

УДК 546.79+551.49
© 2005

МИГРАЦИЯ УРАНА И ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ РАЙОНА РАЗМЕЩЕНИЯ ОТКРЫТОГО ХРАНИЛИЩА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОЗ. КАРАЧАЙ

*И.А. Иванов, Г.А. Постовалова, Е.Г. Дрожко
Россия, г. Озерск, ФГУП “ПО “Маяк”*

Представлены результаты комплексных гидрогеохимических исследований поведения урана и ТУЭ в районе хранилища жидких САО оз. Карачай. Впервые дана детальная характеристика озеру Карачай как источнику загрязнения подземных вод долгоживущими альфа-излучающими нуклидами – актинидами. Приводятся данные о масштабе распространения, структуре распределения и формах нахождения урана и ТУЭ в подземных водах. Выполнено обоснование урана как геохимического индикатора и долговременного актинидного, и комплексного радионуклидного загрязнения подземных вод в районе оз. Карачай. Полученные данные в целом представляют физическую модель миграции актинидов в подземных водах.

С 1951 г. и по настоящее время оз. Карачай (водоем 9, В-9) является поверхностным хранилищем жидких радиоактивных отходов (ЖРО) ПО “Маяк”. На протяжении всего периода эксплуатации оз. Карачай служило и продолжает оставаться источником радионуклидного загрязнения подземных вод, которое происходит путем инфильтрации радиоактивных растворов через проницаемое ложе водоема. За время эксплуатации В-9 в подземные воды поступило, по различным оценкам, около 4–5 млн. м³ природно-техногенных растворов.

До настоящего времени контроль радионуклидного загрязнения подземных вод в районе оз. Карачай ведется по изотопам, имеющим наиболее значительные концентрации в водах водоема – стронцию-90, цезию-137, кобальту-60, тритию. Долгоживущие альфа-излучающие нуклиды (уран и трансураниевые элементы), объемная активность которых в воде В-9 на несколько порядков ниже, чем бета- и гамма-излучающих нуклидов, ранее не рассматривались как значимый источник негативного воздействия на подземную гидросферу. Однако, в силу необходимости долгосрочного прогнозирования качества подземных вод в последнее время вопросам миграции урана и

ТУЭ в подземных водах стало уделяться очень серьезное внимание, что нашло отражение в научных программах, выполняемых с начала 1990-х гг. по решению Межведомственного координационного научно-технического совета по проблеме оз. Карачай, возглавляемого акад. Н.П. Лаверовым.

Основные направления исследований следующие:

- определение уровня активности и структуры распределения актинидов в оз. Карачай – источнике комплексного загрязнения подземных вод на протяжении всего периода его эксплуатации в качестве хранилища ЖРО,
- определение масштаба распространения и форм нахождения урана и ТУЭ в подземных водах.

Лабораторные исследования водных проб и образцов горных пород проводились в Центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) ПО “Маяк”, лаборатории радиохимии Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН, лаборатории изотопных методов анализа Всероссийского института минерального сырья (ВИМС) МПР РФ.

Изучение природных факторов, определяющих масштаб и структуру загрязнения подзем-

ных вод в районе оз. Карачай, проведено на основе анализа и обобщения результатов комплекса полевых геолого-геофизических, гидрогеологических и гидрогеохимических исследований, выполненных в 1960–2000 гг. специалистами ведущих научных и научно-производственных организаций России (ГПП “Гидроспецгеология”, ИГЕМ и ИГФ РАН, ВНИПИпромтехнологии и ВНИПИЭТ Минатома РФ, Институт биофизики МЗ РФ и др.).

Результаты проведенных исследований подробно изложены в [1].

ОЗЕРО КАРАЧАЙ – ИСТОЧНИК ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД УРАНОМ И ТУЭ

Геологическое строение и гидрогеологические условия района оз. Карачай изучены сравнительно хорошо и подробно описаны в ряде статей [1–4]. Показано, что водораздельное положение оз. Карачай и наличие приповерхностного водоносного горизонта, приуроченного к имеющей сложное геолого-тектоническое строение коре выветривания вулканогенной толщи, предопределяют как сам факт поступления техногенных радиоактивных растворов в подземные воды, так и последующую миграцию радионуклидного загрязнения в подземной гидросфере.

Химический и радионуклидный состав воды за время эксплуатации водоема (с 1951 г.) претерпевал значительные изменения в зависимости от применяемой технологии и объемов производства (состава и количества сбросов). Выделяются два основных периода сбросов в оз. Карачай:

1951–1970 гг. – использование ацетатной осадительной технологии; максимальное количество сбросов и суммарной активности сбросных растворов (90–140 тыс. м³ и 21–34 млн. Ки в год, в основном короткоживущих радионуклидов); сбросы содержали большое количество солей (до 500 г/л нитрата натрия, до 300 г/л нитрата алюминия, до 60 г/л ацетатов, повышенные содержания железа, хрома, никеля);

с 1971 г. – переход на экстракционную технологию; сокращение объема и общей активности сбросных вод (до 15–20 тыс. м³ и порядка 1 млн. Ки в год к настоящему време-

ни); значительное (в разы) уменьшение минерализации растворов, появление органических веществ (ТБФ, ГХБД, синтин, амины, спирты); общая активность сбросных растворов на 60–80 % обусловлена стронцием-90 и цезием-137.

На основе ретроспективных и современных данных можно выделить следующие особенности химического и радионуклидного состава воды в водоеме 9:

- воды В-9 являются нитратно-натриевыми высокоминерализованными щелочными растворами среднего уровня активности (до 0,05 Ки/л), отмечаются повышенные концентрации кальция, магния, сульфат- и хлорид-ионов;

- вода В-9 с начала его эксплуатации в качестве хранилища ЖРО всегда характеризовалась повышенной плотностью (до 1,08 г/см³ в начальный период, в последние 20–25 лет – 1,006–1,02 г/см³);

- радионуклидный состав воды В-9 всегда был очень сложный, но в течение почти всего периода эксплуатации основной вклад в ее активность вносили цезий-137, стронций-90 и рутений-106; в настоящее время последний не играет значимой роли в общем радионуклидном балансе;

- объемная активность (ОА) суммы альфа-излучающих нуклидов в воде водоема была всегда примерно на четыре порядка ниже удельной бета-активности;

- за время эксплуатации В-9 концентрация урана в воде водоема изменялась в диапазоне от 7 до 215 мг/л, объемная альфа-активность – от $2,7 \cdot 10^3$ до $6,3 \cdot 10^5$ Бк/л; корреляция между ними отсутствует; об изотопном составе ТУЭ имеются только отрывочные данные;

- концентрация урана в воде В-9 на протяжении последних тридцати лет оставалась относительно стабильной – изменения происходили в пределах одного порядка, имея слабовыраженную направленность в сторону уменьшения;

- максимальные концентрации урана приурочены к периоду эксплуатации водоема, когда вода в нем обладала повышенной минерализацией/плотностью (до середины 70-х гг.).

Фактором, стабилизирующим концентрацию радионуклидов в воде водоема 9, является процесс их равновесного распределения между донными отложениями и водой (твердой и жидкой фазами). За годы эксплуатации

в водоеме образовались природно-техногенные илы (более 200 тыс. м³), представленные сложной смесью глин, илов, гумусовых кислот, техногенных материалов (органических веществ, смол, легкоподвижных окислов железа, алюминия, хрома).

В марте 2002 г. было выполнено комплексное обследование незакрытой части оз. Карачай, в результате которого получены данные, характеризующие уровень и структуру современного актинидного загрязнения воды и донных отложений водоема (табл. 1) [1, 5].

Приведенные в таблице значения показывают:

- альфа-активность воды В-9 обусловлена, в основном, америцием-241 и кюрием-244;
- альфа-активность донных отложений В-9 обусловлена, в основном, америцием-241, кюрием-244 и плутонием-239,240;
- объемная/удельная альфа-активность урана как в воде, так и в донных отложениях на 3–5 математических порядков ниже, чем ТУЭ;
- более 99 % альфа-излучающих радионуклидов депонировано в грунтах дна; уран распре-

делен практически поровну между водой и донными отложениями (соответственно, 7 т и 9 т).

Таким образом, изучение распределения актинидов в различных средах водоема В-9 показало, что 1) оз. Карачай (его жидкая и твердая фазы) содержит уран и ТУЭ в уникально больших для природно-техногенных объектов концентрациях, 2) донные отложения В-9 создают мощный сорбционный барьер на пути миграции ТУЭ в подземные воды.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА И ТУЭ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ РАЙОНА ОЗ. КАРАЧАЙ

Регулярные наблюдения за миграцией урана в подземных водах района оз. Карачай проводятся с 1984 г. по существующей сети наблюдательных скважин. Изучение миграции трансурановых элементов в подземных водах района междуречья Теча–Мишеляк началось менее 10 лет назад. В 2001–2003 гг. впервые были выполнены детальные (более 130 шт.) комплексные гидрогеорадиохимические исследования

Таблица 1

Распределение урана и ТУЭ в оз. Карачай

Среда водоема, показатель и единица измерения		Радионуклид				
		²³⁵⁺²³⁸ U	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Am+ ²³⁸ Pu	²⁴⁴ Cm	²³⁷ Np+ ²³⁴ U
Вода	максимальная объемная активность, Бк/л (мг/л)	500 (17)	3·10 ⁴	4·10 ⁵	2·10 ⁵	1·10 ⁴
	общий запас, Бк (Ки) / т	2·10 ¹¹ (6) / 6,8	2,6·10 ¹⁴ (7·10 ³)			
Донные отложения	максимальная удельная активность, Бк/кг сух.веса (мг/кг сух.веса)	6,3·10 ⁵ (21400)	1,2·10 ⁹	1,2·10 ¹⁰	2,3·10 ⁹	2·10 ⁷
	общий запас, Бк (Ки) / т	2,6·10 ¹¹ (8) / 9	3·10 ¹⁶ (8·10 ⁵)			
Общий запас в водоеме, Бк (Ки) / т		4,6·10 ¹¹ (14) / 16	3·10 ¹⁶ (8·10 ⁵)			

(в том числе и ТУЭ) в районе оз. Карачай. Анализы проб подземных вод выполнялись в Центральной заводской лаборатории ПО “Маяк” (определение объемной активности урана), лаборатории радиохимии ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН (определение объемной активности и форм нахождения изотопов плутония, нептуния, америция, юрия), лаборатории радиоизотопных методов МГУ (определение изотопного состава урана).

Фоновые концентрации урана и ТУЭ в подземных водах

Фоновые концентрации урана и ТУЭ в подземных водах района определялись на участках, удаленных от всех известных техногенных объектов, способных повлиять на геохимическое состояние водоносного горизонта.

Геохимический фон урана в подземных водах района составляет 0,49 мкг/л. Минимально аномальное содержание урана – 1,3 мкг/л, или в пересчете на природный уран 0,03 Бк/л, что на два порядка меньше предельно безопасного уровня – “уровня вмешательства (УВ)” по Нормам радиационной безопасности НРБ-99 (3 Бк/л). Фоновые концентрации ТУЭ находятся на уровне значительно, более чем три математических порядка, ниже установленных норм для питьевых вод.

Изотопный состав техногенного урана

Наличие критериев загрязнения природных вод по каждому изотопу урана в отдельности, содержащихся в нормативных документах (НРБ-99, ОСПОРБ-99), обусловило постановку изотопных исследований. В 2001 г. впервые был определен изотопный состав техногенного урана в наиболее загрязненных подземных водах района оз. Карачай [1, 4].

Объемная активность изотопов урана почти во всех представленных пробах превысила значения УВ (2,9–3,1 Бк/л): для ^{234}U – в 6,7–450 раз, ^{238}U – в 5,8–300 раз, для ^{235}U этот параметр составляет 0,2–25. Изотопный состав техногенного урана существенным образом отличается от природного следующими особенностями:

– относительно широким диапазоном вариаций количественного (массового) соотно-

шения изотопов (от 0,0048 до 0,0116 % – для ^{234}U , от 0,56 до 3,92 % – для ^{235}U , от 96,08 до 99,44 % – для ^{238}U);

– повышенным содержанием ^{234}U , а в ряде случаев, и ^{235}U (вклад ^{234}U и ^{235}U в общее весовое содержание техногенного урана выше, чем природного, в среднем в 1,3 и в 1,65 раз, соответственно);

– изменчивым (неравновесным) отношением объемных активностей $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (меняется в пределах 1,09–2,22).

Разнообразие изотопного состава техногенного урана в пределах ореола загрязненных подземных вод обусловлено, по-видимому, изменчивостью во времени радионуклидного состава жидких отходов, поступающих в водоем 9 и далее в водоносный горизонт, а также известными процессами фракционирования изотопов, протекающими в природной среде.

Изменчивость изотопного состава техногенного урана в загрязненных подземных водах приводит к значительным вариациям отношения “весовое содержание — удельная активность”, поэтому при проведении радиационного мониторинга подземных вод необходимо знать минимальную массовую концентрацию урана, при которой возможно превышение значений УВ. Расчеты консервативного варианта (техногенный уран с максимальным содержанием ^{234}U и минимальным – ^{238}U) показали, что уже при концентрации урана 75 мкг/л суммарная активность изотопов урана в техногенно-загрязненных подземных водах может достигать значений УВ (3 Бк/л).

Структура и масштаб загрязнения подземных вод ураном и ТУЭ

Прикладной характер задач гидрогеохимического мониторинга определяет выбор нижней границы актинидного загрязнения подземных вод, соответствующей уровню вмешательства (УВ) по действующим нормам радиационной безопасности (НРБ-99).

Данные по изотопному составу и уровням загрязнения подземных вод ураном и трансуранными элементами приведены в табл. 2. Для сравнения в табл. 2 приведены аналогичные данные по воде В-9.

Анализ представленных в табл. 2 данных позволяет выделить следующие особенности:

Таблица 2

Изотопный состав актинидов в воде оз. Карачай и загрязненных подземных водах (2001–2002 гг.)

Характеристика техногенно-загрязненных вод, показатель и единица измерения		Радионуклид				
		Изотопы U	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Am	²⁴⁴ Cm	²³⁷ Np
Значения УВ, Бк/л		2,9–3,1	0,56	0,69	1,2	1,3
Подземные воды	вклад в ОА (min), %	80,0	0,006	0,004	0,001	0,05
	вклад в ОА (max), %	99,5	0,2	1,5	0,05	20
	вклад в ОА (ср.), %	97	0,06	0,2	0,02	2,7
	ОА (max), Бк/л	2 300	2,1	6,4	14,0	18,2
Интенсивность загрязнения подземных вод $\frac{ОА_{max}}{УВ}$		766	3,7	9,3	11,7	14,0
Вода В-9	вклад в ОА (min), %	1	0,5	57*	25	0,2
	вклад в ОА (max), %	7	6	66*	37	1
	вклад в ОА (ср.), %	3,8	3,6	62,3*	29,8	0,5
	ОА (max), Бк/л	$1,2 \cdot 10^4$	$9,0 \cdot 10^4$	$8,5 \cdot 10^5$ ($9,6 \cdot 10^{5*}$)	$6,2 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^3$ ($9,3 \cdot 10^{3**}$)
Интенсивность загрязнения подземных вод $\frac{ОА_{max}}{УВ}$		$4,1 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^6$	$5,1 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^3$

 * – с учетом суммы изотопов ²⁴¹Am + ²³⁸Pu, ** – с учетом суммы изотопов ²³⁷Np + ²³⁴U.

сравнительно низкий уровень загрязнения подземных вод ТУЭ на фоне высокой удельной активности трансуранового загрязнения в источнике (воде В-9), превышающей значения УВ, в зависимости от радионуклида, в тысячи и миллионы раз;

существенные различия в изотопном составе (соотношении объемных активностей изотопов) ТУЭ, находящихся в воде водоема В-9 и в загрязненных подземных водах: основной вклад в альфа-активность воды оз. Карачай вносят ²⁴¹Am (более 60 %) и ²⁴⁴Cm (около 30 %), в подчиненном количестве присутствуют (в порядке уменьшения): ²³⁹⁺²⁴⁰Pu (3,6 %) > U (2,7 %) > ²³⁷Np (0,5 %). В подземных водах соотношение нуклидов меняется в сторону увеличения доли урана

(более 90 % общей активности), далее по убыванию следуют: ²³⁷Np (2,7 %) > ²⁴¹Am (0,2 %) > ²³⁹⁺²⁴⁰Pu (0,06 %) > ²⁴⁴Cm (0,02 %).

Таким образом, уран попадает в подземные воды практически в исходных (десятки мг/л) концентрациях, определяя (на 90 % и более) уровень их альфа-активности; трансурановые элементы, напротив, наблюдаются в подземных водах в концентрациях на несколько математических порядков ниже, чем в водоеме.

Техногенный уран формирует в подземных водах района водоема В-9 довольно сложный по форме (рис. 1) и весьма контрастный по концентрациям ореол, его максимальные содержания значительно (в десятки тысяч раз) превышают фоновый уровень и в 500–800 раз значение УВ.

Ореол загрязнения по урану (так же как и для ТУЭ) отрисован в плоскости максимальных концентраций.

В площадном строении ореола урана, с учетом выявленных ранее физико-химических особенностей загрязненных подземных вод района В-9 (особенно наличия области высокоминерализованных растворов повышенной плотности), можно условно выделить три зоны:

- высококонцентрированных растворов (с содержанием урана более 10 мг/л),
- распространения низкоактивных (по урану) жидких отходов в водоносном горизонте (с содержанием урана от 10УВ, т.е. 750 мкг/л, до 10 мг/л),
- загрязненных подземных вод (с содержанием урана от 1УВ до 10УВ, т.е. от 75 до 750 мкг/л).

Трансурановые элементы ($^{239,240}\text{Pu}$, ^{237}Np , ^{241}Am , ^{244}Cm) образуют вокруг оз. Карачай пространственно совмещенные (в том числе с ураном, нитрат-ионом и стронцием-90) ореолы (рис. 1).

В разрезе ореол загрязненных актинидами подземных вод представляет собой горизонтально залегающую линзу, ограниченную (в значении УВ): снизу – подошвой коры выветривания вулканитов, разделяющей проницаемые и практически водоупорные породы; сверху – зеркалом подземных вод. Ореол в разрезе имеет зональное строение, с наиболее концентрированным нижним слоем и постепенным разубоживанием к верхнему. Мощность ореола соответствует мощности водоносного горизонта и составляет от 40–60 до 100 и более метров.

Основные закономерности формирования ореолов урана и ТУЭ в подземных водах аналогичны ранее установленным для других радионуклидов и химических загрязнителей:

- миграция актинидов в подземных водах определяется рядом геолого-гидрогеологических факторов (особенностями структуры потока подземных вод, строением поверхности условного водоупора, повышенной плотностью загрязненных подземных вод, анизотропией фильтрационных свойств пород водоносного горизонта, сорбционными свойствами вмещающих пород, разбавлением потока загрязненных подземных вод пресными водами);

- слабовытянутая в субмеридиональном

направлении форма ореолов обусловлена региональным направлением геологических структур;

- максимальные содержания урана, как и нерадиоактивных загрязнителей, наблюдаются не в воде водоема, а в подземных водах так называемой области “неразбавленных растворов” и соответствуют ретроспективным концентрациям урана в оз. Карачай;

– продвижение северного фронта ореолов в направлении долины р. Теча и Теченского каскада водоемов в условиях отсутствия каких-либо барьеров (геохимических, гидродинамических, структурно-геологических и др.) продолжается, что в экологическом аспекте, учитывая разгрузку подземных вод в промводоемы, не вызывает особого беспокойства;

– перемещение южных границ наибольших ореолов по достижению долины р. Мишеляк резко замедлилось и продолжается только за счет процессов конвекции и гравитации (например, для урана – до 15–20 м в год; отмечается только внутреннее перераспределение концентраций урана за счет продолжающегося расширения области концентрированных растворов, определяемой по скорости накопления урана в воде скважин, расположенных вблизи границы данной области: от 0,4 мг/л·год до 1,8 мг/л·год), что обусловлено следующими факторами:

- наличием Мишелякской зоны разломов, дренирующей и разворачивающей поток загрязненных подземных вод;

– строением подошвы водоносного горизонта (наличие контрастных углублений на поверхности относительного водоупора – своеобразных “ловушек” для вод повышенной плотности);

- наличием подземного потока, направленного навстречу распространяющемуся на юг загрязнению и создающего своеобразный гидродинамический барьер.

Совокупное влияние данных факторов можно проиллюстрировать временным графиком изменения концентрации урана от оз. Карачай в южном направлении (рис. 2); хорошо видно, что при приближении к р. Мишеляк концентрация урана в подземных водах резко – на 2–3 порядка – убывает на расстоянии менее 100 м.

Основные параметры ореолов урана и ТУЭ приведены в табл. 3; здесь же для сравнения даны параметры изученных ранее ореолов

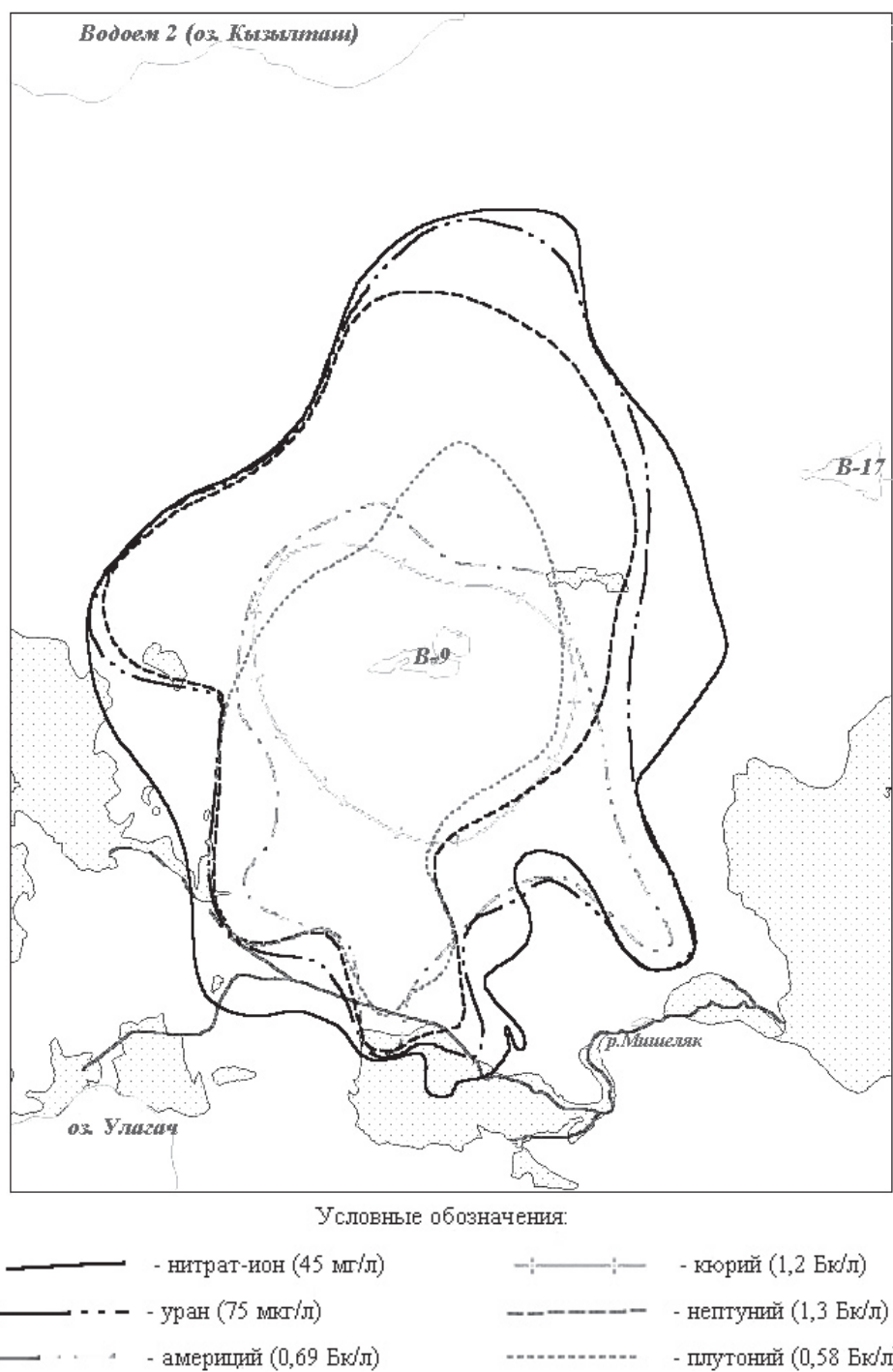


Рис. 1. Схема распространения урана, ТУЭ и нитрат-иона в подземных водах района оз. Карачай

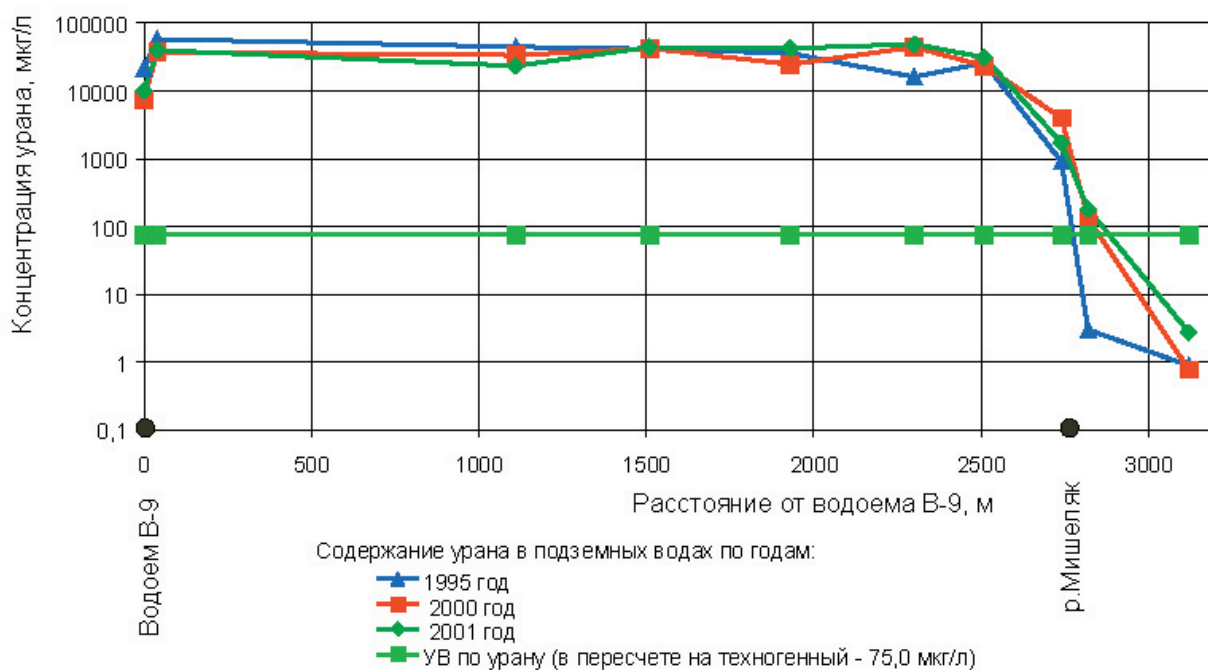


Рис. 2. Содержание урана в подземных водах южной части ореола

Таблица 3

Размеры ореолов распространения в подземных водах актинидов, нитрат-иона, стронция-90 и цезия-137 (2001 г.)

Радионуклид	В границах значения 1УВ *					В границах значения 10УВ				
	Площадь, км ²	Расстояние от центра В-9 по направлениям, км				Площадь, км ²	Расстояние от центра В-9 по направлениям, км			
		С	Ю	З	В		С	Ю	З	В
U	17,3	3,2	3,1	2,5	1,5	13,9	2,3	3,0	2,4	1,4
²³⁷ Np	13,4	2,8	3,0	2,5	1,3	2,6	0,8	2,6	0,6	0,4
²⁴¹ Am	7,8	1,3	3,0	1,4	1,2	ореол отсутствует				
^{239,240} Pu	7,2	1,7	2,7	1,4	1,0	ореол отсутствует				
²⁴⁴ Cm	4,1	0,7	1,5	1,2	1,2	0,5	0,3	0,3	0,5	0,4
(Нитрат-ион)	20,6	3,5	3,35	2,6	2,3	–	–	–	–	–
⁹⁰ Sr	16,5	3,3	3,0	2,2	2,0	13,7	3,1	2,8	2,0	1,7
¹³⁷ Cs	8,8	1,7	2,6**	1,6	1,3	6,0	1,6	1,7**	1,4	1,0

* – по урану – 75 мкг/л, для NO₃⁻ – в границах значений ПДК; ** – в юго-западном направлении.

нитрат-иона, стронция-90 и цезия-137 (значение 10УВ является нижней границей для низкоактивных отходов).

Из представленных данных видно, что уран образует в подземных водах ореол, превосходящий по площади ореолы не только всех трансурановых элементов (в целом, все актиниды можно расположить в следующий ряд по убыванию площади их ореолов: $U > {}^{237}\text{Np} > {}^{241}\text{Am} > {}^{239+240}\text{Pu} > {}^{244}\text{Cm}$), но и вообще всех техногенных радионуклидов, поступающих из оз. Карачай.

Уровень загрязнения части подземных вод ураном, нептунием-237 и кюрием-244 соответствует низкоактивным жидким отходам. Площади этих зон составляют 10–20 % от общей площади ореолов каждого элемента.

Формы нахождения урана и трансурановых элементов в подземных водах

Обнаружение значительного по масштабу распространения актинидного загрязнения подземных вод в районе оз. Карачай и необходимость прогнозирования продолжающихся процессов миграции урана и ТУЭ в водоносном горизонте обусловили постановку исследований по определению форм нахождения долгоживущих альфа-излучателей в миграционных процессах [6]. Исследование форм нахождения урана и ТУЭ в реальных подземных водах района оз. Карачай включало следующие направления:

- изучение фазового распределения радионуклидов путем ультрафильтрации подземных вод через мембранные фильтры,
- изучение геохимических форм подвижности с использованием методов электрофореза и сорбции на ионообменных смолах,
- оценка влияния растворенного органического вещества на распределение форм нахождения ТУЭ.

Проведенными исследованиями по ультрафильтрации проб загрязненных подземных вод установлено: 1) U и ${}^{237}\text{Np}$ находятся преимущественно в виде растворенных соединений (соответственно, 95 % и 90 %); 2) ${}^{239+240}\text{Pu}$ находится на 65 % в форме коллоидов, на 35 % – в растворенном виде; 3) ${}^{241}\text{Am}$ находится прибли-

зительно в равной степени как в растворенном виде, так и в форме коллоидов, 4) все актиниды слабо связаны с обнаруженными взвесями (первые %), наличие которых в водоносном горизонте маловероятно и связано, по-видимому, с их образованием при нарушении естественного залегания пород в процессе бурения и при последующих прокачках скважин.

Изучение геохимических форм подвижности радионуклидов показало, что в истинно растворимом состоянии актиниды присутствуют, в основном, в анионной форме. Полученные опытные данные хорошо согласуются с теоретическими предположениями, результатами геохимических расчетов и натурными наблюдениями. Так, учитывая химический состав подземных вод (слабощелочные, pH 7,5–8,3, и открытые в отношении атмосферного углекислого газа), можно с достаточной долей уверенности сказать, что, например, уран мигрирует в подземных водах преимущественно в виде анионных трикарбонат-уранила $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, дикарбонат-уранила $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, гидроксокарбонатного комплекса $[(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3]^-$, а также нейтрального гидроксокомплекса $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Нептуний в виде нептуоил-иона NpO_2^+ в существующих в водоносном горизонте физико-химических условиях теоретически может существовать в виде гидроксо-/сульфатных/нитратных анионных комплексов. Окончательно вопрос об истинных формах миграции урана и нептуния в изучаемых подземных водах должен быть решен в дальнейшем при постановке детальных радиохимических исследований. Растворенные формы плутония и америция в подземных водах могут быть представлены, исходя из термодинамических предпосылок, карбонатами $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, $\text{Pu}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ и $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$.

Лабораторными экспериментами показано, что доля плутония в коллоидном состоянии существенно возрастает в подземных водах, в которых отмечаются повышенные концентрации растворенного органического вещества.

Изучение коллоидной фракции (размер частиц от 450 нм до 3 кД) загрязненных подземных вод, отобранных в южной фронтальной части ореола, показало, что основная часть коллоидов, с которыми в различной степени связаны все актиниды, имеет неорганическую (минеральную) природу; правда, пока не оп-

ределено, природного или техногенного происхождения. И только в отношении америция и, отчасти, нептуния природное органическое вещество играет относительно заметную роль: с фульвокислотами связано от трети до четверти данных радионуклидов.

Вопрос о формах нахождения кюрия в подземных водах района оз. Карачай пока остается открытым.

Таким образом, исследования форм нахождения урана и ТУЭ в загрязненных подземных водах района оз. Карачай показали, что все исследуемые актиниды находятся в подземных водах преимущественно в высоко подвижных миграционных формах, нейтральных к вмещающей среде: уран и нептуний – в виде растворенных анионных комплексов, плутоний и америций – в виде неорганических, в основном, и органических коллоидов.

Корреляционные связи между концентрациями урана, ТУЭ и нитрат-иона

Для выбора наиболее представительного индикатора радиоактивного загрязнения подземных вод актинидами рассмотрены зависимости концентраций отдельных элементов – урана, плутония, нептуния и америция в подземных водах от соответствующих концентраций самого миграционно способного техногенного компонента – нитрат-иона. Исходные данные представляют собой максимальные значения концентраций загрязняющих веществ, приуроченные к нижним интервалам водоносного горизонта, в одних и тех же скважинах, расположенных по всей площади ореола загрязнения подземных вод от оз. Карачай.

В соответствии с предложенной Б.Г. Самсоновым и Л.М. Самсоновой классификацией (1987) [7], связь актинидов с нитрат-ионом определяется как “связь между парой устойчивых в растворе стабильных индикаторов, мигрирующих в анионной форме или в форме нейтральных комплексов” исходя из: 1) для рассматриваемых актинидов период полураспада составляет сотни-тысячи-миллионы лет и может не учитываться, 2) проявление влияния процессов сорбции вероятно только в период становления ореола загрязнения, который, по данным многолетних наблюдений, составляет

годы или первые десятки лет (Основная часть взятых для расчета экспериментальных данных относится к центральной части ореола загрязнения, сформированной в течение 40–50 лет. В нашем случае сорбционные факторы могут оказывать свое влияние только для граничных точек ореола.).

Исходя из вышесказанного, искомые зависимости между индикаторами должны иметь линейную зависимость вида $C_a = aC_{NO_3} + b$, где под C_a и C_{NO_3} понимаются соответствующие объемные активности/концентрации актинидов и нитрат-иона, отнесенные к исходной концентрации загрязняющих веществ (под исходной концентрацией понимается максимальная концентрация этих веществ в области неразбавленных растворов, сформировавшейся в водоносном горизонте под ложем оз. Карачай – табл. 4). Использование коэффициента b в линейном уравнении позволяет оценить погрешность и отклонение от пропорциональности полученной оценки (по отношению к максимальной концентрации).

Уравнения линейной зависимости определялись методом наименьших квадратов с помощью программы Statgraphics Plus 5.1. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Обобщая результаты корреляционного анализа, можно сделать следующие выводы:

1) Между концентрациями нитрат-иона и актинидов в подземных водах существует корреляционная связь. Высокий коэффициент корреляции для урана, плутония и нептуния 0,79–0,98 подтверждает правомерность использования линейной зависимости и позволяет сделать вывод, что изменение содержания этих радионуклидов в подземных водах при удалении от источника загрязнения определяется, преимущественно, фильтрационной дисперсией, а само их распространение обусловлено, главным образом, несорбируемыми формами. Особенно это характерно для урана, который распространяется почти идентично нитрат-иону ($r = 0,98$, $a = 0,99$, $b = -0,01$). Некоторое отклонение от линейности для плутония и нептуния ($r = 0,79$ и $0,88$, $a = 0,74$ и $0,75$, $b = 0,05$ и $0,22$) характеризует, видимо, влияние граничных участков ореола загрязнения и может говорить о том, что в процессе миграции данных радионуклидов имеют определенное значение некоторые

Таблица 4

Принятые для расчета максимальные концентрации (объемные активности) компонентов-загрязнителей подземных вод (C_0)

Нитрат-ион, мг/л	U, мг/л	Pu-239, 240, Бк/л	Am-241, Бк/л	Np-237, Бк/л
52900	62	2,05	6,4	18,2

Таблица 5

Уравнения линейной зависимости и коэффициенты корреляции между концентрациями нитрат-иона, урана и ТУЭ

Индикатор	Вид зависимости между объемной активностью/концентрацией актинидов и нитрат-иона	Коэффициент корреляции r
U	$U = -0,011 + 0,99 \cdot NO_3$	0,99
Pu-239, 240	$Pu-239,240 = 0,08 + 0,74 \cdot NO_3$	0,79
Am-241	$Am-241 = 0,05 + 0,35 \cdot NO_3$	0,49
Np-237	$Np-237 = 0,22 + 0,75 \cdot NO_3$	0,88

факторы задержки (к примеру, сорбция на породах водоносного горизонта в пределах передовой каймы ореола загрязнения).

2) Зависимость между америцием и нитрат-ионом нельзя рассматривать как строго линейную ($r = 0,49$, $a = 0,35$, $b = 0,05$). Построенная для этого набора данных экспоненциальная зависимость типа $C_{Am} = \exp(a + b C_{NO_3})$ имеет более высокий коэффициент корреляции: $r = 0,58$. Это свидетельствует о влиянии дополнительных факторов рассеяния, кроме фильтрационной дисперсии.

Учитывая результаты корреляционного анализа, а также выявленные особенности геомиграционного поведения (высокие исходные концентрации, нахождение в подвижных слабосорбируемых геохимических формах, наибольший среди радиоактивных загрязнителей масштаб распространения), уран можно рассматривать в качестве геохимического индикатора загрязнения подземных вод района оз. Карачай как долгоживущими альфа-излучающими, так и всеми остальными техногенными радионуклидами.

ВЫВОДЫ

1. Природно-техногенные донные отложения оз. Карачай являются барьером, определяющим концентрацию актинидов, поступающих в водоносный горизонт. Уран попадает в подземные воды практически в исходных (десятих мг/л) концентрациях, трансураниевые элементы, напротив, хорошо задерживаются донными отложениями, имея максимальные концентрации в подземных водах на 2–5 математических порядков меньше исходных.

2. Уран и ТУЭ образуют в подземных водах пространственно совмещенные концентрически зональные ореолы, размеры и структура которых зависят как от исходных концентраций и миграционных форм актинидов, так и от особенностей геологического строения рассматриваемой территории и гидрогеолого-геохимических условий в водоносном горизонте. Наибольшую площадь (17,3 км²), околонулевою по величине “уровня вмешательства”, имеет ореол урана. Масштаб распространения других актинидов значительно меньше: ²³⁷Np

– 13,4 км², ²⁴¹Am – 7,8 км², ²³⁹⁺²⁴⁰Pu – 7,2 км², ²⁴⁴Cm – 4,1 км².

3. Распространение актинидного загрязнения в подземных водах продолжается, преимущественное направление – северное, что в экологическом аспекте, учитывая разгрузку подземных вод в промводоемы Теченского каскада, не представляет особого беспокойства; в южном направлении, по достижению долины р. Мишеляк, продвижение фронта загрязнения резко замедлилось благодаря влиянию геолого-гидрогеологических факторов.

4. Уран является геохимическим индикатором и долговременного актинидного, и комплексного радионуклидного загрязнения подземных вод в районе оз. Карачай.

5. Полученные данные в целом представляют физическую модель миграции актинидов в подземных водах. Она является основой для разработки долгосрочного прогноза с использованием геомиграционной модели и определения необходимости и содержания реабилитационных мероприятий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов И.А. Миграция урана и трансурановых элементов в подземных водах района размещения открытого хранилища жидких радиоактивных отходов оз. Карачай (ПО “Маяк”, Челябинская обл.)//

Дисс. ... канд. техн. наук. – Озерск, 2004. – 173 с.

2. Дрожко Е.Г., Иванов И.А., Алексахин А.И. и др. Современное состояние подземной гидросферы в районе ПО “Маяк” // Вопросы радиационной безопасности. – 1996. – № 1. – С. 11–19.

3. Дрожко Е.Г., Иванов И.А., Самсонова Л.М. и др. Гидрогеологические условия района Карачай и численное моделирование миграции загрязнений в подземных водах // Вопросы радиационной безопасности. – 1996. – № 4. – С. 5–14.

4. Иванов И.А., Постовалова Г.А. Миграция техногенного урана в подземных водах района озера Карачай // Вопросы радиационной безопасности. – 2003. – № 1. – С. 44–52.

5. Дрожко Е.Г., Стукалов П.М., Иванов И.А., Алексахин А.И. Результаты комплексного обследования водоема 9 в 2002 г. // Вопросы радиационной безопасности. – 2004. – № 1. – С. 33–43.

6. Новиков А.П. Мембранные и экстракционно-хроматографические методы выделения, разделения и концентрирования трансурановых элементов в радиохимическом анализе объектов окружающей среды // Дисс. ... д-р хим. наук. – М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2004. – 237 с.

7. Самсонов Б.Г., Самсонова Л.М. Миграция вещества и решение гидрогеологических задач. – М.: Недра, 1987. – 118 с.