 6 точек, в которых Cs преобладал во взвешенных формах. Данный факт может быть связан с особенностями пробоотбора в данной серии экспериментов, а именно отсутствием предфильтрации с применением сетчатых фильтров, вследствие чего не отсекалась крупная фракция (>10 мкм) с грубыми взвесями.

Большие доли рассматриваемого элемента, ассоциированные с взвешенным веществом, и отсутствие изотопного равновесия между радиоактивным и стабильным Cs в данном случае не могут свидетельствовать о различных источниках поступления в поверхностные воды рассматриваемого ручья вследствие недостаточной точности примененных методов анализа.

Содержание радионуклида ^{241}Am в большей части проб оказалось ниже предела детектируемых значений. Количественные значения этого радионуклида зафиксированы в пробах фракции >5000 нм для точек 1 и 5 на уровне 0,7 и 0,4 Бк/л соответственно.

Данные по распределению форм радионуклидов и отдельных элементов в воде ручья Карабулак и его главных притоков на изученном отрезке представлены на рисунке 45.





в) Cs

г) $^{239+240}\text{Pu}$

Рисунок 45. Фракционирование радионуклидов и других элементов методом каскадной фильтрации в воде по руслу ручья Карабулак и его притокам.

Процентная доля форм нахождения радионуклидов и других элементов вычислялась на основе суммы всех концентраций или удельных активностей во всех формах нахождения. Если полученные значения оказывались ниже уровня обнаружения, в сумму включалась его половинное значение, но процентная доля для данной фракции не рассчитывалась. При изучении распределения форм нахождения Sm (рисунок 45 б), близкого по химическим свойствам к ^{241}Am , установлено, что преобладающей в водах ручья Карабулак, является взвешенная форма миграции (от 60 до >99%), до 7% данного элемента мигрирует в коллоидной форме, остальная часть – в виде растворенных форм.

При этом Sm в количественных значениях во фракции 200-5000 нм зафиксирован в точках 1 и 6 (ниже по течению крайнего правого притока Карабулака и на участке смешения притоков ручья). Полученные данные актуальны для оценки миграции ^{241}Am в природных водах бывшего СИП ввиду его больших значений подвижности и миграционной способности данного радионуклида, чем Pu, как это указывается в работах (Novikov, 2010; Salbu, 2000 и др.).

Данные по формам их нахождения в воде р. Карабулак U и $^{239+240}\text{Pu}$ представлены на рисунках 45а и 45г. Радионуклид $^{239+240}\text{Pu}$ в рассмотренном объекте находился в основном во фракции крупнее 5000 нм (77-98 % от общей активности радионуклида), однако низкие активности данного изотопа в отдельных формах нахождения (около предела обнаружения, либо ниже такового), возможно, могли привести к недооценке интенсивности его миграции во фракциях, характерных для коллоидов.

Также для установления «дальности переноса» радиоактивных веществ на примере плутония проведено сопоставление изменение не только процентных долей изучаемых фракций, но и удельной (объемной) активности (рисунок 46).

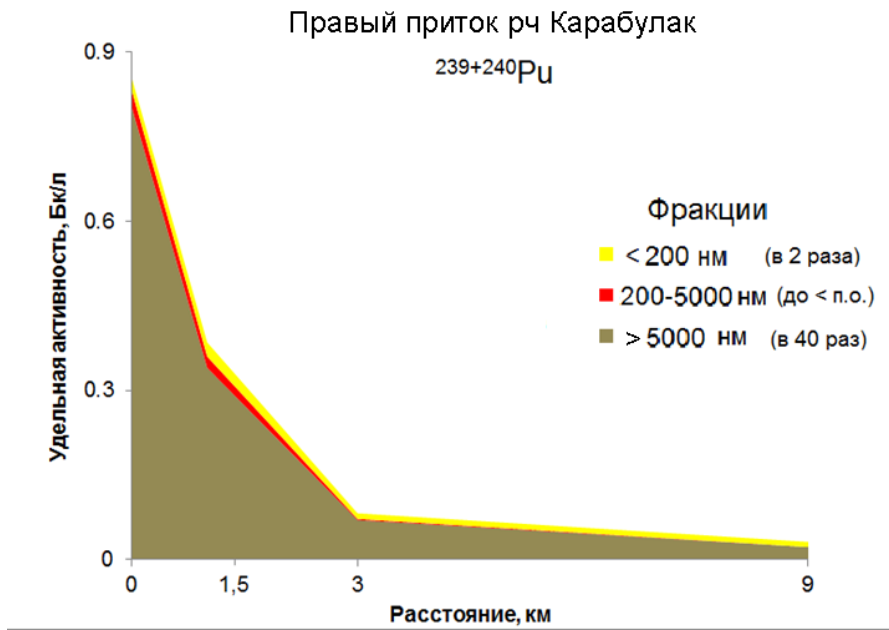


Рисунок 46 – Распределение $^{239+240}\text{Pu}$ по руслу правого притока ручья Карабулак горного массива Дегелен

Установлено, что активность плутония в воде с расстоянием сокращается в 40 раз для самой крупной фракции, для фракции, относимой к псевдоколлоидам – не регистрируется на месте слияния притоков, однако для самой мелкой фракции снижение удельной активности в воде отмечается всего в два раза, что подтверждает способность таких частиц к переносу вещества на дальние расстояния. Более детальные исследования помогут точнее установить характеристики переноса радиоактивности в пространстве.

Особое внимание в данном исследовании было уделено U ввиду того, что ручей по содержанию указанного элемента в донных осадках принадлежит к зоне урановой аномалии (Каюков и др., 2008). U в количественных значениях обнаружен во всех исследованных формах нахождения. Так, доля данного элемента, связанного с фракцией крупнее 5000 нм, колеблется от 47 до 82%, мигрирующего во фракции 200-5000 нм – от 5 до 15%, с частицами размерами менее 200 нм – от 10 до 42%.

Выделенные фракции и соответствующие формы нахождения, по доле связанного с ними U образуют следующий ряд:

$$(> 5000 \text{ нм} - \text{взвешенная форма}) > (< 200 \text{ нм} - \text{растворенная форма}) > (200-5000 \text{ нм} - \text{псевдоколлоидная форма})$$

В процессе оценки распределения форм нахождения ^{137}Cs в воде ручья Карабулак установлено, что большая его часть мигрирует в виде растворенных соединений. Содержание

растворенной формы данного радионуклида в пробах воды составило $<1,2 - 62$ Бк/л. Содержание ^{241}Am в большей части проб ручья Карабулак оказалось ниже предела обнаружения. Однако, при исследовании распределения форм нахождения Sm, близкого по химическим свойствам к ^{241}Am , выявлена миграция данного элемента в водах ручья Карабулак преимущественно во взвешенной форме (от 60 до $>99\%$), до 7% - в форме коллоидов и псевдоколлоидов (200-5000 нм), остальная часть – с фракцией < 200 нм. $^{239+240}\text{Pu}$ в рассмотренном объекте находился в основном во фракции крупнее 5000 нм (77-98 % от суммы форм нахождения). U выявлен во всех формах: связанной со взвешенным веществом (от 47 до 82%), с фракцией 200-5000 нм (от 5 до 15%), а также во фракции < 200 нм (от 10 до 42%).

При изучении изменения форм нахождения радионуклидов и отдельных элементов в пределах исследуемого участка выявлены следующие закономерности: снижение в десятки раз растворенной формы ^{137}Cs , как в абсолютном, так и в относительном выражении; рост фракций псевдоколлоидных и коллоидных форм, при сохранении преобладания взвешенной формы для U, $^{239+240}\text{Pu}$ и Sm как одного из аналогов ^{241}Am в месте слияния притоков исследуемого ручья. Установлен максимальный вклад фракции <200 нм в дальнем переносе $^{239+240}\text{Pu}$.

Полученные данные отражают миграционную способность радионуклидов, а также распределение форм нахождения в одном из наиболее загрязненных водных объектов СИП, и позволяют оценить возможность распространения техногенной радиоактивности за пределы площадок испытаний и участков радиоактивного загрязнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена актуальная научная проблема по миграции различных форм нахождения техногенных радионуклидов в воде на примере Семипалатинского испытательного полигона, где природные компоненты имеют историческое загрязнение вследствие ядерных испытаний. Исследование подтвердило, что отличия в распределении элементов в воде между взвешенными, коллоидными и растворенными фазами в условиях разной геохимической обстановки является ключевым фактором для прогнозных оценок по миграции загрязняющих веществ в окружающей среде.

К основным результатам работы можно отнести следующие выводы:

1. При изучении форм нахождения радионуклидов в модельных растворах, максимально приближенных по составу матрицы к природным водам, показано, что преобладающими фракциями для ^{137}Cs являлась 100-450 нм, где мембрана 100 нм отсекала от 40 до 80 % суммарного содержания ^{137}Cs . Более 90 % ^{90}Sr в модельных растворах приходилось на фракцию <3 нм, $^{239+240}\text{Pu}$ преобладал в форме коллоидов в диапазоне от 7 до 450 нм, ^{241}Am преимущественно фиксировался в коллоидах 100-450 нм (порядка 70% от суммы форм).

2. В лабораторных экспериментах по моделированию влияния физико-химических параметров воды на формы нахождения радионуклидов установлено, что на формы нахождения ^{90}Sr величина pH и главные ионы воды не оказывают влияния, кроме модельных растворов с Na_2CO_3 . Увеличение pH и концентрация главных ионов воды способствуют переходу ^{137}Cs в растворенную форму. Увеличение pH способствует переходу ^{241}Am во взвешенную форму. Увеличение солесодержания снижает способность ^{241}Am и $^{239+240}\text{Pu}$ находиться в коллоидной форме, указанные радионуклиды переходят во фракцию крупнее 450 нм. Рост концентрации органического вещества в воде увеличивает степень связывания радионуклидов, в особенности трансурановых, а также редкоземельных элементов с коллоидными частицами.

3. При определении форм нахождения радионуклидов в водных объектах СИП, выявлено, что для ^{90}Sr характерна растворенная форма нахождения, для $^{239+240}\text{Pu}$ свойственно нахождение в различных формах, с преобладанием коллоидных и растворенных, при этом соотношение форм нахождения зависит от изучаемого объекта. Формами нахождения ^{137}Cs в водных объектах СИП являются взвешенные вещества, коллоиды с размерами 100-450 нм, а также растворенные соединения. Содержание основных компонентов воды, величина pH и концентрация растворенных органических веществ наряду с концентрацией коллоидов влияют на распределение радионуклидов по фракциям в воде. Установлено, что Li, Cr, Rb, Cs, Sr, Mo, и U в воде изученных водных объектов СИП находятся преимущественно во фракции менее 3 нм.

Формы миграции таких элементов как Co, Ni и Eu и других элементов в той или иной степени связаны с коллоидами, и их распределение при фракционировании могут быть информативными для оценки форм миграции трансурановых радионуклидов.

4. Миграционные характеристики форм нахождения радионуклидов и ряда других элементов определяются размерами, составом и параметрами подвижности частиц, которые выступают их «агентами транспорта». Так, по степени мобильности в природных водах самыми подвижными фракциями были коллоиды размерами 1-2 нм, а также в целом фракция менее 200 нм, представляющая собой сумму коллоидов и ионных форм.

5. При изучении изменения форм нахождения радионуклидов и отдельных элементов на участке ручья Карабулак отмечается, что для ^{137}Cs наблюдается снижение активности в десятки раз, как в абсолютном, так и в относительном выражении по мере удаления от источника его поступления. Для U, $^{239+240}\text{Pu}$ и Sm в месте слияния притоков ручья Карабулак увеличивается доля мелких фракций, при этом сохраняется преобладание взвешенной формы.

При сопоставлении результатов, полученных на модельных и реальных растворах, становится возможным утверждать об оправданности такого подхода к изучению форм нахождения радионуклидов в воде, поскольку изолированно исследовать выраженность влияния тех или иных характеристик состава воды на распределение форм нахождения с помощью исключительно натуральных объектов не представляется возможным. При этом анализ результатов, полученных с использованием модельных систем, позволяет глубже понять и адекватно интерпретировать данные по миграционным формам радионуклидов природных вод.

Понимание вопроса коллоидной миграции веществ в настоящее время развивается исключительно быстро. Доминируют два основных приема для изучения данной системы: целостный подход, в котором, как правило, подчеркивают сложность и гетерогенность коллоидов природных вод и пытаются объяснить их поведение глобальными геохимическими процессами, а второй – редуccionистский подход, нацеленный на детальный анализ конкретных характеристик отдельных фракций для дальнейшей обратной экстраполяции результатов на всю систему. Мы считаем наиболее перспективными разработки, где есть возможность комбинирования этих подходов с проведением *in situ* исследований, а также работы, позволяющие количественно оценить влияние коллоидов на биодоступность и аккумуляцию загрязняющих компонентов в природной среде.

Изучение миграции радионуклидов в воде с учетом коллоидной формы нахождения в условиях Семипалатинского испытательного полигона может рассматриваться как полномасштабная модель поведения радиоактивных элементов, которую возможно применять расширенно в других исследованиях.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

<i>Обозначение</i>	<i>Значение</i>
АСМ	– атомно-силовая микроскопия
ГК	– гумусовые кислоты
ГВ	– гуминовые вещества
ДРС	– (спектроскопия) динамическое рассеяние света
кДа	– килодальтон (мера атомной массы)
ЛЛИМВ	– локальная линия метеорных вод
МС-ИСП	– масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
МР	– модельный раствор
нм	– нанометр
НОММ	– номинально отсекаемая молекулярная масса
ОЭС-ИСП	– оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
РЗЭ	– редкоземельные элементы
РОВ	– растворенное органическое вещество
РФЭС	– рентгенофотоэлектронная спектроскопия
СИП	– Семипалатинский испытательный полигон
СРС	– (спектроскопия) статического рассеяния света
УФ	– ультрафиолетовое (излучение)
ФК	– фульвокислоты
сps, имп/с	– число импульсов в секунду

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**Опубликованная литература**

1. Адушкин, В.В. Изменение свойств горных пород и массивов при подземных ядерных взрывах / В.В. Адушкин, А.А. Спивак А.А. // Физика горения и взрыва.– 2004.– Т. 40.– №. 6.– С. 15-24.
2. Активность радионуклидов в объемных образцах. Методика выполнения измерений на гамма-спектрометре: МИ 2143-91. - Введ. 1998-06-02.– Рег. № 5.06.001.98.– М.: НПО ВНИИФТРИ, 1991.– 17 с.
3. Александрова, Е.А., 2016 Влияние коллоидной формы переноса на миграцию радионуклидов в подземной среде: дисс. ...канд. геол-мин. Наук: 25.00.36 / Александрова Елизавета Владимировна. Москва: ИГЕМ РАН, 2016.– 131 с.
4. Алексахин, Р.М. Сельскохозяйственная радиоэкология / Под ред. Р.М. Алексахина, Н.А. Корнеева, Васильев А.В., Дикарев В.Г. и др.– М.: Экология, 1992.– 400 с.
5. Алексеенко, В.А. Экологическая геохимия / В.А. Алексеенко // М.: Логос, 2000.– 628 с.
6. Алехин, Ю.В. Экспериментальные обоснования коллоидной гидрогеохимии континентального стока / Ю.В. Алехин, Е.А. Ивлева, С.М. Ильина, М.А. Макарова // Материалы 3 Всеросс. научн. конф... Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами.– Улан-Удэ.– С. 10-17.
7. Аникиев, В.В. Поведение тяжелых металлов при смешении речных и морских вод. Влияние гуминовых и фульвовых кислот на миграцию Fe, Mn, Сb, Cd и Pb в эстуарии р. Раздольная Амурский залив / В.В. Аникиев, Н.А. Горячев, И.А. Лапин и др. // Геохимия.– 1991.– № 7.– С. 1642-1651.
8. Арбузов, С.И. Геохимия радиоактивных элементов / С.И. Арбузов, Л.П. Рихванов. уч. пос.– 2-е изд.– Томск: Изд-во ТПУ, 2010.– 300 с.
9. Ахметов, М.А. Радиационный мониторинг водотоков и проблемы реабилитации на горном массиве Дегелен Семипалатинского испытательного полигона / М.А. Ахметов, О.И. Артемьев, Л.Д. Птицкая, В.А. Синяев // Вестник Национального ядерного центра РК. Радиоэкология. Охрана окружающей среды.– 2000.– №. 3.– С. 23-28.
10. Баранов, С.А. Прогноз выноса радионуклидов за пределы горного массива Дегелен с подземными водами / С.А. Баранов, С.А. Березин [и др.]. // Ядерная и радиационная физика: Доклады V международной конференции. – Алматы: ИЯФ, 2005.– 212 с.

11. Будников, Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем / Г.К. Будников // Соросовский образовательный журнал.– 1998.– № 5.– С. 23–29.
12. Варшал, Г.М. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов / Г.М. Варшал, Т.К. Велюханова, И.Я. Кощеева // Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука.– 1993.– С. 97-117.
13. Варшал, Г.М. Фракционирование, количественное определение и изучение некоторых основных компонентов растворенных органических веществ природных вод /Г.М. Варшал, Т.К. Велюханова, И.С. Сироткина, Р.Д. Ярцева // Гидрохимические материалы.– 1973.– Т. 59.– С. 143-151.
14. Варшал, Г.М. О формах существования кальция и редкоземельных элементов в речных водах. -В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии / Г.М. Варшал, М.М. Сенявин, Р.Д. Ярцева // М.: Наука, 1972.– С.534-538.
15. Варшал, Г.М. Состояние минеральных компонентов в поверхностных водах / Г.М. Варшал // В кн.: Методы анализа природных и сточных вод. М.: Наука, 1977.– С.94-107.
16. Вернадский, В.И. Водное равновесие земной коры и химические элементы / В.И. Вернадский // Природа.– 1933а.– N 8/9.– С. 22-27.
17. Вернадский, В.И. История минералов земной коры: [В 2 т.]. Т.2. История природных вод. Ч. 1, вып. 1. / В.И. Вернадский - Л.: Госхимтехиздат, 1933б.– 202 с.
18. Власова, И.Э. Радиография и локальный микроанализ для обнаружения и исследования актинидсодержащих микрочастиц / И.Э. Власова, С.Н. Калмыков, Ю.А. Сапожников, С.Г. Симакин, А.Ю. Анохин, Р.А. Алиев, Д.А. Царев // Радиохимия.– 2006.– Т. 48 (6).– С. 551-556.
19. Гаранжа, А.П. Коллоидная форма миграции микроэлементов в речных водах / А.П. Гаранжа, Г.С. Коновалов // Гидрохим. материалы, 1979.– 75 с.
20. Гончарова, Т.О. О формах нахождения металлов в поверхностных водах / Т.О. Гончарова, И.В. Колосов, В.Т. Каплин // Гидрохим. материалы.– 1980.– Т. 77.– С. 16-26.
21. Гусев, Н.Г. Радиоактивные выбросы в биосфере: справочник / Н.Г. Гусев, В.А. Беляев.– 2-е изд.– М.: Энергоатомиздат, 1991.– 256 с.
22. Давыдов, Ю.П. Формы нахождения металл-ионов (радионуклидов) в растворе / Ю.П. Давыдов, Д.Ю. Давыдов. Национальная академия наук Беларуси; Объединенный институт энергетических и ядерных исследований "Сосны".– Минск : Беларуская навука, 2011.– 299 с.
23. Демина, Л.Л. Формы Fe, Mn, Zn и Cu в речной воде и взвеси и их изменения в зоне смешения речных вод с морскими (на примере рек бассейнов Черного, Азовского и Каспийского морей) / Л.Л. Демина, В.В. Гордеев, Л.С. Фомина // Геохимия, – 1978.– № 8.– С. 1211-1229.

24. Демина, Л.Л. Формы миграции тяжелых металлов в океане.– М.: Наука, 1982.– С. 31-43.
25. Дину, М.И. Взаимодействие ионов металлов в водах с гумусовыми веществами глееподзолистых почв / М.И. Дину // Геохимия.– 2015.– № 3.– С. 276-288.
26. Дубасов, Ю.В. Прогноз миграции радионуклидов с водой из некоторых штолен бывшего Семипалатинского полигона / Ю.В. Дубасов, Ю.В. Романов // Вестник НЯЦ РК.– Т.1.– 2011.– С. 29-36.
27. Дубинин, А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане / А.В. Дубинин, 2006.– М.:Наука.– 360 с.
28. Израэль, Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды / Ю.А. Израэль.– Л.:Гидрометиздат, 1979.– 375с.
29. Ильина, С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны (на примере Северной Карелии и Владимирской Мещеры): дисс...канд геол-минерал. наук: 25.00.09 / Ильина Светлана Михайловна / МГУ.– Москва, 2011.– 186 с.
30. Кадыржанов, К.К. Особенности состава, форм нахождения и распределения радионуклидов на различных площадках СИП / К.К. Кадыржанов, С. Хажекбер, И.В. Казачевский // Вестник НЯЦ РК. Радиоэкология. Охрана окружающей среды.– 2000.– №. 3.– С. 15-22.
31. Казакова, Ю.И. Техногенная трещиноватость и химический состав вод зоны фильтрации горного массива Дегелен / Ю.И. Казакова // Вестник НЯЦ РК.– С. 84-89.
32. Калмыков, С.Н. Роль коллоидных частиц в миграции актинидов с подземными водами: автореф. дисс... докт. хим. наук: 02.00.14 / Калмыков Степан Николаевич / Москва, 2008.– 49 с.
33. Конторович, А.Э. Формы миграции элементов в реках гумидной зоны (по материалам Западной Сибири и других районов) / А.Э. Конторович // Геохимия осадочных пород и руд: Материалы VII Всесоюзной литологической конференции 1965 г.– 1968.– С. 88-101.
34. Крайнов, С.Р. Геохимия подземных вод / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец. Изд. 2-е доп.– М.: Недра, 2012.– ЦентрЛитНефтеГаз.– 672 с.
35. Куликов, К.Г. Определение размеров коллоидных частиц при помощи метода динамического рассеяния света / К.Г. Куликов, Т.В. Кошлан // Журнал технической физики.– 2015.– Т. 85.– №. 12.– С. 26-32.
36. Кундузбаева, А.Е. Формы нахождения искусственных радионуклидов в почвах Семипалатинского испытательного полигона / А.Е. Кундузбаева, А.М. Кабдыракова, С.Н. Лукашенко // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Материалы V Международной конференции (Под ред. Рихванова и др.). Томск: Из-во ТПУ.– 2016.– С. 375–379.

37. Линник, П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец.– Л.: Гидрометеиздат, 1986.– 272 с.
38. Линник, Р.П. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (Обзор) / Р.П. Линник, П.Н. Линник, О.А. Запорожец // Методы и объекты химического анализа.– Т.1 (1).– 2006.– С. 4-26.
39. Лукашенко, С.Н. Радиоэкологическое обоснование возвращения территорий семипалатинского испытательного полигона в хозяйственное использование: фундаментальные и прикладные аспекты: дисс. ... докт. биол. наук: 03.01.01 / Лукашенко Сергей Николаевич.– Обнинск, 2016.– 402 с.
40. Ляхова, О.Н. Современные уровни активности искусственных радионуклидов в объектах водопользования, расположенных на территории Семипалатинского испытательного полигона (СИП) / О.Н. Ляхова, С.Н. Лукашенко, Л.В. Тимонова, О.В. Бурдакина // Радиационная биология. Радиоэкология.– 2017.– Т. 57.– №. 1.– С. 77-85.
41. Мальковский, В.И. Анализ коллоидных форм переноса урана подземными водами на У-Мо месторождениях Стрельцовского рудного поля (Восточное Забайкалье) / В.И. Мальковский, В.А. Петров, Ю.П. Диков, Е.В. Александрова, Я.В. Бычкова, А.В. Мохов, Л.С. Шулик. // Доклады Академии наук – 2014.– Т. 454.– № 1.– С. 81–83.
42. Мальковский, В.И. Влияние коллоидов на перенос радионуклидов подземными водами / В.И. Мальковский, А.А. Пэк // Геология рудных месторождений. - 2009. - Т. 51, № 2.– С. 91-106.
43. Мальковский, В.И. Модель коллоидного переноса радионуклидов подземными водами / В.И. Мальковский, С.В. Юдинцев // Доклады Академии наук.– 2016.– Т. 470, № 1.– С. 87-90.
44. Методика определения изотопов плутония-(239+240), стронция-90 и америция-241 в объектах окружающей среды (почвы, растения, природные воды). № 06-7-98 от 04.03.1998 г.– Алматы: ГП "ЦСМС", 1998.– 32 с.
45. Методика определения содержания искусственных радионуклидов $^{239,240}\text{Pu}$, ^{90}Sr и ^{137}Cs в природных водах методом концентрирования. ИЯФ НЯЦ РК регистрационный №0307/3 от 5.04.2001. Алматы:ИЯФ.– 2001.– 21 с.
46. Мироненко, В.А. Проблемы гидрогеоэкологии / В.А. Мироненко, В.Г. Румынин // Т. 3.– Кн. 1. Прикладные исследования.– М.: МГГУ, 1999. - 312 с.
47. Михайлов, С.А. Диффузное загрязнение водных экосистем. Методы оценки и математические модели. Аналитический обзор / С.А. Михайлов.– Барнаул: День, 2000.– 130 с.
48. Михайловская, Л.Н. Физико-химические формы радионуклидов аварийных выпадений ЧАЭС в лесных подстилках / Л.Н. Михайловская, И.В. Молчанова, Е.Н. Караваева // Экология.– 1999.– №5.– С. 348-351.

49. Моисеенко, Т.И. Формы нахождения металлов в природных водах и их комплексообразование с гумусовым веществом / Т.И. Моисеенко, М.И. Дину, Н.А. Гашкина, Т.А. Кремлева // Доклады Академии наук.– 2012.– Т. 442.– № 5.– С. 691-695.
50. Мокров, Ю.Г. Изучение закономерностей переноса загрязненных радионуклидами взвешенных частиц с водным потоком реки Теча в период с 1949 по 1951 гг. / Ю.Г. Мокров, Д.М. Шагин // Вопросы радиационной безопасности.– 2001.– №1.– С. 18-31.
51. Мур, Дж.В. Тяжелые металлы в природных водах / Дж.В. Мур, С. Рамамурти.– М.: Мир, 1987.– 140 с.
52. Научное решение черныбыльских проблем: итоги 10-летия (основные итоги научного обеспечения реализации государственных программ Республики Беларусь по преодолению последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС на 1996–2000 и 2001–2005 гг.) / Комитет по проблемам последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС при Сов. Мин. Республики Беларусь, «Институт радиологии».– Гомель: Институт радиологии.– 2006.– 103 с.
53. Новиков, А.П. Коллоидный транспорт радионуклидов в почвах / А.П. Новиков, С.Н. Калмыков, Т.А. Горяченкова, Б.Ф. Мясоедов // Российский химический журнал.– 2010.– Т. 54.– №. 3.– С. 111-119.
54. Новиков, А.П. Формы нахождения радионуклидов в воде и донных отложениях некоторых промышленных водоемов ПО «Маяк» / А.П. Новиков, Б.Ф. Мясоедов, П.А. Коровайков, К.В. Барсукова, Е.В. Кузовкина, В.В. Емельянов, И.Е. Казинская, Т.А. Горяченкова, Ф.И. Павлоцкая, Е.А. Лавринович // Радиохимия.– 1998.– Т.40.– № 5.– С.462-467.
55. Новиков, А.П. Формы существования и миграция актиноидов в окружающей среде / А.П. Новиков, С.Н. Калмыков, В.В. Ткачев // Рос. Химич. Журн.– 2005.– Т. 46.– №2.– С. 119-126.
56. Овчинников, А.М. Общая гидрогеология / А.М. Овчинников, 1955.– М.Госгеолитиздат.– 385 с.
57. Основы прогнозирования качества поверхностных вод / Фальковская Л.Н. и др.– М.:Наука, 1982.– 180 с.
58. Павлоцкая, Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах / Ф.И. Павлоцкая // М.: Атомиздат.– 1974.– Т. 216.– С. 17.
59. Павлоцкая, Ф.И. Относительная подвижность, состояние и формы нахождения стронция-90, стабильного стронция и кальция в почвах / Ф.И. Павлоцкая.– Москва, 1973.– 39 с.
60. Паницкий, А.В. Характерные особенности радиоактивного загрязнения компонентов природной среды экосистем водотоков штолен горного массива Дегелен / А.В. Паницкий,

- Р.Ю. Магашева, С.Н. Лукашенко // Акт. вопр. радиоэкол. Казахстана: сб. тр. Инст. рад. безоп. и экологии за 2007-2009 гг. Вып. 2.– Павлодар: Дом печати, – 2010.– С. 57-102
61. Папина, Т.С. Пространственно-временные закономерности распределения растворенных и взвешенных форм марганца в воде Новосибирского водохранилища / Т.С. Папина, А.Н. Эйрих, Т.Г. Серых, Е.Ю. Дрюпина // Водные ресурсы, 2017.– Т. 44, № 2.– С. 201-208.
62. Папина, Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем / Аналитический обзор (Монография).– ИВЭП СО РАН.– 2001.– Новосибирск.– 58 с.
63. Папина, Т.С. Эколого-аналитическое исследование распределения тяжелых металлов в водных экосистемах бассейна р. Обь: дисс. докт. хим. наук: 03.00.16, 02.00.02 / Папина Татьяна Савельевна.– Барнаул, 2004.– 259 с.
64. Перельман, А.И. Геохимия / А.И. Перельман // М.: Высшая школа, 1979.– 423 с.
65. Перельман, А.И. Геохимия ландшафта / А.И. Перельман, Н.С. Касимов.– Изд-во: Астрей-2000.– 1999 г.– 610 с.
66. Покровский, М.П. О классификациях горных пород и месторождений полезных ископаемых. Возможность обобщающего подхода / М.П. Покровский // Ежегодник-2010, Тр. ИГГ УрО РАН, – 2011.– №.158.– С.213-217.
67. Поляков, Е.В. Поведение ионных и коллоидных форм микроэлементов в растворах гуминовых кислот при коллоидно-химической экстракции / Е.В. Поляков // Радиохимия.– 2007.– Т. 49.– № 4.– С. 378–384.
68. Поляков, Е.В. Современные методы определения физико-химического состояния микроэлементов в природных водах / Е.В. Поляков, Ю.В. Егоров // Успехи химии.– 2003.– Т. 72.– № 11.– С. 1103–1114.
69. Поляков, Л.Е. Радиологическое состояние подземных и поверхностных вод юго-восточной части территории Семипалатинского испытательного полигона и приграничных площадей / Л.Е. Поляков, // Вестник НЯЦ РК, 2006.– Вып. 2.– С. 106-111.
70. Пономарева, В.В. Гумус и почвообразование / В.В. Пономарева, Т.А. Плотникова.– Л.:Наука, 1980.– 222 с.
71. Поповецкий, П.С. Определение эффективного гидродинамического диаметра молекул биополимеров в смесях с высокой вязкостью методом фотон-корреляционной спектроскопии / П.С. Поповецкий, А.И. Булавченко // Коллоидный журнал, 2016. № 2 (78).– С. 179–186.
72. Проведение комплекса научно-технических и инженерных работ по приведению бывшего Семипалатинского испытательного полигона в безопасное состояние / под ред. Н.А. Назарбаева и др.) // Т.1.– Курчатов: Национальный ядерный центр РК.– 2016.– 320 с

73. Пути миграции искусственных радионуклидов в окружающей среде. Радиоэкология после Чернобыля. / ред. Л.Д. Апплби, Ли др. / – М.: Мир, 1999.– 512 с.
74. Раимканова, А.М. выщелачивание техногенных радионуклидов из грунта зоны навала «Атомного» озера на территории Семипалатинского испытательного полигона / А.М. Раимканова, А.К. Айдарханова, С.Н. Лукашенко // Материалы 10 Международной конференции «Ядерная и радиационная физика».– Курчатов.–2015.– С.167.
75. Рихванов, Л.П. Общие и региональные проблемы радиоэкологии / Л.П. Рихванов.– Томск: Изд-во ТПУ, 1997. — 384 с.
76. Романчук, А.Ю. Поведение плутония в окружающей среде / А.Ю. Романчук, С.Н. Калмыков, А. Керстинг, М. Заварин // Успехи химии.– 2016.– Т. 85.– С. 995-1010.
77. Руденко, Л.И. Изучение фазового распределения и форм нахождения радионуклидов в воде из внутренних помещений объекта “Укрытие” и в грунтовых водах промплощадки методом ультрафильтрации / Л.И. Руденко, В.Я. Скляр, В.Е. Хан // Доп. НАН України.– 1998.– № 6.– С. 153–157.
78. Сафронов, Н.И. Основы геохимических методов поисков рудных месторождений / Н.И. Сафронов // Л.: Недра, 1971.– 216 с.
79. Сиротюк, Э.А. Формы нахождения тяжелых металлов и их распределение по абиотическим компонентам р. Белая Северо-Западного Кавказа / Э.А. Сиротюк, И.П. Тах, Р.А. Тороян // Материалы семинара «Экологические проблемы современности».– Майкопский государственный технологический университет.– 2009.– С. 214–225.
80. Смоляков, Б.С. Химические формы меди, кадмия и свинца в пресных водоемах на севере Западной Сибири / В.И. Белеванцев, А.П. Рыжих, Ж.О. Бадмаева, М.В. Жигула, А.А. Бобко // Хим. в инт. уст. разв.– 1999.– № 7.– С. 575-583.
81. Спивак, А.А. Изменение структуры и проницаемости геологической среды при подземном ядерном взрыве / А.А. Спивак // Геоэкология.– 1997.– №. 3.– С. 41-49.
82. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / Под ред. А.П. Соловова // М.: Недра, 1990.– 336 с.
83. Субботин, С.Б. Радиоактивное загрязнение водной среды горного массива Дегелен / С.Б. Субботин, Ю.В. Дубасов // Радиохимия.– 2013.– Т. 55.– №. 6.– С. 561-567.
84. Субботин, С.Б. Исследование миграции трития с подземными водами на бывшем Семипалатинском полигоне / С.Б. Субботин, А.О. Айдарханов, Ю.В. Дубасов // Радиохимия.– 2013.– Т. 55.– N. 5.– С. 471–478.
85. Субботин, С.Б. Подземная миграция искусственных радионуклидов за пределы горного массива Дегелен. / С.Б. Субботин, // Актуальные вопросы радиоэкологии Казахстана. Сборник

трудов Института радиационной безопасности и экологии за 2007 – 2009гг. Павлодар: Дом печати – 2010.– № 2 – С. 103-156.

86. Техногенное загрязнение речных экосистем / под ред. В.Н. Райнина, Г.Н. Виноградовой. М.: Научный мир, 2002.– 140 с.
87. Титаева, Н.А. Ядерная геохимия: учеб. / Н.А. Титаева.– 2-е изд., испр. и доп.– М.: Изд-во МГУ, 2000.– 336 с.
88. Ткачев, В.В., Поведение и формы нахождения плутония в грунтовых водах / автореф. дисс... канд. хим. наук: 02.00.14 / Ткачев Владимир Викторович // – Москва.– 2008.– 22 с.
89. Торопов, А.С. Формы нахождения цезия-137 в природных водах Семипалатинского испытательного полигона в модельных и натуральных экспериментах / А.С. Торопов // Вестн. Забайкал. гос. ун-та. 2017. Т. 23. № 12. С. 59-68.
90. Торопов, А.С. Пространственное распределение форм нахождения радионуклидов в воде ручья Карабулак Семипалатинского испытательного полигона / А.С. Торопов, Л.П. Рихванов, Г.М. Есильканов // Известия Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов – 2017.– Т. 328, № 12.– С. 6-15.
91. Торопов, А.С. Фракционирование форм нахождения техногенных радионуклидов в водных объектах Семипалатинского испытательного полигона / А.С. Торопов // Известия Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов – 2018.– Т. 329, № 6.– С. 74-84.
92. Торопов, А.С., Лукашенко С.Н. Формы существования цезия-137 в природных водах бывшего Семипалатинского испытательного полигона / А.С. Торопов, С.Н. Лукашенко // Материалы VIII Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2015".– 2015. - г. Железногорск.– С. 388.
93. Торопов, А.С. Формы миграции урана и плутония в поверхностных водах бывшего Семипалатинского полигона (на примере ручья Карабулак) / А.С. Торопов // Доклады всероссийской научной конференции «Геохимия ландшафтов» (к 100-летию А.И. Перельмана).– Москва.– МГУ им. Ломоносова. 2016.– С. 593-596.
94. Трансурановые элементы в окружающей среде: [пер. с англ.] /Под ред. У.С. Хэнсона.– М.: Энергоатомиздат, 1985 – 344 с.
95. Федорова, Ю.В. Модельное исследование миграции многокомпонентных радиоактивных промстоков в гетерогенно-слоистой среде: дисс...канд. геол.-минер. наук / Федорова Юлия Вячеславовна.– Москва, 2018.–154 с.
96. Ферронский, В.И. Изотопия гидросферы земли / В.И. Ферронский, В.А. Поляков.– М.: Научный мир, 2009.– 632 с.

97. Хархордин, И.Л. О современном состоянии коллоидной гидрогеохимии / И.Л. Хархордин // Ученые записки Российского государственного гидрометеорологического университета.– 2006.– №. 2.– С. 185-193.
98. Хасанова, А.Б. Сорбция Np(V) на гетите / А.Б. Хасанова, Н.С. Щербина, С.Н. Калмыков, Ю.А. Сапожников // Вестник МГУ 2002.– Т. 43 (5).– С. 332-334.
99. Чалов, П.И. Изотопное фракционирование природного урана / И.П. Чалов.– Илим, 1975.– 236 с.
100. Чухров, Ф.В. Коллоиды в земной коре / Ф.В. Чухров.– М.: Изд-во АН СССР.– 1955.– 672 с.
101. Шварцев, С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза.– Изд. второе, исправл. и дополн.– М.:Недра, 1998.– 411 с.
102. Шварцев, С.Л. Общая гидрогеология / С.Л. Шварцев, 1996.– М: Недра.– 423 с.
103. Ядерные испытания СССР. Семипалатинский полигон. Факты, свидетельства, воспоминания. Обеспечение общей и радиационной безопасности ядерных испытаний / Под ред. В.А. Логачева // Москва: ИГЕМ РАН, 1997.– 314 с.
104. Aarkrog, A. Input of anthropogenic radionuclides into the World Ocean / A. Aarkrog, // Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.– 2003.– Vol. 50.– № 17–21. P. 2597–2606.
105. Aidarkhanov, A.O. Mechanisms for surface contamination of soils and bottom sediments in the Shagan River zone within former Semipalatinsk Nuclear Test Site / A.O. Aidarkhanov, S.N. Lukashenko, O.N. Lyakhova, S.B. Subbotin, Y.Y. Yakovenko, S.V. Genova, A.K. Aidarkhanova // J. of Environmental Radioactivity.– 2013.– Vol. 124.– P. 163-170.
106. Aktayev, M.R. Character of radioactive contamination with artificial radionuclides of the Shagan river and "Atomic" lake / M.R. Aktayev, S.N. Lukashenko, A.O. Aidarkhanov // Abstracts of 4th Int. Conf. "Modern Problems of Genetics, Radiobiology, and Evolution".– St. Petersburg.– 2015.– P. 272.
107. Alexander, W.R. Modeling radionuclide transport in the geological environment: a case study form the field of radioactive waste disposal / W.R. Alexander, P.A. Smith, I.G. McKinley // Elsevier.– 2003.– VOL.4 – P. 109-145.
108. Algazin, A.I. Radiation impact of nuclear weapon tests at the Semipalatinsk test site on the population of the Altai region / AI. Algazin, V.A. Guryeva, V.I. Kiselev, A.F. Lazarev, Ya.N. Shoikhet, V.F. Demin, K.I. Gordeev, V.M. Loborev, V V. Sudakov // Proceedings of the IAEA Conference on Environmental Impact of Radioactive Releases, International Atomic Energy Agency, Vienna.– 1995.– P. 3-12.

109. Apodaca, L.E., Driver N.E., Bails J.B. Occurrence, transport, and fate of trace elements, Blue River basin, Summit County, Colorado: An integrated approach / L.E. Apodaca, N.E. Driver, J.B. Bails // *Environmental Geology*.– 2000.– Vol.39 (8).– P. 901-913.
110. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters* / ed. by W. Stumm, J.J. Morgan, 3rd ed., 1995.– Wiley.–1040 p.
111. Aster, B. Analytical fractionation of aquatic humic substances and their metal species by means of multistage ultrafiltration / B. Aster, P. Burba, J.A.C. Broekaert // *Fresenius' J. Anal. Chem.*– 1996.– Vol. 354.– P. 722–728.
112. Baalousha, M. Flow field-flow fractionation for the analysis and characterization of natural colloids and manufactured nanoparticles in environmental systems: A critical review / M. Baalousha, B. Stolpe, J.R. Lead // *J. Chromatogr. A*.– Elsevier B.V.– 2011.– Vol. 1218.– № 27.– P. 4078–4103.
113. Baalousha, M. 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 / M. Baalousha, F.V.D. Kammer, M. Motelica-Heino, M. Baborowskil, C. Hofmeister, P. Le Coustumer // *Environmental science & technology*.– 2006.– Vol. 40.– №. 7.– P. 2156-2162.
114. Batuk, O.N. Multiscale Speciation of U and Pu at Chernobyl, Hanford, Los Alamos, McGuire AFB, Mayak, and Rocky Flats / O.N. Batuk, D.C. Steven, H. Boukhalifa, B.E. Burakov, D.L. Clark, K.R. Czerwinski, A.R. Felmy, J.S. Lezama-Pacheco, S.N. Kalmykov, D.A. Moore, B.F. Myasoedov, D.T. Reed, D.D. Reilly, R.C. Roback, I.E. Vlasova, S.M. Web, M.P. Wilkerson // *Environ. Sci. Technol.*– 2015.– Vol. 49 (11).– P. 6474–6484.
115. Begg, J.D. Plutonium sorption and desorption behavior on bentonite / J.D. Begg, M.Z. Scott, J.T. Annie, B. Kersting // *Journal of environmental radioactivity*.– 2015.– VOL. 141.– P. 106-114.
116. Bolea, E. Multielement characterization of metal-humic substances complexation by size exclusion chromatography, asymmetrical flow field-flow fractionation, ultrafiltration and inductively coupled plasma-mass spectrometry detection: A comparative approach / E. Bolea, M.P. Gorriz, M. Bouby, F. Laborda, J.R. Castilloa, H. Geckeis // *Journal of Chromatography A*.– 2006.– Vol. 1129.– №. 2.– C. 236-246.
117. Bolsunovsky, A. Unique diversity of radioactive particles found in the Yenisei River floodplain / A. Bolsunovsky, M. Melgunov, A. Chuguevskii, O. Christian, L. Salbu // *Scientific reports*.– 2017.– Vol. 7.– №. 1.– P. 1-10.
118. Bolsunovsky, A.Y. Hot particles of the Yenisei River flood plain, Russia / A.Y. Bolsunovsky, V.O. Tcherkezian // *Journal of environmental radioactivity*.– 2001.– Vol. 57.– №. 3.– P. 167-174.

119. Bonito, D.M. Models of geochemical speciation: structure and applications / D.M. Bonito, S. Lofts, J.E. Groenenberg // *Environmental Geochemistry (Second Edition)*.– 2018.– № 11.– P. 237-305.
120. Bouby, M. Application of asymmetric flow field-flow fractionation (AsFIFFF) coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) to the quantitative characterization of natural colloids and synthetic nanoparticles / M. Bouby, H. Geckeis, F.W. Geyer // *Anal. Bioanal. Chem.*– 2008.– Vol. 392.– № 7–8.– P. 1447–1457.
121. Bouby, M. Flow field-flow fractionation (FIFFF) coupled to sensitive detection techniques: a way to examine radionuclide interactions with nanoparticles / M. Bouby, N. Finck, H. Geckeis // *Mineral. Mag.*– 2012.– Vol. 76.– № 7.– P. 2709–2721.
122. Buck, E.C. Microanalysis of colloids and suspended particles from nuclear waste glass alteration / E.C. Buck, J.K. Bates // *Applied Geochemistry*.– 1999.– Vol. 14 (5).– P. 635-653.
123. Buddemeier, R.W. Transport of colloidal contaminants in groundwater: Radionuclide migration at the Nevada test site / R.W. Buddemeier, J.R. Hunt // *Appl. Geochemistry*.– 1988.– Vol. 3.– P. 535–548.
124. Buffle, J. A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach / J. Buffle, K.J. Wilkinson, S. Stoll, M. Filella, J. Zhang // *Environmental Science & Technology*.– 1998.– Vol. 32.– № 19.– P. 2887-2899.
125. Buffle, J. Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 1. Structure and behavior of colloidal material / J. Buffle, G.G. Leppard // *Environmental science & technology*.– 1995.– Vol. 29.– № 9.– P. 2169-2175.
126. Bundschuh, T. Quantification of aquatic nano particles after different steps of bodensee water purification with laser-induced breakdown detection (LIBD) / T. Bundschuh, R. Knopp, R. Winzenbacher, J. Kim, R. Köster // *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*– 2001.– Vol. 29.– № 1 – P. 7-15.
127. Campanella, L.E. Evaluation of heavy metals speciation in an urban sludge. Part 1. Batch method; Part 2. Column method / L. Campanella, E. Cardarelli, T. Ferri, B.M. Petronio, A. Pupella // *Sc. of the Tot. Env.*– 1987.– Vol. 61.– P. 217-234.
128. Carvalho, C.E.V. et al. Seasonal variation of particulate heavy metals in the Lower Paraíba do Sul River / C.E.V. Carvalho, A.R.C. Ovalle, C.E. Rezende, M.M. Molisani, M.S.M.B. Salomão, L.D. Lacerda // *Environmental Geology*.– 1999.– Vol. 37 (4).– P. 297-302.
129. Castrillejo, M. Reassessment of ^{90}Sr , ^{137}Cs , and ^{134}Cs in the Coast off Japan Derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Accident / M. Castrillejo, N. Casacuberta, C.F. Breier, S.M. Pike, P. Masqué, K.O. Buesseler // *Environ. Sci. Technol.*– 2016.– Vol. 50.– № 1.– P. 173–180.
130. Choppin, G.R. Humics and radionuclide migration / G.R. Choppin // *Radiochimica acta.*– 1988.– Vol. 44.– № 1.– P. 23-28.

131. Choppin, G. Radiochemistry and Nuclear Chemistry, Fourth Edition / G. Choppin, J.O. Liljenzin, J. Rydberg, C. Ekberg // Elsevier, Academic Press, 2013.– 866 p.
132. Choppin, G.R. Distribution and movement of environmental / G.R. Choppin, A. Morgenstern // Plutonium in the Environment. Radioact. Environ – 2001.– Vol. 1.– P. 91-105.
133. Choppin, G.R. Role of humics in actinide behavior in ecosystems, In: Chemical Separation Technologies and Related Methods on Nuclear Waste / G.R. Choppin // Kluwer Academic Publishers.– 1999.– P. 247-260.
134. Coles, D.G. Migration of Ruthenium-106 in a Nevada Test Site Aquifer: Discrepancy between Field and Laboratory Results / D.G. Coles, L.D. Ramspott // Science.– 1982.– Vol. 215 (5).– P. 1235-1237.
135. Cuss, C.W. Measuring the distribution of trace elements amongst dissolved colloidal species as a fingerprint for the contribution of tributaries to large boreal rivers /C.W. Cuss, M.W. Donner, I. Grant-Weaver, T. Noernberg, R. Pelletier, R.N. Sinnatamby, W. Shotyk // Sci. Total Environ.– 2018.– Vol. 642.– № 6.– P. 1242–1251.
136. Dai, M.H. Size-fractionated plutonium isotopes in a coastal environment / M.H. Dai, K.O. Buesseler, J.M. Kelley, J.E. Andrews, S.Pike, J.F. Wacker // Journal of environmental radioactivity.– 2001.– Vol. 53.– №. 1.– P. 9-25.
137. Dai, M. Plutonium in groundwater at the 100K-Area of the U.S. DOE Hanford Site / M. Dai, K.O. Buesseler, S.M. Pike // J. Contam. Hydrol.– 2005.– Vol. 76 (3-4).– P. 167-189.
138. Degueldre, C. Groundwater colloid properties: a global approach / C. Degueldre, I. Triay, J.I. Kim, P. Vilks, M. Laaksoharju, N. Miekeley // Applied Geochemistry.– 2000.– Vol. 15.– № 7.– P. 1043-1051.
139. Drever, J.I. The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments / J.I. Drever, G.M. Marion // Journal of Environmental Quality.– 1998.– Vol. 27.– №. 1.– P. 245-245.
140. Dubasov, Y.V. Radionuclides migration from nuclear testing tunnels in Degelen mountain of the former Semipalatinsk Test Site / Y.V. Dubasov // Proc. Int. Conf. on Radioactivity in the Environment (Monaco, Sept. 2002).– 2002.– P. 290-295.
141. Duff, M.C. Comparison of two micro-analytical methods for detecting the spatial distribution of sorbed Pu on geologic materials / M.C. Duff, D.B. Hunter, I.R. Triay, P.M. Bertsch, J. Kitten, D.T. Vaniman // Journal of contaminant hydrology.– 2001.– Vol. 47.– №. 2-4.– P. 211-218.
142. Durrant, C.B. Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite / C.B. Durrant, J.D. Begg, A.B. Kersting, M. Zavarin // Science of the Total Environment.– 2018.– Vol. 610.– P. 511-520.

143. Einstein, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen / A. Einstein // *Annalen der Physik*.– 1905.– Vol. 322.– №. 8.– P. 549-560.
144. Environmental colloids and particles: behavior, separation and characterization / ed. By K.J. Wilkinson, J.R. Lead.– John Wiley & Sons.– 2007.– 502 p.
145. Fischer H.B. et al. Mixing in inland and coastal waters / H. Fischer, J. List, C. Koh, J. Imberger, N. Brooks // Elsevier.– 2013.– 483 p.
146. Fjeld, R.. Evaluation of a conceptual model for the subsurface transport of plutonium involving surface mediated reduction of Pu(V) to Pu(IV) / R.A. Fjeld, S.M. Serkiz, P.L. McGinnis, A. Elci, D. Kaplan // *J. Contam. Hydrol.*– 2003.– Vol. 67.– № 1-4.– P. 79–94.
147. Freshwater and estuarine radioecology. / ed. By R.J. Blust et al.// Proceedings of an international seminar “Freshwater and Estuarine Radioecology”.– 1997.– Vol. 68.– 526 p.
148. Frimmel, F.H. Introducing the “Nano-world” / F.H. Frimmel, M. Delay // *Nanoparticles in the Water Cycle*.– Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.– 245 p.
149. Geckeis, H. Results of the colloid and radionuclide retention experiment at the Grimsel Test Site (GTS), Switzerland–impact of reaction kinetics and speciation on radionuclide migration / H. Geckeis T. Schafer, W. Hauser, T. Rabung, T. Missana, C. Degueldre, A. Mori, J. Eikenberg, Th. Fierz, W.R. Alexander // *Radiochimica Acta*.– 2004.– Vol. 92.– №. 9-11.– P. 765-774.
150. Gibbs, R.J. Mechanism controlling world water chemistry / R.J. Gibbs // *Science*.– 1970.– Vol. 170.– P. 1088-1090.
151. Giddings, J.C. Flow-field-flow fractionation: a versatile new separation method / J.C. Giddings, F.J. Yang, M.N. Myers // *Science*.– 1976.– Vol. 193.– №. 4259.– P. 1244-1245.
152. Gorbunova, E. Study of Radionuclide Transport by Underground Water at the Semipalatinsk Test Site / E. Gorbunova, S. Subbotin // *The New Uranium Mining Boom*.– Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.– P. 335-342.
153. Guo, L. Cycling of high-molecular-weight dissolved organic matter in the Middle Atlantic Bight as revealed by carbon isotopic (^{13}C and ^{14}C) signatures / L. Guo, P.H. Santschi, L.A. Cifuentes, S.E. Trumbore, J. Southon // *Limnology and Oceanography*.– 1996.– Vol. 41.– №. 6.– P. 1242-1252.
154. Guo, L. Distribution of dissolved and particulate ^{230}Th and ^{232}Th in seawater from the Gulf of Mexico and off Cape Hatteras as measured by SIMS / L.Guo, P.H. Santschi, M. Baskaran, A. Zindler // *Earth and Planetary Sc. Lett.*– 1995.– Vol. 133.– №. 1-2.– P. 117-128.
155. Guo, L. Ultrafiltration and its applications to sampling and characterisation of aquatic colloids / L. Guo, P.H. Santschi // *IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems*.– 2007.– Vol. 10.– 217 p.

156. Gustafsson, C. Aquatic colloids: concepts, definitions, and current challenges / C. Gustafsson, P.M. Gschwend // *Limnology and Oceanography*.– 1997.– Vol. 42.– №. 3.– P. 519-528.
157. Gustafsson, O. Colloid dynamics and transport of major elements through a boreal river - bay mixing zone / Ö. Gustafsson, A. Widerlund, P.S. Andersson, J. Ingri, P.R.A. Ledin // *Marine Chemistry*.– 2000.– V. 71.– №. 1-2.– P. 1-21.
158. Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments: Technical Reports Series. Vienna: IAEA, 2010 – No. 472.– 76 p.
159. Hilton, J. Aquatic radioecology post Chernobyl—a review of the past and a look to the future / J. Hilton, // *Studies in Environmental Science*.– 1997.– Vol. 68.– P. 47-74.
160. Hirose, K. Chemical speciation of particulate ^{238}U , $^{239,240}\text{Pu}$ and Th isotopes in seawater / K. Hirose, Y. Sugimura // *Science of the total environment*.– 1993.– Vol. 130.– P. 517-524.
161. Hirose, K. Chemical speciation of trace metals in seawater: a review / K. Hirose // *Analytical Sciences*.– 2006.– Vol. 22.– №. 8.– P. 1055-1063.
162. Holly, F.M. Dispersion in rivers and coastal waters. 1. Physical principles and dispersion equations / F.M. Holly // *Developments in hydraulic engineering*.– 1985.– Vol. 3.– P. 1-38.
163. Horowitz, A.J. The effect of membrane filtration artifacts on dissolved trace element concentrations / A.J. Horowitz, A.E. Kent, M.R. Colberg // *Water Resources*.– 1992.– Vol. 26.– P. 53-60.
164. Horowitz, A.J. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry / A.J. Horowitz, K.A. Elrick // *Appl. Geochem* – 1987.– № 2.– P. 437-451.
165. Hosseini, A. Transfer of radionuclides in aquatic ecosystems—default concentration ratios for aquatic biota in the Erica Tool / A. Hosseini, H. Thørring, J.E. Brown, R. Saxén, E. Ilus // *Journal of Environmental Radioactivity*.– 2008.– Vol. 99.– №. 9.– P. 1408-1429.
166. Hou, X. Speciation Analysis of Radionuclides in the Environment - NSK-B SPECIATION project report 2009 / X. Hou, A. Aldahan, G. Possnert, G. Lujanienė, J. Lehto, L. Skipperud, O.L. Christian, B. Salbu // Roskilde: NKS. (NKS205), 2009.– 59 p.
167. Huber, W.C. Contaminant transport in surface water. In: Handbook of hydrology (Ed. by D.R. Maidment) / W.C. Huber // McGraw-Hill.– INC.– 1992.– P. 14.1-14.50.
168. Hunter, R.J. Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications / R.J. Hunter.– Elsevier, 1981.– 386 p.
169. Hydrological forecasting / ed. by M.G. Anderson // Wiley.– 1988.– P. 27-53.
170. Ilina S. The role of colloidal matter in transfer of chemical elements in the boreal zone (European Russia). PhD thesis. / Svetlana Ilina // Toulouse.– France. – 2012. - 313 p.
171. Ilina, S. Speciation, size fractionation and transport of trace elements in the continuum soil water–mire–humic lake–river–large oligotrophic lake of a Subarctic watershed / S.M. Ilina,

- S.A. Lapitskiy, Y.V. Alekhin, J.V. Marc, B. O.S. Pokrovsky // *Aquatic Geochemistry*.– 2016.– Vol. 22.– P. 65-95.
172. Ilina, S.M. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters / S.M. Ilina, F.Poitrasson, S.A. Lapitskiy, Y.V. Alekhin, J. Viers, O.S. Pokrovsky // *Geochimica et Cosmochimica Acta*.– 2013.– Vol.– 101.– P. 96–111.
173. Ilina, S.M. 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. Ilina, O.Yu. Drozdova, S.A.Lapitskiy, Yu.V. Alekhin, V.V. Demin, Yu.A. Zavgorodnyay, L.S. Shirokova, J.Viersa, O.S. Pokrovsky // *Organic geochemistry*.– 2014.– Vol. 66.– P.14-24.
174. Imanaka, T. Comparison of the accident process, radioactivity release and ground contamination between Chernobyl and Fukushima-1 / T. Imanaka, G. Hayashi, S. Endo // *Journal of radiation research*.– 2015.– Vol. 56.– №. suppl_1.– P. 56-61.
175. Inomata, Y. Spatial and temporal distributions of ^{134}Cs and ^{137}Cs derived from the TEPCO Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident in the North Pacific Ocean by using optimal interpolation analysis / Y. Inomata, M. Aoyama, T. Tsubono, D. Tsumune, K. Hirose // *Environmental Science: Processes & Impacts*.– 2016.– Vol. 18.– № 1.– P. 126-136.
176. Jaïry, A. Speciation of organic carbon, Cu and Mn in the River Marne (France): The role of colloids / A. Jaïry, B. Garban, M. Blanchard A. Chesterikoff // *Hydrological processes*.– 1999.– Vol. 13.– №. 2.– P. 223-237.
177. Jensen, D. Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater / D. Jensen, A. Ledin, T.H. Christensen // *Water Research*.– 1999.– Vol. 33 (11).– P. 2642-2650.
178. Jiménez-Ramos, M.C. ^{239}Pu , ^{240}Pu , and ^{241}Am determination in hot particles by low level gamma-spectrometry / M.C. Jiménez-Ramos, S. Hurtado, E. Chamizo, R. García-Tenorio, L. León-Vintró, P.I. Mitchell // *Env. science & technology*.– 2010.– Vol. 44.– No. 11.– P. 4247-4252.
179. Kalmykov S.N. Actinide nanoparticle research / ed. by S.N. Kalmykov, M.A. Denecke, 2011.– Springer.– 440 p.
180. Kalmykov, S.N. Plutonium and neptunium speciation bound to hydrous ferric oxide colloids / S.N. Kalmykov, V.V. Kriventsov, Yu.A. Teterin, A.P. Novikov // *Comptes Rendus Chimie*.– 2007.– Vol. 10.– №. 10-11.– P. 1060-1066.
181. Kersting, A.B. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site / A.B. Kersting, D.W. Efurud, D.L. Finnegan, D.J. Rokop, D.K. Smith, J.L. Thompson // *Nature*.– 1999.– Vol. 397 (6714).– P. 56-59.
182. Kersting, A.B. Plutonium transport in the environment / A.B. Kersting // *Inorganic chemistry*.– 2013.– Vol. 52.– №. 7.– P. 3533-3546.

183. Kim, J.I. Actinide colloids in natural aquifer systems / J.I. Kim, // *MRS Bulletin*.– 1994.– Vol. 19.– №. 12.– P. 47-53.
184. Kirishima, A. 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.– Vol. 168.– P. 796-806.
185. Kretzschmar, R. Metal Retention and Transport on Colloidal Particles in the Environment /R. Kretzschmar, T. Schafer // *Elements*.– 2005.– Vol. 1.– № 4.– P. 205-210.
186. Kudo, A. Plutonium in the Environment / A. Kudo, ed. B Kudo, 2001.– Vol. 1.– 464 p.
187. Kumblad, L. Transport and fate of radionuclides in aquatic environments—the use of ecosystem modelling for exposure assessments of nuclear facilities / L. Kumblad, U. Kautsky, B. Naeslund // *Journal of Environmental Radioactivity*.– 2006.– Vol. 87.– №. 1.– P. 107-129.
188. Kung, K.S. Colloid Characterization and Quantification in Groundwater Samples / K.S. Kung.– Los Alamos Nat. Lab., New Mexico.– 2000.– 36 p.
189. Langmuir D. Aqueous environmental.– Prentice Hall, 1997.– 456 p.
190. Lead, J.R. Characterizing colloidal material in natural waters / J.R. Lead, W. Davison, J. Hamilton-Taylor, J. Buffle // *Aquatic Geochemistry*.– 1997.– Vol. 3.– №. 3.– P. 213-232.
191. Lelieveld, J. Global risk of radioactive fallout after major nuclear reactor accidents / J. Lelieveld, D. Kunkel, M.G. Lawrence // *Atmospheric Chemistry and Physics*.– 2012.– Vol. 12.– № 9.– P. 4245–4258.
192. Levchuk, S. Migration of transuranic elements in groundwater from the near-surface radioactive waste site / S. Levchuk, V. Kashparov, I.Maloshtan, V.Yoschenko, N.V. Meir // *Applied geochemistry*.– 2012.– Vol. 27.– №. 7.– P. 1339-1347.
193. Lind, O.C. 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. Timsc // *Earth and Planetary Science Letters*.– 2006.– Vol. 251.– № 1-2.– P. 33-43.
194. Linnik, R.P. Methods of investigation of metal speciation in natural waters (Review) / R.P. Linnik, P.N. Linnik, O.A. Zaporozhets // *Kyiv*.– 2006.– 246 p.
195. Linnik, V.G. Radioactive contamination of the Balchug (Upper Yenisey) floodplain, Russia in relation to sedimentation processes and geomorphology / V.G. Linnik, J.E. Brown, M.Dowdall, V.N. Potapov, V.V. Surkov, E.M. Korobova, A.G. Volosov, S.M. Vakulovsky, E.G. Tertyshnik // *Science of the Total Environment*.– 2005.– Vol. 339.– №. 1-3.– P. 233-251.
196. Lydersen, E. Trace element speciation in natural waters using hollow-fiber ultrafiltration / E. Lydersen, H.E. Bjornstad, B. Salbu, A.C. Pappas // *Speciation of Metals in Water, Sediment and Soil Systems*.– Springer Berlin Heidelberg, 1987.– P. 85-97.

197. Mahara, Y. Mobile and immobile plutonium in a groundwater environment / Y. Mahara, H. Matsuzuru // *Water Res.*– 1989.– Vol. 23 (1).– P. 43–50.
198. Masresha, A.E. Speciation of selected trace elements in three Ethiopian Rift Valley Lakes (Koka, Ziway, and Awassa) and their major inflows / A.E. Masresha, L. Skipperud, B. Olav, R. G.M. Zinabu, S. Meland, H. Teien, B. Salbu // *Science of the total environment.*– 2011.– Vol. 409.– №. 19.– P. 3955-3970.
199. Matsunaga, T. Association of dissolved radionuclides released by the Chernobyl accident with colloidal materials in surface water / T. Matsunaga, S. Nagao, T. Ueno, S. Takeda, H. Amano, Yu. Tkachenko // *Applied Geochemistry.*– 2004.– Vol. 19.– №. 10.– P. 1581-1599.
200. Maurice, P. *Environmental Surfaces and Interfaces from the Nanoscale to the Global Scale* / P.A Maurice, 2009.– Wiley.– 464 p.
201. McCarthy, J.F. Subsurface transport of contaminants / J.F. McCarthy, J.M. Zachara // *Environ. Sci. Technol.*– 1989.– Vol. 23.– P. 496-502.
202. McDonald, P. The availability of plutonium and americium in Irish Sea sediments for redissolution / P. Mc. Donald, J. Vives i Batlle, A. Bousher, A. Whittall, N. Chambers // *Science of the total environment.*– 2001.– Vol. 267.– P. 109-123.
203. McKinley, J.P. Cation exchange reactions controlling desorption of Sr-90(2+) from coarse-grained contaminated sediments at the Hanford site / J.P. McKinley, J.M. Zachara, S.C. Smith, C. Liu // *Geochim. Cosmochim. Acta* – 2017.– № 71 (2).– P. 305-325.
204. Miekeley, N. Chemical and physical characterization of suspended particles and colloids in waters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil / N. Miekeley, H. Coutinhode Jesusa, C.L. Portoda Silveira, C. Degueldre // *The Poços de Caldas Project: Natural Analogues of Processes in a Radioactive Waste Repository.*– 1993.– P. 409-437.
205. Mitchell, P.I. Studies on the speciation of plutonium and americium in the western Irish Sea / P.I. Mitchell, J.V. Batlle, T.P. Ryan, W.R. Schell, J.A. Sanchez-Cabeza, A. Vidal-Quadras // *Radionuclides in the study of marine processes.*– Springer Netherlands, 1991.– P. 37-51.
206. Mrabet, R.E. Dispersion of Radionuclides in Aquatic Ecosystems: Remedial Actions / R.E. Mrabet, A. Laissaoui, N. Dehbi // *Applied Geochemistry.*– 2010.– P. 91–105.
207. Myasoedov, B.F. Main sources of radioactive contamination in Russia and methods for their determination and speciation / B.F. Myasoedov, A.P. Novikov // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*– 1997.– Vol. 229.– P.33-38.
208. Myasoedov, B.F. Nuclear power industry and the environment / B.F. Myasoedov, S.N. Kalmykov // *Mendeleev Communications.*– 2015.– Vol. 25.– №. 5.– P. 319-328.

209. Novikov, A.P. Fractionation of Colloidal Matter of Stratal Waters during Deep Burial of Radioactive Wastes / A.P. Novikov, E.V. Zakharova, A. Goryachenkova, E.V. Kuzovkina, A.M. Emel'yanov // *Geochemistry International*.– 2018a.– Vol. 56.– №. 7.– P. 743-749.
210. Novikov, A.P. Association of radionuclides with the colloidal matter of underground waters taken from observation wells in the zone of impact of Lake Karachai / A.P. Novikov, S.N. Kalmykov, T.A. Goryachenkova, I.E. Kazinskaya, K.V. Barsukova, E.A. Lavrinovich, E.V. Kuzovkina, B.F. Myasoedov // *Radiochemistry*.– 2009.– Vol. 51 (6).– P. 644-648.
211. Novikov, A.P. Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia / A.P. Novikov, S.N. Kalmykov, S. Utsunomiya, R.C. Ewing, F. Horreard, A. Merkulov, S.B. Clark, V.V. Tkachev, B.F. Myasoedov // *Science*.– 2006.– Vol. 314.– №. 5799.– P. 638-641.
212. Novikov, A.P. Migration and concentration of artificial radionuclides in environmental objects / A.P. Novikov // *Geochemistry Int.*– 2010.– Vol. 48 (13).– P. 1263-1387.
213. Novikov, A.P. Speciation of actinides in groundwater samples collected near deep nuclear waste repositories / A.P. Novikov, I.E. Vlasova, A.V. Safonov, V.M. Ermolaev, E.V. Zakharova, S.N. Kalmykov // *Journal of environmental radioactivity*.– 2018b.– Vol. 192.– P. 334-341.
214. Novotny, V. Diffuse (nonpoint) pollution a political, institutional, and fiscal problem / V. Novotny // *J. Water Pollution Control Federation*.– 1988.– Vol.60.– № 8.– P. 1404-1413.
215. *Osmonics Pure Water Handbook* / Osmonics Inc.– Minnetonka.– 2nd Ed.– 1997.– 145 p.
216. Plaschke, M. Size characterization of bentonite colloids by different methods / M. Plaschke, T. Schäfer, T. Bundschuh, T. Ngo Manh, R. Knopp, H. Geckeis, J.I. Kim // *Analytical Chemistry*.– 2001.– Vol. 73.– №. 17.– C. 4338-4347.
217. Pöllänen, R. Multi-technique characterization of a nuclearbomb particle from the Palomares accident / R. Pöllänen, M.E. Ketterer, S. Lehto, M. Hokkanen, T.K. Ikäheimonen, T. Siiskonen, M. Moring, M.P. Rubio Montero, A. Martín Sánchez // *Journal of environmental radioactivity*.– 2006.– Vol. 90.– №. 1.– P. 15-28.
218. Priest, N. Investigation of Radiological Situation in the Sarzhai Region of the Semipalatinsk Nuclear Test Site. Final report / N.D., Priest, O.I. Artemyev, M.N. Burkitbayev, S.N. Lukashenko, P.I. Mitchell, L.T. Leon VINTRO // 2003.– NATO SfP-9760046(99).
219. *Radioactive particles in the Environment: Sources, Particle Characterization and Analytical Techniques* / IAEA-TECDOC-1663.– Vienna, 2011.– 90 p.
220. Rocha, J.C. Aquatic humus from an unpolluted Brazilian dark brown stream – general characterization and size fractionation of bound heavy metals / J.C. Roch, J.J. de Sene, A. dos Santos, A.S. Toscano, L.F. Zara // *J. Environ. Monit.*– 2000.– Vol. 2.– P. 39–44.

221. Romanchuk, A.Yu. Plutonium Speciation in Inorganic Colloidal Suspensions: Experiments and Modeling / A.Yu. Romanchuk, A.V. Egorov, Y.V. Zubavichus, S.N. Kalmykov // *Plutonium Futures—The Science 2014: - Las Vegas. - 2014. - P. 10-11.*
222. Ryan, J.N. Colloid mobilization and transport in groundwater / J.N. Ryan, M. Elimelech // *Coll. Surf. 1996.— Vol. 107.— P. 1-56.*
223. Salbu B. Characterisation of radioactive particles in the environment / B. Salbu, T. Krekling // *Analyst.— 1998.— Vol. 123.— №. 5.— P. 843-850.*
224. Salbu, B. Challenges associated with the behaviour of radioactive particles in the environment / B.Salbu, V.Kashparov, O.C. Linda, R.Garcia-Tenorioc, M.P.Johansen, D. P.Child, R.C. Sanchof // *Journal of Environmental Radioactivity.— 2018.— Vol. 186.— P. 101-115.*
225. Salbu, B. Size fractionation techniques in the determination of elements associated with particulate or colloidal materials in natural fresh waters / B. Salbu, H.E. Bjornstad, N.S. Lindstrom, E. Lydersen, E.M. Brevik, J.P. Rambaek, P.E. Paus // *Talanta.— 1985.— Vol. 32.— №. 9.— P. 907-913.*
226. Salbu, B. Speciation of radionuclides in the environment (review) / B. Salbu, L. Skiperrud // *J. Environ. Radioact.— 2009.— Vol. 100(4).— P. 281-282.*
227. Salbu, B. Speciation of Radionuclides in the Environment / B. Salbu // *Encyclopedia of Analytical Chemistry. 2006.— P. 1–24.*
228. Samiullah, Yu. Prediction of the environmental fate of chemicals. / Yu. Samiullah // London: Elsevier Science Publisher LTD, 1990.— 271 p.
229. Santschi, P.H. et al. Thorium speciation in seawater / P.H. Santschia, J.W. Murray, M. Baskaran, C.R. Benitez-Nelson, L.D. Guoe, C.-C.Hungf, C.Lamborg, S.B. Moranh, U. Passowi, M. Roy-Barmanj // *Mar. Chem.— 2006.— Vol. 100.— P. 250-268.*
230. Singer, P.S. Influence of dissolved organics on the distribution, transport and fate of heavy metals in aquatic systems / P.S. Singer // *165th . NAT. Amer. Chem. Soc. Meet. Philadelphia.— 1997.— P. 155-182.*
231. Singhal R.K. et al. 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. Karp, S.Sughandhi, A.Kumar, A.G.Hegde // *Desalination.— 2008.— Vol. 232.— P. 198–205.*
232. Skiperrud, L. Association of plutonium with sediments from the Ob and Yenisey Rivers and Estuaries / L.Skipperud, J. Brown, L. Keith, F. D.H.Oughton, B.Salbua // *Journal of Environmental Radioactivity.— 2009.— Vol. 100.— P. 290-300.*
233. Smith, G. Radionuclide Behaviour in the Natural Environment. Science, implications and lessons for the nuclear industry / G. Smith, 2013.— P. 257-258.
234. Smith, J.N. Recent Transport History of Fukushima Radioactivity in the Northeast Pacific Ocean / J.N. Smith, V. Rossi, K.O. Buesseler, J.T. Cullen, J. Cornett, R. Nelson, A.M. Macdonal,

- M. Robert, J. Kellogg // *Environmental Science & Technology*.– 2017.– Vol. 51.– №. 18.– C. 10494-10502.
235. Smith, P.A. Colloid-facilitated transport of radionuclides through fractured media / P.A. Smith, C. Degueldre // *Journal of contaminant hydrology*.– 1993.– Vol. 13.– №. 1-4.– P. 143-166.
236. Soldatova, E. Size fractionation of trace elements in the surface water and groundwater of the Ganjiang River and Xiushui River basins, China [Электронный ресурс] / E. Soldatova, N. Guseva, Z. Sun, I. Mazurova // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: XIX International Scientific Symposium in Honor of Academician M.A. Usov: Problems of Geology and Subsurface Development*.– Bristol: IOP Publishing Ltd., 2015.– Vol. 27.– P. 1–6.
237. *Speciation of Radionuclides in the Environment* / ed. H.R. von Gunten and P. Benes.– Paul Scherrer Institut, 1986.– 63 p.
238. Steinhauser, G. Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts / G. Steinhauser, A. Brandl, T.E. Johnson // *Science of the Total Environment*.– 2014.– Vol. 470.– P. 800-817.
239. Stolpe, B. Changes in size distribution of fresh water nanoscale colloidal matter and associated elements on mixing with seawater / B. Stolpe, M. Hasselov // *Geochimica et Cosmochimica Acta*.– 2007.– Vol. 71.– №. 13.– P. 3292-3301.
240. Struminska-Parulska, D.I. Plutonium isotopes ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Pu and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomic ratios in the southern Baltic Sea ecosystem / D.I.Struminska-Parulska, B. Skwarzec // *Oceanologia*.– 2010.– Vol. 52.– P. 499–512.
241. Stumm, W. Aquatic colloids as chemical reactants: surface structure and reactivity / W. Stumm // *Colloids in the Aquatic Environment*.– 1993.– P. 1-18.
242. Szabo, H.M. UV/VIS spectroscopy as a method to characterize well water quality / H.M. Szabo, T. Tuhkanen. // *Vatten*.– Vol. 72 (3).– P. 169-175.
243. Takala, M. Sampling and Analysis of Groundwater Colloids – a literature review Sampling and Analysis of Groundwater Colloids – a literature review / M. Takala / 2006.– 64 p.
244. Tanizaki, Y. Physicochemical speciation of trace elements in river water by means of ultrafiltration / Y. Tanizaki, M. Yamazaki, S. Nagatsuka // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*– 1985.– Vol. 58.– P. 2995–3002.
245. Tessier, A. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. / A. Tessier, D.R Turner // *Publ. J. Wiley*, 1995.– 696 p.
246. Tkatchev, V.V. The Chemistry of Plutonium at the Mineral-Water Interface: Plutonium Sorption to Model Oxides and Contaminated Soils and Sediments / V.V. Tkatchev, S.N. Kalmykov, A.P. Novikov // *VI Intern. Symp. & Exhib. on Envir. Contamin.– Prague*.– 2003.– Proc.– P.163

247. Toropov, A.S. Colloid transport of plutonium in water bodies in the Semipalatinsk Test Site / A.S. Toropov // Proceedings XX International Scientific Symposium "Problems of Geology and Mineral Resources Development." – Tomsk.– 2016.– P. 1187-1189.
248. Toropov, A. Speciation of transuranic radionuclides in water bodies of Semipalatinsk test site (laboratory and full-scale experiments) / A. Toropov, L. Rikhvanov //16 International Conference on Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere. Migration-2017.– Barcelona.– 2017.– P. 103-104.
249. Traexler, K.A. Colloid transport of radionuclides: Yucca Mountain performance assessment / K.A. Traexler, S. Utsunomiya, A.B. Kersting, R.C. Ewing // MRS Online Proceedings Library Archive.– 2003.– Vol. 807.– P. 653-658.
250. Turner, N.B. Effect of desorption kinetics on colloid-facilitated transport of contaminants: Cesium, strontium, and illite colloids / N.B. Turner, J.N. Ryan, J.E. Saiers // Water resources research.– 2006.– Vol. 42.– №. 12.– P. 1-17.
251. Ure, A.M. Chemical Speciation in the Environment. / A.M. Ure, C.M. Davidson // Glasgow: Blackwell Science.– 2002.– P. 452.
252. Vasyukova, E. The chemical weathering of rocks and migration of elements in the boreal zone (North-West Russia): PhD Thesis / Ekaterina Vasyukova.– Toulouse, 2009.– 263 p.
253. Vilks, P. Sorption behaviour of ⁸⁵Sr, ¹³¹I and ¹³⁷Cs on colloids and suspended particles from the Grimsel test site, Switzerland / P. Vilks, C. Degueldre et al. // Applied Geochemistry.– 1991.– Vol. 6.– P.553–563.
254. 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 / L.L. Vintró, P.I. Mitchell, A.Omarova, M. Burkitbayev, H.J. Nápoles, N.D. Priest // J. Environ. Radioact.– 2009.– Vol. 100.– № 4.– P. 308–314.
255. Wang, Q. Influence of mineral colloids and humic substances on uranium(VI) transport in water-saturated geologic porous media / Q. Wang, T. Cheng, Y. Wu // J. Contam. Hydrol.– 2014.– Vol. 170.– P. 76–85.
256. Weisbrod, Particle transport in unsaturated fractured chalk under arid conditions / N. Weisbrod, O. Dahan, and E.M. Adar // J. of Contaminant Hydrology, 56(1-2): 2002.– P. 117-136.
257. Wen, L.S. An ultraclean cross-flow ultrafiltration technique for the study of trace metal phase speciation in seawater / Liang-Saw. Wen, M.C. Stordal, D.Tang, G.A. Gill, P.H. Santschi // Marine Chemistry.– 1996.– Vol. 55.– №. 1.– P. 129-152.
258. Wickham, S.M. Evaluation of Colloid Transport Issues and Recommendations for SKI Performance Assessments / S.M. Wickham, D.G. Bennett, J.J.W. Higgs// SKI Project № 99150.– 2000.– 77 p.

259. Xie, J. Colloid-associated plutonium transport in the vadose zone sediments at Lop Nor / J. Xie, X. Wang, J. Lu, X. Zhou, J. Lin, M. Li, Q. Xu, L. Du, Yu. Liu, G. Zhou // *J. Environ. Radioact.* 2013b.– Vol. 116.– P. 76–83.
260. Xie, J. The dynamic role of natural colloids in enhancing Pu transport through porous media / J. Xie, J. Lu, J. Lin, X. Zhou, M. Li, G. Zhou, J. Zhang // *Chem. Geol.*– 2013a.– Vol. 360-361.– P. 134-141.
261. Yamazaki, H. Spatiotemporal distribution and fluctuation of radiocesium in Tokyo bay in the five years following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident / H. Yamazaki, M. Ishida, R. Hinokio, Y.A. Yamashiki, R. Azuma // *Public Library of Science – PLoS One.*– 2018.– Vol. 13.– № 3.– P. 1–25.
262. Yan, Y.D. In-situ determination of particle size distributions in colloids / Y.D. Yan, J.H.R. Clarke // *Adv. in Colloid and Interface Sc.*– 1989.– Vol. 29.– No 3/4.– P.277 –318.
263. Yu, C. Effects of ionic strength, particle size, flow rate, and vegetation type on colloid transport through a dense vegetation saturated soil system: Experiments and modeling / C. Yu, R. Muñoz-Carpen, B. Gao, O. Perez-Ovilla // *J. Hydrol.*– 2013.– Vol. 499.– P. 316–323.
264. Zachara, J.M. Sorption of Cs⁺ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA / J.M. Zachara, S.C. Smith, C.L. James, P. Mc. Kinley, R. Jeffrey, S. Paul, L. Gassmana // *Geochimica et cosmochimica Acta.*– 2002.– Vol. 66.– № 2.– P. 193-211.
265. Zanker, H. A Separation and Detection Scheme for Environmental Colloids / H. Zanker, G. Hütting, W. Richter, V. Brendler.– Institute of Radiochemistry, Germany.– [web page] – www.hzdr.de/FWR/COLL/Coll_2.html
266. Ziółkowska, A. The role of humic substances in detoxification process of the environment / A. Ziółkowska // *Ochr. Sr. i Zasobów Nat.*– 2015.– Vol. 26.– № 4.– P. 1-5.

Нормативная литература

267. ГОСТ Р 56219-2014 (ИСО 17294-2:2003) Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.– М.: Стандартинформ, 2015.– 16 с.
268. ГОСТ 26449.1-85. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод. Стандартинформ, 2003 (переизд.).– 45 с.
269. ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.– М.:Стандартинформ, 2010 (переизд.).– 12 с.

270. ISO 22412:2017. Гранулометрический анализ. Динамическое рассеяние света (DLS).– М.: Стандартиформ, 2017.– 42 с.

271. Санитарные правила "Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности" // Утв. постановлением Правительства РК № 261.– 2015.– 140 с.

Фондовая литература

272. Оценка характера и формы миграции искусственных радионуклидов в водных объектах Семипалатинского испытательного полигона (СИП) для прогноза распространения загрязнения в регионе: отчет о НИР за 2015 г. Программа целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан 0122/ПЦФ-15.– (промежут.) /исп. С.Н. Лукашенко, А.С. Торопов и др., Курчатова. 2015.– 57 с.– № ГР 0115РКО2950.

273. Оценка характера и формы миграции искусственных радионуклидов в водных объектах Семипалатинского испытательного полигона (СИП) для прогноза распространения загрязнения в регионе: отчет о НИР за 2016 г. Программа целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан 0122/ПЦФ-15.– (промежут.) /исп. С.Н. Лукашенко и др., Курчатова, 2015.– 38 с.

274. Разработка системы водного мониторинга на радиационно-опасных объектах СИП: Отчет о НИР по НТП "Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан", этап 01.01.04 за 2014 г. /рук. С.Н. Лукашенко. – Курчатова.– 2014.– 38 с. – № ГР 0112РК00543.

275. Радиоэкологические обследования, связанные с выполнением работ на объектах D1, D3, D5 и D2 бывшего Семипалатинского полигона // Итоговый отчет о выполнении работ по контракту HDTRA1-08-G-0001/01/РИ от 14 марта 2008 г./ под рук. Ю.В. Дубасова.– Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 2008.– Санкт-Петербург.– 43 с. – Инв. № 102/ 31-2008.

276. Каюков, П.Г. Изучение радиационной обстановки на территории Республики Казахстан / рук. П.Г. Каюков и др. // Отчет за 2004–2008 гг, 2008.– Волковгеология.– Алматы. – (в 16 т.).

277. Изучение современного состояния и последствий деятельности объектов атомной энергетики Семипалатинского полигона на окружающую среду: отчет о НИР за 2009-2011 гг.– /рук. С.Н. Лукашенко, 2011.— 216 с. – № гос. регистр. 0109РК01414.