

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск-2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: **Рихванов Леонид Петрович**
доктор геолого-минералогических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Страховенко Вера Дмитриевна**, доктор геолого-минералогических наук, профессор, ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск), ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии благородных и редких элементов

Юдинцев Сергей Владимирович доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент РАН, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН, г. Москва), заведующий лабораторией радиогеологии и радиогеоэкологии

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ), г. Москва

Защита диссертации состоится «13» декабря 2018 года в 16 часов 30 минут на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.170.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», ФГБУН Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 5, корпус 20, аудитория 504.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/2799/worklist>

Автореферат разослан «___» октября 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат геолого-минералогических наук

Лепокурова Олеся Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

В результате ядерных испытаний на Семипалатинском испытательном полигоне (СИП), Республика Казахстан, 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; Лукашенко, 2016; Паницкий, 2010; Проведение комплекса..., 2016; Субботин и др., 2010; Aidarkhanov et al., 2013 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; Радиоэкологические обследования..., 2008; Субботин, Дубасов, 2013; 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, Hunt, 1988; Kersting et al., 1999; McCarthy, Zachara, 1989; Vilks et al., 1991; Weisbrod, 2002 и др.), ставшие уже классическими. Наиболее широкое распространение при определении форм нахождения радионуклидов и других загрязнителей в воде получили различные методы фракционирования. Среди них можно отметить работы по каскадному фракционированию с использованием набора мембран, включая ультрафильтрацию (Александрова, 2016; Ильина, 2011; Ilina et al., 2016; Hou, 2009; Novilkov et al. 2006; 2009; Singhal, 2008 и др.), по поточному и тангенциальному фракционированию, позволяющие осуществлять мультidetекторное сопряжение либо использовать большой объем пробы (Baalousha et al., 2006; 2011; Bouby et al., 2008; 2012; Dai et al., 2001, 2005; Jensen, 1999; Lind et al., 2006; Lydersen et al., 1987; Salbu, 2006; Salbu et al., 2018; 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 средах, 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), а также в др. работах.

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 определяет слабая изученность вопросов миграции, геохимической подвижности и непосредственно форм нахождения техногенных радионуклидов в водных объектах СИП как на экспериментальном, так и на теоретическом уровнях.

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 радиоэкологическую 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 СИП.

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 реальных природных водах СИП. В диссертационной работе использованы результаты исследований, проводившихся лично автором и совместно с сотрудниками Филиала ИРБЭ РГП НЯЦ РК, Технологического института Карлсруэ, Германия, с 2013 по 2018 год.

Методология и методы исследования. Модельные растворы готовили методом экстрагирования на основе грунтов, отобранных на загрязненных техногенными радионуклидами площадках СИП, и дистиллированной воды. Подходы подробно описаны 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 0,1М HCl либо 0,1М NaOH. Минерализацию, ионный состав воды моделировали добавлением навесок солей NaCl, Na₂CO₃, MgSO₄ и CaCl₂ из расчета на их концентрацию в растворе 0,1, 1 и 10 г/л. Содержание растворенного органического вещества (РОВ) в модельном растворе устанавливали с помощью аттестованного раствора (pH=8,2, РОВ=15 мг/мл) до достижения 10, 25 и 40 мг/л.

Методом каскадного фракционирования формы нахождения радионуклидов и других элементов в природных водах СИП исследованы для 10 водоисточников, в том числе 4 водоемов, 5 водотоков штолен с водопроявлением испытательной площадки «Дегелен» и ручья 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. 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 пор 10000 нм, 1000 нм, 450 нм, 100 нм, 7 нм и 3 нм.

Минерализацию, pH 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, 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 ¹³⁷Cs и ²⁴¹Am проводили на гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором из особо чистого Ge колодезного типа производства ORTEC после предварительного концентрирования с добавлением меток ¹³⁴Cs и ²⁴³Am (подготовлены А.С. Тороповым, измерены О.О. Марченко, О.В. Бурдакиной, Л.В. Тимоновой). ⁹⁰Sr измеряли по ⁹⁰Y методом бета-спектрометрии (регистрация излучения Черенкова) с использованием ЖС-спектрометра TriCarb серии 2900 (измерения – О.О. Марченко), ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 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 оптико-эмиссионной спектроскопии (ОЭС-ИСП) на приборах iCAP 6300 Duo и Optima8300DV (аналитики А.Ж. Ташекова, Ш. Крафт) и масс-спектрометрии (МС-ИСП) на приборах Elan-9000, Agilent 7600, Elan-6100, Thermo Element XR (аналитики Н.Ж. Мухамедияров, А.Е. Темиржанова, Ф. Гайер).

Для исследования характеристик коллоидных частиц в природных водах отбирали пробу объемом 1 л, фильтровали через мембрану с диаметром пор 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 (АСМ) на приборе Nanoscope IV (аналитики д-р Ф. Хеберлинк, Ш. Крафт). Состав осадка на фильтрах изучали методами сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной спектроскопии (СЭМ-ЭДС) на приборе FEI Quanta 650 FEG с системой микроанализа NORAN System7 и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (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 ИРБЭ 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 СИП с высокой точностью и нанометровым разрешением.
2. С использованием масс-спектрометрических и электронно-микроскопических методов изучены 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.

Теоретическая и практическая значимость. Работы выполнялись при финансовой поддержке бюджетной программы 006 «Прикладные научные исследования технологического характера» в 2014 г (Казахстан), гранта 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, установлением размеров, 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 их миграции при изменении геохимических условий среды. Полученные в рамках диссертационного исследования результаты имеют прикладное значение для комплексных исследований и оценки современного радиоэкологического 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 и защищаемые положения представлялись на международных и всероссийских 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 НОКР 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 ТПУ, Филиала ИРБЭ НЯЦ, 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, и в г. Москве. По теме диссертации опубликовано более 25 работ, в том числе 4 статьи в научных изданиях перечня ВАК, рекомендованных для публикации основных научных результатов, 2 из которых 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 установлению характеристик 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 обращения с радиоактивными отходами 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 приемов фракционирования форм нахождения. Результаты диссертации базируются 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, степень разработанности проблемы, определены цели и задачи работы, представлены

научная новизна и практическая значимость, обозначен личный вклад автора и апробация работы. **В первом разделе** представлен краткий обзор исследований форм нахождения радионуклидов в природных водах. **Второй раздел** содержит характеристику объекта исследования, информацию об использованных методах пробоотбора, пробоподготовки, фракционирования форм нахождения и аналитических работах. **В третьем разделе** рассматриваются результаты определения форм нахождения техногенных радионуклидов в воде в условиях модельных экспериментов. **Четвертый раздел** посвящен результатам исследований природных вод СИП методами поточного и каскадного фракционирования, характеристик коллоидных частиц, а также изучения изменения форм нахождения техногенных радионуклидов и ряда элементов по мере удаления от источника поступления на примере ручья Карабулак СИП. **В заключении** обобщены главные научные результаты исследования и сформулированы выводы по работе.

ОБОСНОВАНИЕ ВЫНОСИМЫХ НА ЗАЩИТУ ПОЛОЖЕНИЙ

Первое защищаемое положение. *Моделирование физико-химических параметров воды (уровень pH, минерализация, содержание макрокомпонентов и растворенного органического вещества) подтвердило способность форм нахождения 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.*

Данное защищаемое положение обосновано в 3 и 4 разделах диссертации.

Распределение форм нахождения радионуклидов в лабораторных условиях изучалось для серии модельных растворов, приготовленных из образцов грунта, различающихся по уровню и характеру радиоактивного загрязнения, отобранных на участках СИП (рис. 1).

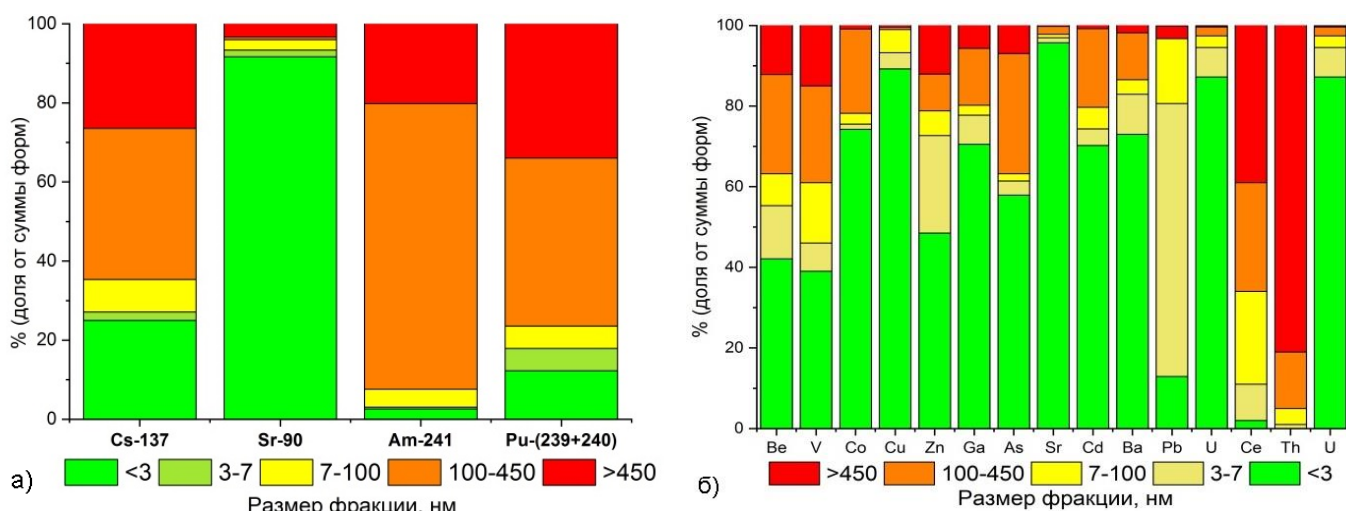


Рисунок 1 – Распределение радионуклидов (а) и элементов (б) в модельных растворах по фракциям (усредненное)

Уровень pH полученных модельных растворов изменялся от 6,20 до 8,40. Минерализация варьировалась от 320 до 720 мг/л, содержание РОВ – от 3 до 40 мг/л. По своему химическому составу полученные модельные растворы близки к воде

ручьев и водотоков, встречающихся на СИП (Казакова и др., 2004; Поляков, 2005; Лукашенко, 2016 и др.). Содержание ^{137}Cs в модельных растворах изменялось от 3 до 100 Бк/л, ^{90}Sr – от 200 до 1200 Бк/л, $^{239+240}\text{Pu}$ – от 5 до 40 Бк/л, ^{241}Am – от 0,7 до 22 Бк/л. Установлено, что более 90% ^{90}Sr (рис. 1а) находилось во фракции <3 нм, аналогичная зависимость установлена и для стабильного изотопа Sr. Для ^{137}Cs и $^{239+240}\text{Pu}$ наблюдалось распределение по всему каскаду фильтров и нахождение во взвешенной, коллоидной и растворенной формах. Большая часть ^{241}Am задерживалась фильтрами крупнее 100 нм. Для 12 изученных элементов (рис. 1б) установлено их преобладание во фракции <3 нм (от 40 до 95 %), которая представляет собой сумму ионных форм и комплексов металлов с органическим веществом, условно называемую растворенной формой. Фракция 100-450 нм составляла порядка 10-20 % от концентрации этих элементов в растворах. Для Pb установлено преобладание коллоидной фракции 3-7 нм, для Se – суммы коллоидных фракций 3-450 нм, для Th – взвешенной формы (>450 нм). Проанализировано влияние солевого состава, степени минерализации и содержания органических веществ в модельных растворах на распределение форм нахождения радионуклидов (табл. 1). Выявлен рост доли взвешенной фракции трансурановых радионуклидов в модельных растворах в изученном диапазоне с увеличением pH.

Таблица 1 – Влияние компонентов состава модельных растворов на формы нахождения техногенных радионуклидов

Радионуклид		¹³⁷ Cs		⁹⁰ Sr		²³⁹⁺²⁴⁰ Pu		²⁴¹ Am		
Факторы/Формы нахождения		B, %	K, %	B, %	K, %	B, %	K, %	B, %	K, %	
Контроль		15	26	2	1	66	31	43	39	
pH		5,5	17	41	9	1	5	56	18	60
		6,5	12	7	8	1	27	51	20	80
		7,5	12	16	1	4	67	26	34	66
		8,5	1	14	4	5	85	14	71	29
Минерализация и солевой состав, г/л	NaCl	0,1	50	9	11	2	22	60	14	33
		1	59	5	12	3	25	68	12	40
		10	67	1	4	1	35	29	25	23
	Na ₂ CO ₃	0,1	15	21	69	14	91	7	93	7
		1	10	3	72	19	95	5	96	4
		10	12	1	95	1	95	5	98	2
	CaCl ₂	0,1	24	42	6	6	80	18	71	21
		1	21	53	10	7	83	15	32	44
		10	31	4	3	15	92	6	4	50
	MgSO ₄	0,1	24	20	0	18	34	47	44	49
		1	16	10	6	37	42	41	21	68
		10	1	11	10	19	82	5	48	33
Содержание РОВ, мг/л		10	2	48	2	8	59	32	44	51
		25	3	75	2	7	38	55	37	63
		40	9	88	0	7	24	74	45	55

Примечание: В – доля взвешенной формы (фракция > 450 нм), К – доля коллоидной формы (фракция 3-450 нм)

Добавление Na₂CO₃ и, в меньшей степени, MgSO₄ в модельные растворы существенно увеличивало долю ^{90}Sr , перешедшего во фракцию крупнее 450 нм.

Общей тенденцией было увеличение доли взвешенных форм рассматриваемых радионуклидов с ростом минерализации модельных растворов. С повышением

концентрации РОВ в модельных растворах существенно возросла доля коллоидной формы нахождения ^{137}Cs и $^{239+240}\text{Pu}$ до 88% и 74 % соответственно.

Экспериментально установлено, что спектр выведения редкоземельных элементов при каскадном фильтровании природных вод был индивидуальным для каждого элемента, а при добавлении в воду гуминовых веществ (ГВ) практически полностью совпадал с кривой выведения ГВ с высокой степенью корреляции ($R^2 = 0.97-0.99$). В природных водах СИП с более высоким содержанием РОВ аналогично отмечалось преобладание коллоидных фракций радионуклидов и ряда элементов.

Изучение форм нахождения радионуклидов в условиях контролируемых экспериментов с растворами, по матрице приближенных к природным водам, позволяет получить аналитически надежные данные ввиду более высоких уровней активности изучаемых радионуклидов и оценивать перераспределение их форм нахождения при изменениях состава воды. Такой подход дает возможность моделировать химический состав растворов для создания барьеров, препятствующих распространению техногенной радиоактивности за пределы участков загрязнения.

Второе защищаемое положение. *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, Si, 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).*

Обоснование второго защищаемого положения приводится в разделе 4 диссертации.

Изученные водоисточники СИП существенно различались между собой по степени минерализации и химическому составу воды. Воды штолен №504 и №511 относятся к слабокислым, штольни №503 и воронки В-1 – к нейтральным, остальных водных объектов – к слабощелочным. По классификации А.М. Овчинникова (1948) воды штольни №176 относятся к пресным водам, а штольни №504 – к солоноватым. По С.Л. Шварцеву (1996) воды в водоеме В-1 слабосоленые, в озере Телкем-2 – умеренно солоноватые, в Атомном озере и озере Телкем-1 – слабосоленые. Изученные поверхностные водоемы находятся в зоне влияния континентального засоления с отношением $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ в диапазоне от 0,5 до 1,4. Состав вод в водоемах изменяется с пропорциональным увеличением концентраций SO_4^{2-} и Cl^- -ионов: от гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатных магниевых для воронки В-1 до сульфатно-хлоридных магниевых для озер Телкем-1, Телкем-2 и Атомного озера (тип воды указан по мере убывания доли главных ионов >20 %-экв).

Вода в ручье Карабулак слабощелочная пресная гидрокарбонатно-сульфатная натриево-кальциевая с отношением $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-=21$. Состав подземных вод штолен формируется под влиянием процессов выщелачивания минералов водовмещающих пород и окисления сульфидных минералов, их состав преимущественно сульфатный кальциевый и сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый. В водах штольневых

водотоков площадки «Дегелен» наблюдалось превышение нормативных показателей по спектру рассматриваемых радионуклидов (Санитарные правила..., 2015). Выявлено, что ^{137}Cs в воде штольневых водотоках площадки «Дегелен» и ручья Карабулак СИП (табл. 2) находился преимущественно во фракции <3 нм. Доля фракции (>450 нм) ^{137}Cs колебалась от 0,4 до 7,7 %. Такой разброс доли этой фракции может объясняться не только количеством взвешенного вещества, но и его гранулометрическим составом, интенсивностью водообмена и другими факторами.

Таблица 2 – Распределение техногенных радионуклидов по фракциям при каскадной ультрафильтрации, Бк/л

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	0,50±0,05	<2	180±20		
	$^{239+240}\text{Pu}$	0,11±0,02	$(7,3\pm1,4)\cdot 10^{-2}$	$(2,7\pm0,9)\cdot 10^{-2}$		
шт. № 177	^{137}Cs	0,70±0,07	0,60±0,06	0,10±0,01	0,20±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		
	$^{239+240}\text{Pu}$	$(3,0\pm1,3)\cdot 10^{-2}$	$(2\pm0,6)\cdot 10^{-2}$	$(2,7\pm0,9)\cdot 10^{-2}$		
шт. №511	^{137}Cs	0,45±0,10	<0,01	13±3		
	^{90}Sr	0,45±0,10	<0,01	130±20		
	$^{239+240}\text{Pu}$	$<6,5\cdot 10^{-3}$	$(2,2\pm0,7)\cdot 10^{-2}$	$<4,2\cdot 10^{-3}$		
Ручей Карабулак	^{137}Cs	1,4±0,2	<0,04	48±5		
	^{90}Sr	<0,03	<0,4	1,2±0,2		
	$^{239+240}\text{Pu}$	0,31±0,05	$(2,0\pm0,5)\cdot 10^{-2}$	$(1,2\pm0,3)\cdot 10^{-3}$		
«Атомное» озеро	^{137}Cs	<0,02	<0,02	<0,02		
	^{90}Sr	<0,04	<0,04	0,59±0,09		
	$^{239+240}\text{Pu}$	$(1,4\pm0,2)\cdot 10^{-2}$	$(4\pm1)\cdot 10^{-3}$	$(5,4\pm2,0)\cdot 10^{-3}$		
Озеро «Телкем-1»	^{137}Cs	<0,02	<0,02	<0,02		
	^{90}Sr	<1	<1	<1		
	$^{239+240}\text{Pu}$	$(1,0\pm0,2)\cdot 10^{-2}$	$<8\cdot 10^{-3}$	$<6\cdot 10^{-3}$		
Озеро «Телкем-2»	^{137}Cs	$(1,5\pm0,2)\cdot 10^{-2}$	$(5\pm1)\cdot 10^{-3}$	<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

Примечание – шт. – штольня, для ручья Карабулак приведены усредненные данные по точкам в пределах площадки «Дегелен»

Совершенно иная картина соотношения форм нахождения ^{137}Cs наблюдалась для водоемов. В воде воронки В-1 площадки «Опытное поле» данный радионуклид выводился при фильтрации на каждой ступени с преобладанием во фракции крупнее 450 нм (31 %) и менее 3 нм (25 % от суммы форм). Кривая выведения РОВ и ^{137}Cs имела аналогичный характер (рис. 2). В водоеме Телкем-2 ^{137}Cs фиксировался только во фракциях 10000-450 нм (порядка 75%) и 100-450 нм (25%).

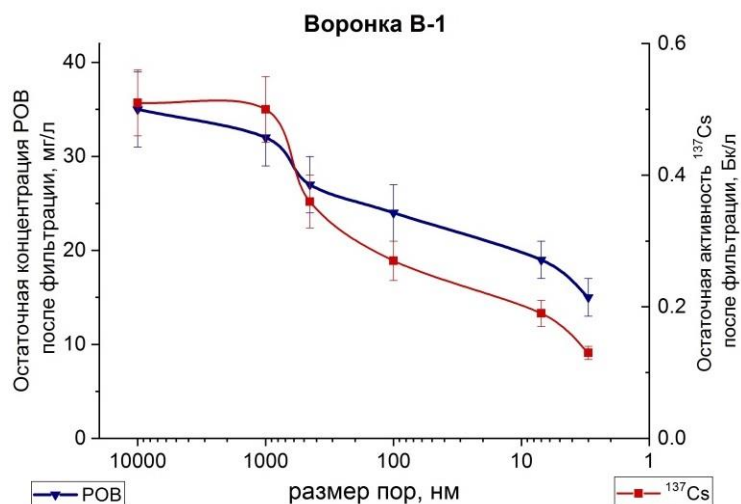


Рисунок 2 – Распределение остаточной концентрации РОВ и активности ¹³⁷Cs в воде воронки В-1 площадки «Опытное поле» при каскадном фильтровании

воде водоема В-1 повышенной концентрации РОВ по сравнению с другими водными объектами СИП. Преобладающими формами нахождения ²³⁹⁺²⁴⁰Pu были взвешенные фракции (порядка 40-90 % от суммы форм нахождения), а также коллоиды в диапазоне от 3 до 450 нм (до >80 %). Четкого различия в соотношении форм нахождения данного радионуклида в воде водоемов и водотоков (ручьев) не прослеживалось.

Радионуклид ²⁴¹Am количественно фиксировался только во взвешенном веществе (1000-10000 нм либо >5000 нм) воды штольни №503, озера Телкем-2, воронки В-1, а также ручья Карабулак в пределах площадки «Дегелен» в диапазоне активностей ($n \cdot 10^{-1}$ – $n \cdot 10^{-3}$) Бк/л.

При анализе распределения форм нахождения элементов в природных водах СИП методом каскадной фильтрации установлены закономерности, позволившие объединить изученные элементы условно в три группы:

1) Концентрация элементов не менялась либо незначительно уменьшалась при прохождении через каскад фильтров: Li, Cr, Sr, Mo, Cd и U. Основной формой миграции этих элементов являются растворенные соединения в виде ионов и простых комплексов либо мелкие коллоиды, проходящие через мембрану 3 нм. В воде штольни №177 к данной группе также относился Mn.

2) Концентрация элементов постепенно снижалась при прохождении через каскад фильтров. В данную группу отнесен Be (на каскаде удерживалось 20-41 % от суммарного содержания), Co (25-52 %), Ni (40-55 %), Ga (10-28%), La (до 86%), Eu (38-60%). Элементы этой группы связаны с присутствующими в воде коллоидами и РОВ и выводятся при фильтрации с указанными компонентами природных вод. При этом в воде водоемов, а также в воде штольни №177 такие элементы, как Cs и Ba, обычно мигрирующие во фракции <3 нм, достоверно удерживались на каскаде фильтров в пределах 2-20 % от общего содержания.

3) Содержание элементов резко уменьшалось либо не фиксировалось выше пределов обнаружения после определенной стадии фильтрации. Такое явление наблюдалось в большинстве водных объектов для V (после фильтров 450 нм и 100 нм), Mn (450 нм), As (7 нм), Pb (3 нм).

Объемная активность суммы форм нахождения ⁹⁰Sr в воде изученных штольневых водотоков изменялась от 140 до 700 Бк/л, что также выше уровня, установленного нормативами для питьевых вод (4,9 Бк/л). Форма нахождения ⁹⁰Sr во фракции менее 3 нм составляла более 95 % от суммарного содержания. С взвешенным веществом мигрирует до 2% ⁹⁰Sr. В воде воронки В-1 было отмечено распределение ⁹⁰Sr между растворенной и коллоидной (3-7 нм) фракциями. Такая особенность может быть связана с наличием в

Для расширения понимания миграции элементов в изученных объектах с учетом более полного охвата размерного диапазона коллоидов проводили исследования методом поточного фракционирования, являющимся расширенной разновидностью гель-фильтрации. Метод поточного фракционирования при сопряжении хроматографической установки с любым элементным анализатором, позволяет получить большой объем геохимической информации о связи элементов с той или иной фракцией во всем диапазоне, характерном для коллоидов.

Установлено, что такие элементы, как Co, Cu, Ni, Mo, группа тяжелых редкоземельных элементов, W и U преимущественно связаны с коллоидами гуминовых соединений (1-2 нм), тогда как Fe, Zn, Ga, Y и легкие редкоземельные элементы преобладают во фракции 100-450 нм. Средняя группа редкоземельных элементов, Pb и Th распределялись в разных соотношениях между двумя типами рассматриваемых коллоидов. Кривые выведения элементов по размерам частиц не всегда совпадали для разных водных объектов, что может определяться влиянием их химического состава, органической составляющей, концентрации коллоидов и других факторов. Нами сделана попытка сопоставить экспериментальные данные, полученные двумя методами фракционирования для изученных элементов. Совмещенные результаты на примере U и Eu показаны на рисунке 3.

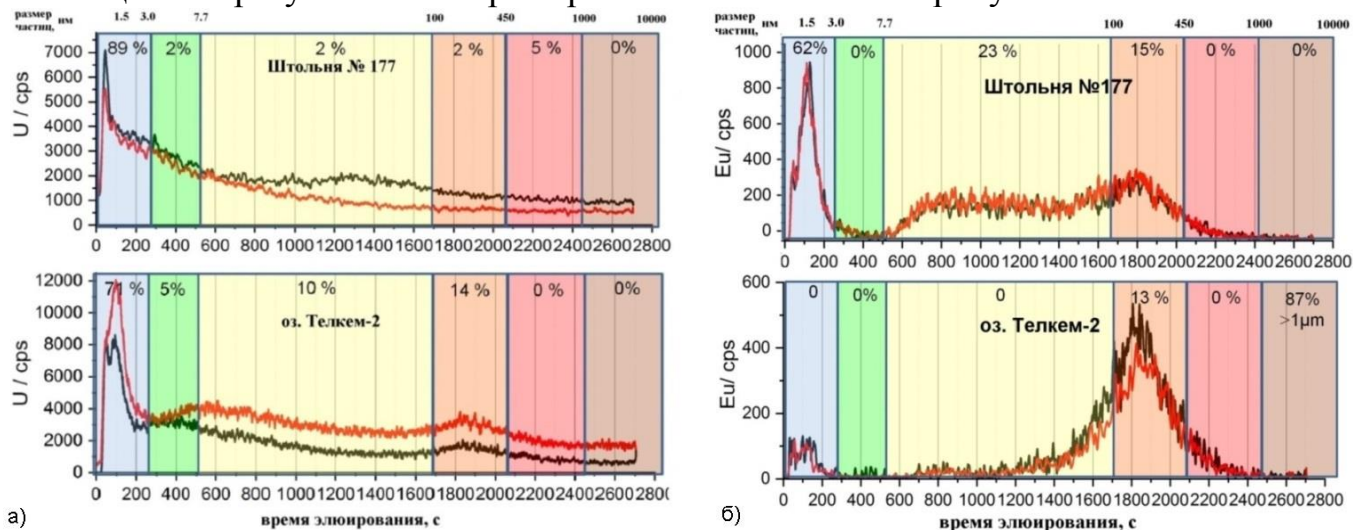


Рисунок 3 – Кривые распределения U и Eu по размерам частиц в водоеме Телкем-2 и в воде водотока штольни №177, полученные методами каскадного и поточного фракционирования. а) – урана, б) – европия. Здесь и далее доля форм нахождения, полученная методом каскадной фильтрации, выражена в %, каждая фракция выделена цветом.

Уран (рис. 3а) фиксировался во всем размерном диапазоне коллоидов при поточном фракционировании природных вод. Основной пик выведения урана приходился на размеры 1-1,5 нм. Формы пиков и, как следствие, доля U, связанного с теми или иными фракциями, изменялись в зависимости от объектов. Распределение Eu (рис. 3б) по размерам фракций для изученных водоисточников было специфично, а кривые выведения при поточном фракционировании и доли форм нахождения, полученные при каскадной фильтрации, были согласованы.

Для других элементов (Fe, Cu, Ni, La, Eu), которые достоверно детектировались с помощью ОЭС-ИСП и МС-ИСП с учетом рассчитанного материального баланса при каскадной фильтрации, подобные «портреты» элементов сопоставимы с результатами поточного фракционирования. Несмотря на то, что количественно доли форм нахождения рассматриваемых элементов при поточном

фракционировании не рассчитывались, анализ их кривых выведения позволяет полагать, что результаты определения форм нахождения, полученных двумя этими методами, сопоставимы друг с другом и имеют общие тенденции.

Аналогичным образом характеристики коллоидной фракции природных вод сравнивались с распределением форм $^{239+240}\text{Pu}$ по размерам частиц (рис. 4).

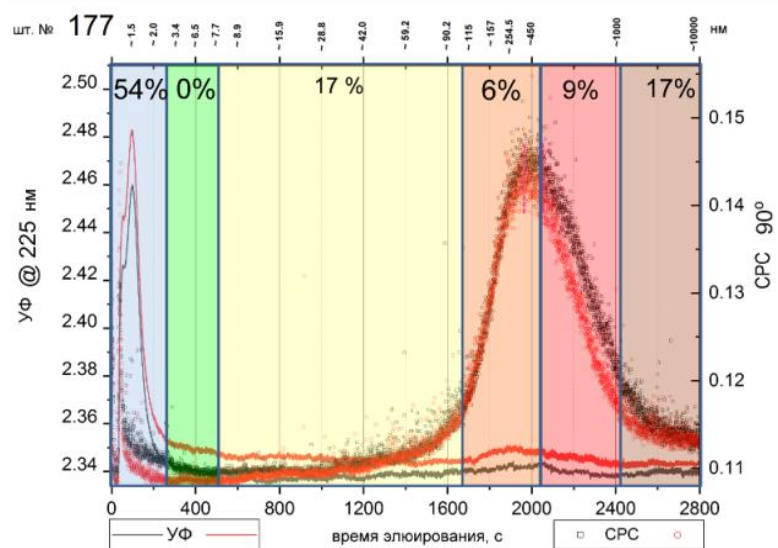


Рисунок 4 — Сравнение распределения форм нахождения $^{239+240}\text{Pu}$, полученного методом каскадной фильтрации с кривыми распределения размеров коллоидов и УФ-спектром (штольня № 177 площадки «Дегелен»)

На примере штольни №177 установлено, что для фракции < 3 нм, содержащей порядка 54 % от суммарной объемной активности $^{239+240}\text{Pu}$, вероятной преобладающей формой его нахождения будет РОВ природных вод. Так, например, отсутствие четкого пика выведения Fe в поточном фракционировании согласуется с минимальной долей $^{239+240}\text{Pu}$ среди изученных водных объектов, связанного с частицами в диапазоне 100-450 нм (характерный размер коллоидов гидроксидов Fe). При анализе полученных данных сделан вывод о том, что использованные методы

фракционирования форм нахождения элементов в воде дополняют друг друга и позволяют оценивать распределение их миграционных форм более точно.

Обращает на себя внимание еще один пример сходства распределения форм нахождения радиоактивного и стабильного стронция на примере водоема В-1 (рис. 5, табл. 2). Так, установлено, что стабильные изотопы данного элемента образуют коллоидную фазу в воде изучаемого объекта, что согласуется с данными по распре-

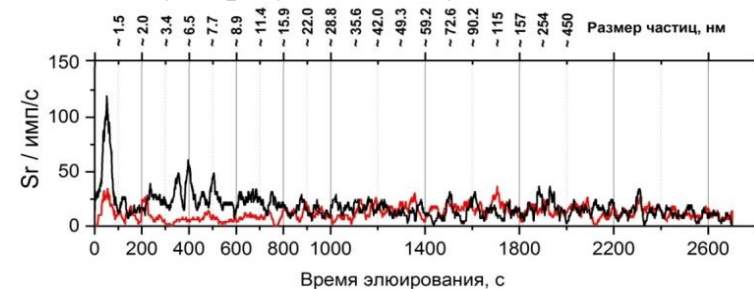


Рисунок 5 – Распределения Sr в воде воронки В-1 в зависимости от размера частиц

делению 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.

Несмотря на преимущества метода поточного фракционирования или же гель-фильтрации, для установления прямых геохимических связей с частицами коллоидного размера, основной массив данных был получен с помощью метода каскадной фильтрации. Данные каскадной фильтрации легли в основу выводов исследования, а результаты поточного фракционирования интерпретировались как дополняющие и уточняющие.

Третье защищаемое положение. 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.

Обоснование данного положения приводится в 4-м разделе диссертации.

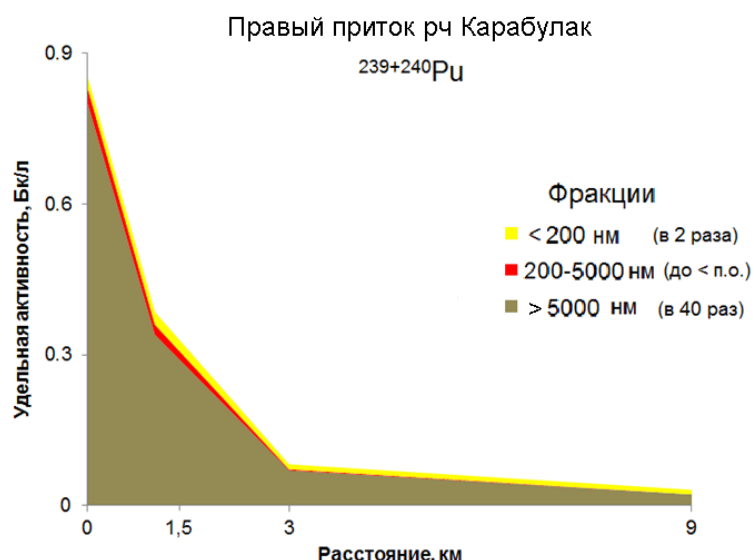


Рисунок 6 – Распределение $^{239+240}\text{Pu}$ по руслу правого притока ручья Карабулак горного массива Дегелен

Для установления «дальности переноса» радиоактивных веществ на примере $^{239+240}\text{Pu}$ проведено сопоставление изменения не только процентных долей изучаемых фракций, но и его объемной активности (рис. 6). Установлено, что активность $^{239+240}\text{Pu}$ в воде с расстоянием сокращается в 40 раз для самой крупной фракции, а для фракции 200-5000 нм – не регистрируется на месте слияния притоков. Однако для самой мелкой фракции снижение активности

$^{239+240}\text{Pu}$ в воде отмечается всего в два раза, что подтверждает способность таких частиц к переносу вещества на дальние расстояния.

Средний размер частиц по данным спектроскопии динамически рассеянного света (ДРС) был в пределах 280-370 нм (табл. 3). Концентрация коллоидов также была в пределах значений, характерных для природных поверхностных вод (Environmental colloids..., 2007).

Таблица 3 – Основные характеристики коллоидов водных объектов СИП

Объект	ζ-потенциал, мВ	Средний размер, нм	Концентрация, мг/л
Шт. № 503	-20,7±2,1	330±20	48±5
Шт. №177	-36,2±2,8	280±15	14±4
Оз. Телкем-2	-17,6±3,2	370±20	84±10
Воронка В-1	-30,0±3,5	310±15	117±12

По градации Hunter (1981) коллоиды штольни № 177 площадки «Дегелен», а также воронки В-1 площадки «Опытное поле» были стабильными (ζ-потенциал ≥ ±30 мВ). Исследования кинетики изменения ζ-потенциала природных вод СИП показали устойчивость коллоидных систем в течение 120 дней, кроме штольни № 503 (снижение порядка 10 %), что позволяет судить об относительной стабильности коллоидов в изученных объектах. Однако при разбавлении растворов наблюдалась очень быстрая агрегация (коагуляция) коллоидов, поэтому для всех экспериментов, требующих разбавление, каждый раз проводили новую подготовку раствора.

В группе редкоземельных элементов доля связанных с органическими коллоидами (1-2 нм) элементов возрастала с атомной массой для всех изученных водных объектов СИП. Для детального изучения данной особенности выбрали реперный показатель – отношение интенсивности сигнала элемента по данным МС-ИСП в диапазоне 100-450 нм к диапазону 1-2 нм, т.е. отношение площадей пиков выведения элементов (табл. 4).

Таблица 4 – Отношение интенсивности МС-ИСП–сигнала коллоидных фракций (100-450 нм/1-2 нм) для редкоземельных элементов

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	10,2	15,0	15,5	17,4
Lu/La	56,4	35,0	17,8	8,1

Примечание: прочерк означает отсутствие аналитического сигнала элементов

Из полученных результатов видно, что с ростом атомной массы элемента увеличивается его степень связанности с органическим веществом. При этом степень сродства 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).

Метод поточного фракционирования природных вод на примере изучаемой радиационно-загрязненной территории позволил получить информативный геохимический материал, который можно использовать при исследовании миграции радиоактивных и, в частности, редкоземельных элементов с коллоидными образованиями.

Исследован состав коллоидных и взвешенных частиц на мембранах методом СЭМ-ЭДС с дополнительной идентификацией с помощью РФЭС, также проанализированы данные ОЭС-ИСП и МС-ИСП по содержанию элементов в кислотных выщелатах осадков на фильтрационных мембранах. Установлено преобладание в осадке органической матрицы и в меньшей степени – алюмосиликатов. Из неорганических компонентов во взвешенных частицах всех исследуемых водных объектов наиболее часто встречались включения алюмосиликатного состава и соединения железа. Частицы такого состава довольно часто регистрируются при исследованиях состава коллоидов и взвешенных частиц (Александрова, 2016; Мальковский и др., 2009; Kretzchmar, Schäfer, 2005; Radioactive Particles..., 2011; Vilks et al., 1991 и др.). В водоемах, которые

характеризовались повышенной минерализацией, встречались частицы, содержащие CaSO_4 , NaCl , BaSO_4 , примеси тяжелых металлов – Ni, Co, Cu. Различная природа частиц крупных коллоидов (неорганические и органоминеральные) подтверждается при их исследовании методом АСМ по фазовому контрасту. Предположительно органоминеральные коллоиды покрыты органической оболочкой или «чехлом». Такая структура увеличивает избирательную сорбционную способность минеральных коллоидов к элементам, обладающим химическим сродством к органической матрице (Environmental colloids..., 2007; Kretzschmar, Schaefer, 2005; Мальковский, Пэк, 2009; Мальковский и др., 2009; 2014 и др.).

При оценке влияния параметров химического состава изученных природных вод СИП установлена тенденция роста доли ассоциированного с коллоидами $^{239+240}\text{Pu}$ с увеличением pH и степени минерализации и достаточно четкая обратная зависимость от доли гидрокарбонат-ионов в воде.

Установлено, что концентрация коллоидов (оценочная по данным спектроскопии лазерного пробоя) влияет на распределение форм нахождения радионуклидов и участие в механизме «коллоидного переноса» радионуклидов в большей степени, чем ζ -потенциал. Так, для $^{239+240}\text{Pu}$ установлена тенденция увеличения доли радионуклида, который переносится с фракцией 3-1000 нм в водоемах, отличавшихся более высокими концентрациями коллоидов. Вышеуказанная фракция являлась одной из определяющих для ^{90}Sr в воде водоема В-1, где также фиксировались высокие значения содержания коллоидов и РОВ.

Методом СЭМ-ЭДС не удалось зафиксировать частицы, содержащие техногенные трансурановые элементы. Тем не менее, с помощью метода цифровой радиографии обнаружено присутствие радиоактивных частиц, природа которых данным методом не идентифицируется. Однако при кислотном растворении фрагментов фильтров, исследованных методами электронной микроскопии и цифровой радиографии, в растворе детектировались U, Th, ^{239}Pu и ^{237}Np с применением масс-спектрометрии, а также ^{137}Cs и ^{241}Am – гамма-спектрометрии. Полученные результаты свидетельствуют о существенной роли коллоидных образований в переносе техногенной радиоактивности.

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 отличие 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 приходились 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, Eu и др. в той или иной степени связаны с коллоидами. Их распределение при фракционировании может быть информативным 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 говорить 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, и 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.

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. Также выражается 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 признателен коллективу Астанинского филиала РГП ИЯФ 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 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. Выражается благодарность коллективу Института обращения с радиоактивными отходами Технологического института Карлсруэ, Германия и профессору Т. Шеферу (Университет Йены) за помощь в исследованиях характеристик коллоидных частиц в рамках стипендии «Михаил Ломоносов». Автор признателен сотрудникам НЯЦ 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 ИРБЭ 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. Стрильчуку, М.Р. Актаеву, И.О. Зверевой. Также выражается признательность аналитикам, без компетентного труда которых не состоялась бы эта работа. Особая благодарность выражается 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.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК и международные реферативные базы данных и системы цитирования

1. Торопов, А.С. Формы нахождения цезия-137 в природных водах Семипалатинского испытательного полигона в модельных и натурных экспериментах / А.С. Торопов // Вестн. Забайк. гос. ун-та. 2017. – № 12. С. 59-68.
2. 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.
3. Торопов, А.С. Изучение форм нахождения стронция-90 в природных водах на примере Семипалатинского испытательного полигона / А.С. Торопов // Вестн. Кузбасского гос. технического ун-та. 2018. – № 2. – С. 12-20.
4. 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.

Публикации в других изданиях, включая сборники и материалы конференций

1. Торопов, А.С. Формы существования цезия-137 в природных водах бывшего Семипалатинского испытательного полигона / А.С. Торопов, С.Н. Лукашенко // Мат. VIII Росс. конф. "Радиохимия-2015". – 2015. - г. Железногорск. – С. 388.
2. Toropov, A.S. Colloid transport of plutonium in water bodies in the Semipalatinsk Test Site / A.S. Toropov // Proceedings... "Problems of Geology and Mineral Resources Development." – Tomsk. – 2016. – P. 1187-1189.
3. Toropov, A. Speciation of transuranic radionuclides in water bodies of Semipalatinsk test site (laboratory and full-scale experiments) / A. Toropov, L. Rikhvanov // 16 Int. conf. on Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere. Migration-2017. Barcelona. – 2017. – P. 103-104.
4. Торопов, А.С. Определение форм нахождения изотопов плутония в природных водах (модельный эксперимент) / А.С. Торопов, Л.П. Рихванов // Материалы 17 межд. молодежн. научн. конф. – 2017. – Санкт-Петербург. – С. 138-139.
5. Торопов, А.С. Миграция радионуклидов в природных водах бывшего Семипалатинского испытательного полигона в различных формах нахождения / А.С. Торопов // Химия и химическая технология в XXI веке : Материалы XVIII Межд. ... им.проф. Л.П. Кулёва. – Томск. – 2017. – С. 423-424.
6. Торопов, А.С. Изучение роли коллоидов в транспорте радиоактивного цезия на примере СИП / А.С. Торопов // Материалы 9 научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы». – 2018. – М.:Перо. – С. 801.
7. Торопов, А.С. Формы нахождения элементов в модельных растворах – аналогах природных вод / А.С. Торопов // Проблемы геологии и освоения недр : труды XXII Межд... – В 2-х т., Т. 1. – Томск: Изд-во ТПУ, 2018. – С. 594-596.
8. Торопов, А.С. Методы фракционирования форм нахождения радиоактивных элементов в природных водах / А.С. Торопов // Сборник материалов научного семинара ... «Михаил Ломоносов». – 2018. – М.:Флинт. – 52-60.