

УДК 550.424:551.464(470.11)

## ЧЕТНЫЕ ИЗОТОПЫ УРАНА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ ГРУППЫ МАЛЫХ ОЗЕР СЕВЕРО-ЗАПАДА АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

Зыкова Е.Н., Зыков С.Б., Яковлев Е.Ю., Ларионов Н.С.

*Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики  
им. академика Н.П. Лаврова РАН, Архангельск, e-mail: elenazy@yandex.ru*

Целью исследования являлось изучение активности четных изотопов урана в поверхностных водах группы малых озер северо-запада Архангельской области. Задачами работы являлись: исследование пространственного распределения изотопов, выявление максимальных и минимальных значений активности радионуклидов, расчет соотношения активности изотопов и определение валовой концентрации урана в воде. Поскольку данные озера никогда не исследовались на содержание в них изотопов урана, впервые были получены уникальные данные о содержании  $^{234}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  в поверхностных водах Кудьмозера, оз. Каменное, оз. Белое и оз. Кородское. Прикладным аспектом исследования является оценка базовой экологической ситуации в районе прилежащем к потенциальному источнику техногенной опасности в виде Северодвинского промышленного района. Для выполнения исследований была использована радиохимическая методика выполнения объемной активности изотопов урана  $^{234}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  в пробах природных вод альфа-спектрометрическим методом с радиохимическим выделением, разработанная ВИМС им. Н.М. Федоровского. С помощью данной методики были определены активности изотопов урана в поверхностных водах озер. В результате данного исследования были выявлены различия в уровнях природной активности изотопов урана  $^{234}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ , оценен уровень наличия  $^{235}\text{U}$  и валовая концентрация изотопов урана в водах четырех малых озер. Для оз. Кудьмозеро на основе 17 точек отбора проб была построена карта распределения активности естественных изотопов урана и их концентрация. Были выявлены предполагаемые места разгрузки подземных вод. Определены максимальные и минимальные значения активности изотопов урана, характерные для каждого исследуемого озера. Дана оценка безопасности каждого озера по уровню альфа активности изотопов урана. В целом в ходе исследований получен интересный материал о содержании и активности изотопов урана в поверхностных водах.

**Ключевые слова:** изотопы урана, геоэкология, экологический мониторинг, изотопы в водах, радиохимические методы

## EVOLUTIONARY ISOTOPES OF URANIUM IN SURFACE WATERS OF THE GROUP OF SMALL LAKES OF THE NORTHWEST OF THE ARKHANGELSK REGION

Zykova E.N., Zikov S.B., Yakovlev E. Yu., Larionov N.S.

*Federal Centre for Integrated Arctic Research named after N.P. Laverov RAS,  
Archangelsk, e-mail: elenazy@yandex.ru*

The aim of the study was to study the activity of even uranium isotopes in surface waters of a group of small lakes in the northwest of the Arkhangelsk region. The objectives of the work were: the study of the spatial distribution of isotopes, the identification of maximum and minimum values of radionuclide activity, the calculation of the ratio of isotope activity and the determination of the total concentration of uranium in water. Since these lakes have never been investigated for the content of uranium isotopes in them, unique data on the content of  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  in the surface waters of lake Kudmozero, Kamennoye, Beloe and lake Korodskoe. An applied aspect of the study is the assessment of the basic ecological situation in the area of an industrial hazard adjacent to a potential source in the form of the Severodvinsk industrial region. To perform the studies, a radiochemical technique was used to perform the volumetric activity of uranium isotopes  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  in samples of natural waters by alpha spectrometric method with radiochemical isolation developed by VIMS them. N.M. Fedorovsky. Using this technique, the activity of uranium isotopes in surface waters of lakes was determined. As a result of this study, differences in the levels of natural activity of uranium isotopes  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  were detected, the level of  $^{235}\text{U}$  and the total concentration of uranium isotopes in the waters of four small lakes were estimated. For the lake Kudmozero based on 17 sampling points, a map was constructed for the distribution of activity of natural uranium isotopes and their concentration. The all eged places of ground water discharge were identified. The maximum and minimum values of uranium isotope activity characteristic for each investigated lake are determined. An estimation of the safety of each lake in terms of the level of alpha activity of uranium isotopes In general, an interesting material on the content and activity of uranium isotopes in surface waters has been obtained in the course of research.

**Keywords:** uranium isotopes, geo-ecology, ecological monitoring, isotopes in waters, radiochemical methods

### Материалы и методы исследования

Цели данной работы – изучить распределение, соотношение и концентрацию изотопов урана в поверхностных водах группы малых озер, находящихся на территории южнее Белого моря, сделать основу для дальнейшего мониторинга изменений

активности изотопов урана в водах, выявления природных аномалий и мест разгрузки подземных вод. Большинство исследователей уделяют внимание крупным озерам, оказывающим значительное влияние на окружающую среду. Большие озера, такие как Байкал, Ладожское, Иссык-Куль,

являются центрами больших экосистем, источником воды для огромной территории тщательно изучаются и контролируются по многим показателям. Однако небольшие озера не менее интересны с точки зрения гидрологии, радиологии и геоэкологии. Малые озера также активно участвуют в геологических процессах, формировании и пространственном распределении концентраций урана и его изотопного состава. Все эти факторы озера должны учитываться при прогнозе возможного изменения геологической среды, в том числе и под действием антропогенных факторов, тем более что данные озера находятся в непосредственной близости от центра атомного подводного судостроения в г. Северодвинске. Небольшие озера в меньшей степени изучены на предмет наличия четных изотопов урана и в особенности равновесия между  $^{234}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ . Поскольку изотопные исследования такого рода никогда не проводились на данных озерах, они и были выбраны в качестве объекта для изучения.

Географически группа малых озер расположена на северо-западе Архангельской области, в 11 километрах от Двинского залива Белого моря и входит в водосбор беломорского бассейна. Группа озер включает в себя 4 озера и по площади поверхности они убывают в следующем порядке: озеро Кудьмозеро, Кородское, Белое и Каменное. Наиболее крупным среди них является озе-

ро Кудьмозеро, которое имеет длину 4,5 км, а в ширину достигает 3,2 км, максимальная глубина до 6 м. Основанием озер служит север Русской плиты. Осадочный чехол в основном сформирован усть-пинезской свитой венда и имеет мощность от 20 до 100 м [1; 2]. Климат в районе озер умеренный морской, который формируется под воздействием воздушных масс Баренцева и Белого морей. За год выпадает 600–680 мм осадков. Для этой территории характерны высокая влажность воздуха и большое количество дней с осадками.

В течение двух лет, с 2016 по 2017 гг., в летний период было отобрано 34 пробы поверхностных природных вод с целью определения в них активности изотопов урана (рис. 1).

Первичная подготовка проб заключалась в отборе вод с поверхности озера, определении минерализации и консервации кислотами. В лабораторных условиях пробу объемом 10 л упаривали, вводили необходимое количество изотопной метки  $^{232}\text{U}$ . Окрашенные гуминовыми веществами воды озер осветляли  $\text{H}_2\text{O}_2$ , концентрацией 32%.

Радиохимическая обработка проб включала в себя стандартную аттестованную методику для определения объемной активности изотопов урана в водах, разработанную ВИМС им. Н.М. Федоровского, и предусматривала несколько этапов.

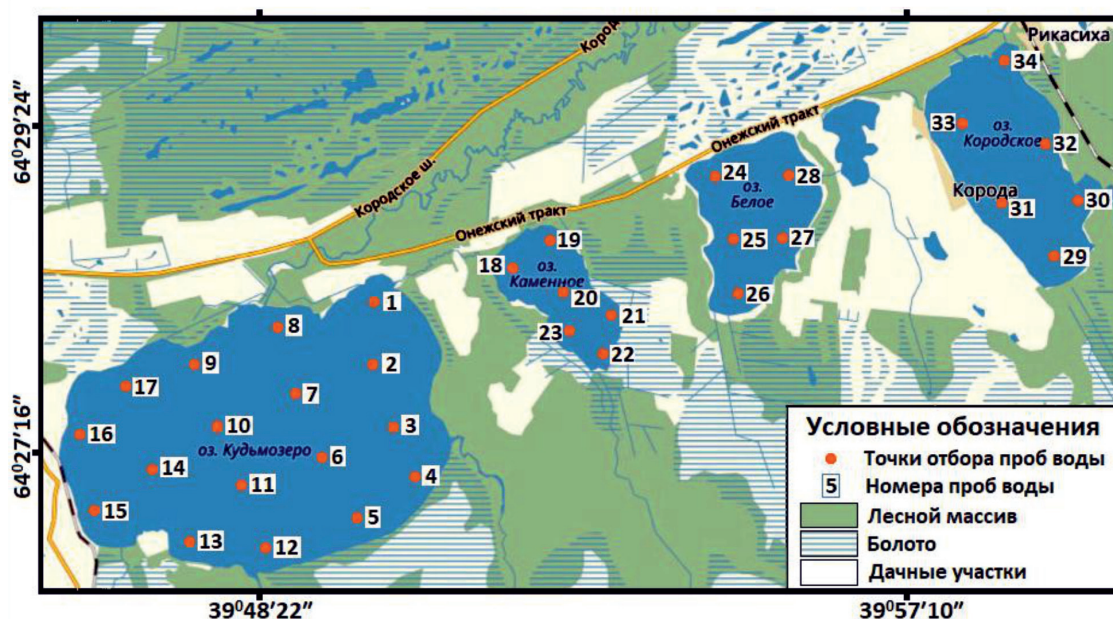


Рис. 1. Карта точек отбора проб воды с поверхности озер

Первично подготовленные пробы упаривались до 1 литра, и с помощью гидроксиды железа изотопы осаждались водным раствором аммиака, одновременно очищаясь от радионуклидов с близкими к урану энергиями распада [3].

Следующим этапом проводили экстракцию изотопов урана. Из полученного ранее азотнокислого раствора, свободного от изотопов  $^{210}\text{Po}$  и  $^{226}\text{Ra}$ , извлекали изотопы урана 30% раствором трибутилфосфата в толуоле, одновременно избавляясь от мешающего изотопа  $^{230}\text{Th}$  [3]. Следующей ступенью является реэкстракция урана, для чего органическую фазу промывают дистиллированной водой, в которую и переходят изотопы урана. Водный реэкстракт выпаривают досуха, прибавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты для удаления следов органических веществ и снова выпаривают досуха [3].

Заключительная часть радиохимической подготовки пробы включает в себя электролитическое осаждение изотопов урана на подложку из нержавеющей стали. Сухой остаток растворяют в 0,5 М  $\text{HNO}_3$ , добавляют поочередно трилон Б, насыщенный раствор щавелевокислого аммония и 25% раствор хлористого аммония, устанавливают  $\text{pH} = 9$  и переводят в электролитическую ячейку. Осаждение проводят 30 минут на диск при токе 2А [3]. В качестве положительного электрода применяется платина, отрицательным электродом служит диск из нержавеющей стали. По окончании электролиза диск извлекают, промывают дистиллированной водой и сушат. Счетный образец готов к измерению. Измерение активности проводили в течение 60000 секунд на спектрометрическом комплексе «Прогресс альфа». Результаты обрабатывались в программном обеспечении «Progress 3.20».

#### Результаты исследования и их обсуждение

В результате проведенных исследований озер и обработки данных проявились некоторые особенности распределения изотопов урана, отраженные на рис. 2. Активность изотопа  $^{234}\text{U}$  в целом, по четырём озерам, колеблется от 0,0014 Бк/л до 0,0036 Бк/л. Активность изотопа  $^{238}\text{U}$  изменяется в пределах от 0,0010 до 0,0023 Бк/л. Соотношение изотопов урана минимально в озере Белом и составляет 1,1 единиц, достигая максимальных значений в озере Каменном (более 3,3).

Активность изотопа  $^{235}\text{U}$  во всех пробах не превышает природного соотношения к четным изотопам урана, что указывает на отсутствие поступления его в воду из техногенных источников. Валовая концентрация изотопов урана изменяется в пределах от 0,84 до  $1,83 \cdot 10^{-7}$  г/л по данным масс-спектрометрических исследований.

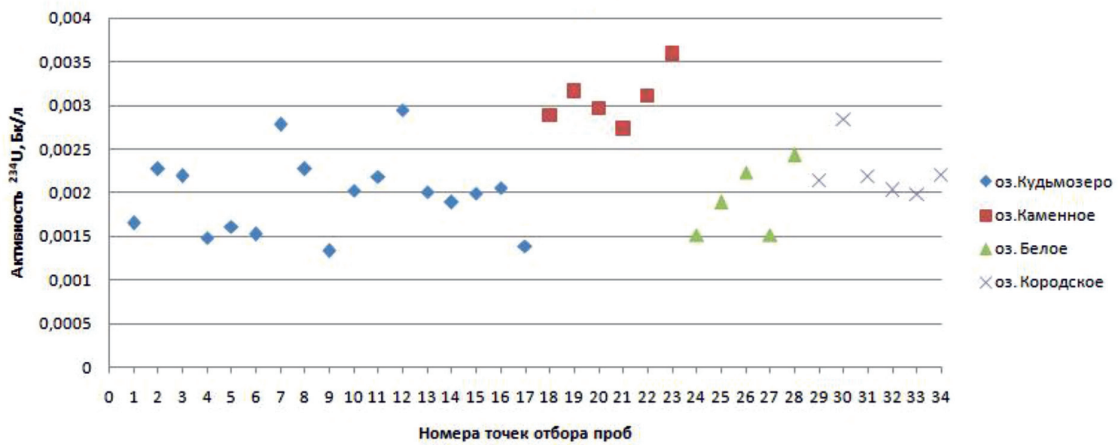
Наиболее интересно распределение активности четных изотопов урана непосредственно по озерам. Каждое из озер отличается друг от друга, хотя в целом не имеет аномальных, очень резких отличий. Особняком стоит оз. Каменное которое имеет достаточно низкие значения  $^{238}\text{U}$  (0,00104 Бк/л) и повышенные значения  $^{234}\text{U}$  (0,00359 Бк/л).

Соответственно, эти активности обуславливают особенно высокие показатели изотопного соотношения достигающего 2,5–3,3 единиц. Это указывает на то, что вода в этом озере формируется преимущественным образом за счет источников подземных вод с медленной инфильтрацией и поверхностных источников, имеющих большую площадь контакта воды с горной породой, что обогащает ее легким изотопом урана (эффект Чердынцева – Чалова). Два других озера, Белое и Кородское, в целом похожи по изотопному составу и концентрации урана. Однако следует отметить, что если активности  $^{238}\text{U}$  в обоих озерах схожие, то активность дочернего изотопа  $^{234}\text{U}$  в озере Кородское имеет повышенные значения, что свидетельствует о наличии источников подтока подземных вод.

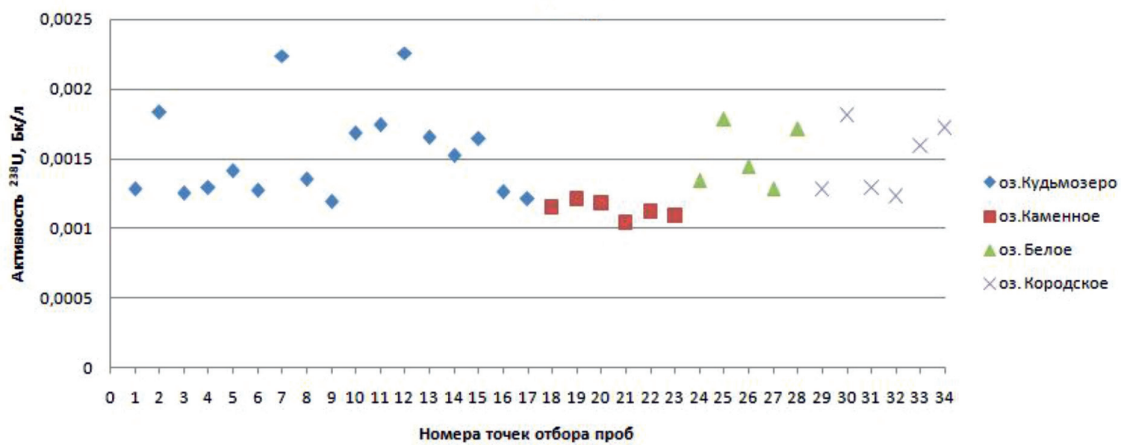
Наиболее детально подверглось изучению крупнейшее из группы малых озер – Кудьмозеро. Здесь было отобрано 17 проб поверхностных вод и построены карты пространственного распределения активности изотопов и валового содержания урана в воде.

Легкий изотоп  $^{234}\text{U}$  имеет максимальные значения активности от 0,00235 до 0,00245 Бк/л в западной и северо-восточной частях озера. Это, очевидно, связано с впадением в этих местах рек, имеющих повышенные значения этого изотопа (рис. 3, а).

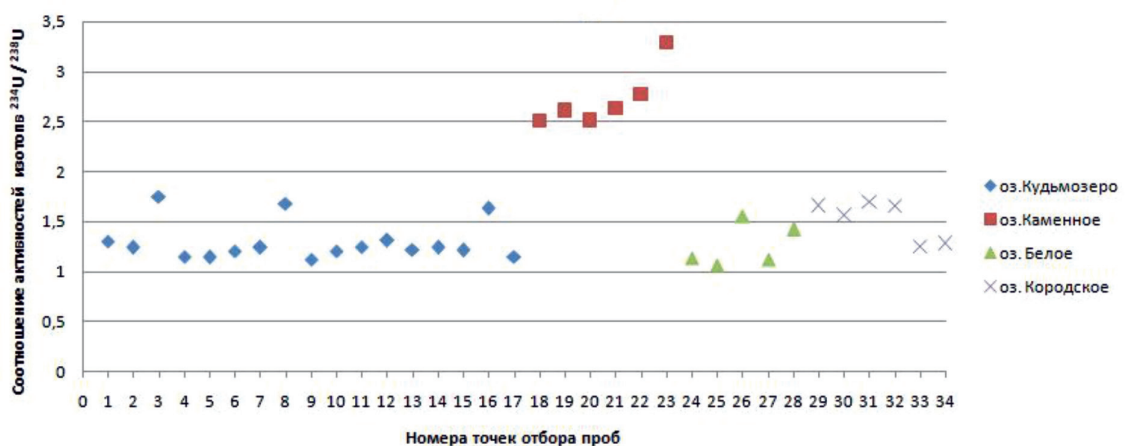
Что касается материнского изотопа  $^{238}\text{U}$ , то его активность, напротив, в данных районах минимальная (0,00120–0,00135 Бк/л). Максимальные значения в 0,00175 Бк/л  $^{238}\text{U}$  отмечаются в южной части озера, что связано с источниками разгрузки подземных вод на дне и параметрами активностей втекающих в этом месте речных вод (рис. 3, б).



а)



б)



в)

Рис. 2. а) активность изотопа  $^{234}\text{U}$ , Бк/л; б) активность изотопа  $^{238}\text{U}$ , Бк/л; в) соотношение активностей изотопов  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$





Районы озера с относительно высокими значениями соотношения объемных активностей  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (рис. 3, в) указывают на то, что формирование поверхностных вод здесь происходит под влиянием втекающих рек с замедленной циркуляцией, приводящей к захвату выведенного из кристаллических решеток и подготовленного для растворения урана (эффект Чердынцева – Чалова) [4]. Кроме того эти реки несут небольшой объем воды, но имеют большую контактную поверхность с вмещающими русло породами. Максимальные обнаруженные значения для этого показателя составляют 1,65–1,70 единиц, минимальные 1,10.

На карте распределения валовой концентрации урана (рис. 3, г) видно, что максимальные значения находятся на юге озера и достигают  $1,4 \cdot 10^{-7}$  г/л. Минимальные значения зафиксированы на северо-западе и на востоке озера, где они составляют  $1,00\text{--}1,05 \cdot 10^{-7}$  г/л. Эти минимальные показатели обусловлены несколькими факторами: 1 – втекающей в него рекой с более высокой скоростью течения, когда вода не успевает обогатиться легким изотопом (эффект Чердынцева – Чалова) [4]; 2 – подтоком подземных источников имеющих высокую концентрацию урана и как следствие низкий коэффициент соотношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ; 3 – небольшой протяженностью втекающей в данном месте реки; 4 – влияние валунно-галечных пород, слагающих речное русло, обогащающих воду ураном;

В целом гумидный климат района исследований оказывает влияние на понижение валовой концентрации урана из-за сильного разбавления речных и поверхностных озерных вод атмосферными осадками, которые имеют на порядок более низкие концентрации изотопов урана. Как правило, для озер с характерными гумидными условиями, где испарение подчинено атмосферным осадкам, концентрация урана не превышает  $1,0\text{--}3,0 \cdot 10^{-7}$  г/л по сравнению с высокими значениями в аридных районах Земли. Это подтверждают и наши исследования группы малых озер. Помимо четных изотопов урана в их природную смесь входит и  $^{235}\text{U}$ , который используется в атомной энергетике. Замеры данного радионуклида не выявили каких либо значений отличных от естественного природного соотношения как в озере Кудьмозеро, так и в остальных, менее крупных.

## Выводы

В заключение можно сказать, что в поверхностных водах отсутствуют какие-либо опасные уран-изотопные аномалии, а измеренные значения соответствуют нормам безопасности [5]. Распределение изотопов урана подчинено естественным потокам его поступления и распределения. Аномально высоких или низких значений объемной активности также не зафиксировано. Соотношение активностей изотопов больше единицы и находится в допустимых пределах для озер данного климатического пояса. Однако впервые проведенные, довольно подробные, измерения альфа-активности изотопов урана на данной территории выявили индивидуальные особенности поверхностных вод каждого озера. Наиболее интересным с точки зрения изотопных исследований вод являются два объекта: оз. Каменное и места с повышенным соотношением изотопов  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  на оз. Кудьмозеро. Поиск мест разгрузки подземных вод в озерах представляет большой интерес, и данная работа позволяет определить возможные дислокации этих точечных источников. Прделанные исследования логично подталкивают авторов к тому, чтобы отдельно изучить вышеупомянутые зоны с отбором придонных вод для изотопных, химических и масс-спектрометрических исследований. Кроме того, для понимания всей картины поступления и перераспределения изотопов урана необходимо провести отбор донных проб для определения в них изотопного и химического состава, что уже и было начато в 2017 г. на одном из озер данной группы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства научных организаций (проект № АААА-А16-116052710105-1) и УрО РАН (проект № 18-5-5-26).*

## Список литературы

1. Малов А.И., Киселев Г.П. Уран в подземных водах Мезенской синеклизы / А.И. Малов, Г.П. Киселев. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 237 с.
2. Малов А.И. Экологические функции подземных вод / А.И. Малов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2014. – 167 с.
3. Методика измерений объемной активности изотопов урана ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ) в пробах природных (пресных и минерализованных), технологических и сточных вод альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой // Лаборатория изотопных методов анализа ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского». – М., 2013. – 15 с.
4. Andersen M.B., Erel Y., Bourdon B. Experimental evidence for  $^{234}\text{U}$  –  $^{238}\text{U}$  fractionation during granite weathering

with implications for  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  in natural waters // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2009. – Vol.73. – P. 4124–4141.

5. Санитарно-эпидемиологические и правила и нормы СанПиН 2.1.4.1116-02 // НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина. – М., 2002. – 40 с.

### References

1. Malov A.I., Kiselev G.P. Uran v podzemnyh vodah Mezenskoj sineklizy, Ekaterinburg, UrO RAN, 2008, 237 p.

2. Malov A.I. Jekologicheskie funkicii podzemnyh vod, Ekaterinburg, UrO RAN, 2014, 167 p.

3. Metodika izmerenij ob'emnoj aktivnosti izotopov urana ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ) v probah prirodnyh (presnyh i mineralizovannyh), tekhnologicheskikh i stochnyh vod al'fa – spektrometricheskim metodom s radiohimicheskoj podgotovkoj. Moscow, VIMS, 2013, 15 p.

4. Andersen, M.B., Erel Y., Bourdon B. Experimental evidence for  $^{234}\text{U} - ^{238}\text{U}$  fractionation during granite weathering with implications for  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  in natural waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73, pp. 4124–4141.

5. Sanitarно-jepidemiologicheskie pravila i normy SanPiN 2.1.4.1116-02, Moscow, NII Jekologii cheloveka i gigeny okruzhushhej sredy im. A.N. Sysina, 2002, 40 p.