

СОВРЕМЕННЫЕ ИНСТРУМЕНТЫ ВЫЯВЛЕНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

© 2022 г. А. С. Торопов^а *, Г. М. Есильканов^б

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^бНациональный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

*e-mail: torop990@gmail.com

Поступила в редакцию 20.04.2020 г.

После доработки 20.05.2021 г.

Принята к публикации 23.05.2021 г.

В статье представлены данные по поиску геохимических зависимостей миграции форм нахождения природных радионуклидов (U и Th) с применением набора инструментов многомерной статистики на примере природных вод Семипалатинского испытательного полигона. Регион отличается пестротой геохимических обстановок и наличием большого числа водных объектов. Представлена краткая гидрогеохимическая характеристика изученных водных объектов, установлены уровни содержания природных радионуклидов, а также соотношение форм их нахождения (взвешенная, коллоидная и растворенная). Определены различия в миграции тория и урана для водоемов, ручьев и мелких водотоков. Установлено, что отношения Ca/Mg , $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, Th/U информативны как маркеры геохимических процессов в изученных водах. Отношения макрокомпонентов являются геохимическими дескрипторами форм нахождения тория и урана по данным непараметрической корреляции. По данным дискриминантного анализа взвешенная и коллоидная формы тория являются индикаторами коллоидного переноса. Факторный и кластерный анализы позволили выявить парагенетические ассоциации макро- и микрокомпонентов, связанные с формами нахождения урана и тория.

Ключевые слова: миграция радионуклидов, формы нахождения, коллоиды, факторный анализ, кластерный анализ, дискриминантный анализ, уран, торий

DOI: 10.31857/S0016752522010113

ВВЕДЕНИЕ

Водная среда является основным путем переноса загрязняющих веществ, в том числе и радионуклидов, на дальние расстояния. Особое внимание в этом вопросе уделяется трансурановым элементам, период полураспада которых достигает миллионов лет. Это обуславливает их длительное пребывание в биосфере.

Широко известно, что основными параметрами, влияющими на миграционный процесс радионуклидов в гидрогеохимических системах, являются формы их нахождения и ландшафтно-геохимические условия природной среды. Добыча полезных ископаемых, последствия ядерного техногенеза также могут существенно усиливать миграцию природных и техногенных радионуклидов в результате изменения гидрологических и геохимических условий (Placzek et al., 2016 и др.).

Как показал наш опыт и как подчеркивают многие исследователи (Ilina et al., 2016; Toropov, 2017, 2018; Ure, Davidson, 2002; и др.), определение форм нахождения элементов было и остается нетривиальной задачей. Набор наиболее подходящих инструментов (схем выделения конкретных форм нахождения, методик, создание гибридных методов и т.п.) будет зависеть от природы и характера образцов, набора определяемых элементов. В силу методических сложностей экспериментальное выделение миграционных форм элементов предъявляет высокие требования к профессионализму исполнителей, чувствительности аналитических инструментов, а также нуждается в верификации работоспособности тех или иных схем фракционирования, в том числе с применением принципиально иных методов исследования (Алехин и др., 2020; Environmental colloids..., 2007 и др.).

Обширный, но не исчерпывающий список методов изучения форм миграции урана, тория и других элементов в природных поверхностных водах приводится в обзорах Markich (2002, 2019) и в сборнике (Environmental colloids..., 2007). В целом, нужно отметить, что именно размерные методы фракционирования форм нахождения элементов получили наиболее широкое распространение.

Среди основных можно перечислить каскадное фильтрование с использованием набора мембран, включая ультрафильтрацию, фракционирование в проточном режиме с приложением внешнего поля, позволяющие осуществлять сопряжение с несколькими детекторами (Bouby et al., 2008, 2012; Baalousha et al., 2006, 2011; Cuss et al., 2018, 2020; Wang et al., 2020). Определенное развитие получила и тангенциальная фильтрация, где можно использовать большой объем пробы (Lind et al., 2006; Salbu, 2006; Salbu et al., 2018). Помимо выделения “размерных” форм миграции применяются также диализ, гель-фильтрация и размероисключающая хроматография (Markich, 2002; Markich, Brown, 2019), в том числе сопряженных с масс-спектрометрическим детектированием элементов в каждой выделяемой фракции. В частности, такой метод опробован для урана (Itoh et al., 1996) с количественным определением уранильных комплексов с естественным растворенным органическим веществом в пресной поверхностной воде.

Другие методы физического фракционирования, такие как ионообменная хроматография и электрофорез, были использованы для разделения UO_2^{2+} и U^{4+} , в том числе и в концентрациях, обнаруживаемых в природных поверхностных водах в работе Роллин и Эклунд (2000). Капиллярный электрофорез в отношении форм нахождения радионуклидов использовали Пачеко и Гавел (2001) для идентификации комплексообразования уранила с гуминовыми кислотами. Система электрофореза, сопряженная с масс-спектрометрией, в концентрациях, приближенных к природным водам, позволила разделить окислительно-восстановительные формы урана наряду с железом и плутонием в работе (Graser et al., 2015), а также раскрыть особенности взаимодействия в системе коллоид-радионуклид в работе Claveranne-Lamolère с соавторами (2011). Однако должного развития такие уникальные разработки не получили, вероятно, из-за их высокой ресурсо- и времязатратности.

Как правило, ни один метод не дает однозначной и исчерпывающей информации о формах миграции металла. Обычно выгодно комбинировать два и более метода или использовать схему выделения форм нахождения (Batley, 1989; Markich, 2002; Salbu, 2006).

Большой вклад в понимание механизмов формирования различных форм миграции вносят и термодинамические методы расчета. Чрезвычайное значение также имеет и достоверность термодинамических расчетов миграции радиоактивных элементов в условиях окружающей среды. Существуют ряд термодинамических баз данных, например, PRODATA (основанный на базе данных NEA-OECD TDB), Thermochimie, LLNL, Minteq, PSI/NAGRA и др. (Ragoussi, Costa, 2019; Reiler, Decostes, 2020; vminteq.lwr.kth.se; и др.), которые модифицируются или дополняются по мере необходимости, например, для уранилкарбонатов кальция и магния (Guillaumont et al., 2003). Моделирование одного и того же состава воды с использованием различных баз данных может привести к весьма различным результатам (Mahoney, 2008). Коррекция ионных сил растворов при моделировании, учет специфических комплексов являются критическими для расчетов (Reiller, Descostes, 2020; Toropov et al., 2020).

Наличие большого объема информации о каждом конкретном объекте, где изучаются формы миграции элементов, не облегчает задачу поиска ведущих факторов, определяющих перенос радионуклидов. На сегодняшний день использование многомерной статистики вышло за рамки поисковой геохимии и активно применяется для научных задач (Rollinson, 2014). Однако пока рано говорить о том, что такие расчеты стали рутинными и общепринятыми (Radomska et al., 2017). Преимущество использования таких методов в комплексе позволяет избежать ошибок неверного толкования полученных закономерностей, равно как и отказа от использования тех или иных статистических инструментов, если они недостаточно убедительно подтверждают гипотезы авторов. Отсутствие четких связей между геохимическими параметрами и формами нахождения радионуклидов при анализе массива полученных данных подтолкнуло обратиться к методам многомерной статистики для поиска скрытых геохимических зависимостей и более корректной их интерпретации.

Целью данной работы было детальное изучение влияния геохимических параметров на распределение урана и тория, а также форм их нахождения в природных водах Семипалатинского испытательного полигона (СИП).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования выбрана территория СИП, Казахстан, которая достаточно уникальна в плане сочетанного влияния техногенных факторов (ядерные испытания, эксперименты с радиоактивными веществами), а также природных — регион относится к ураноносной провинции, а некоторые локальные места (например, долина ручья Карабулак) — к урановым аномалиям (Gor-

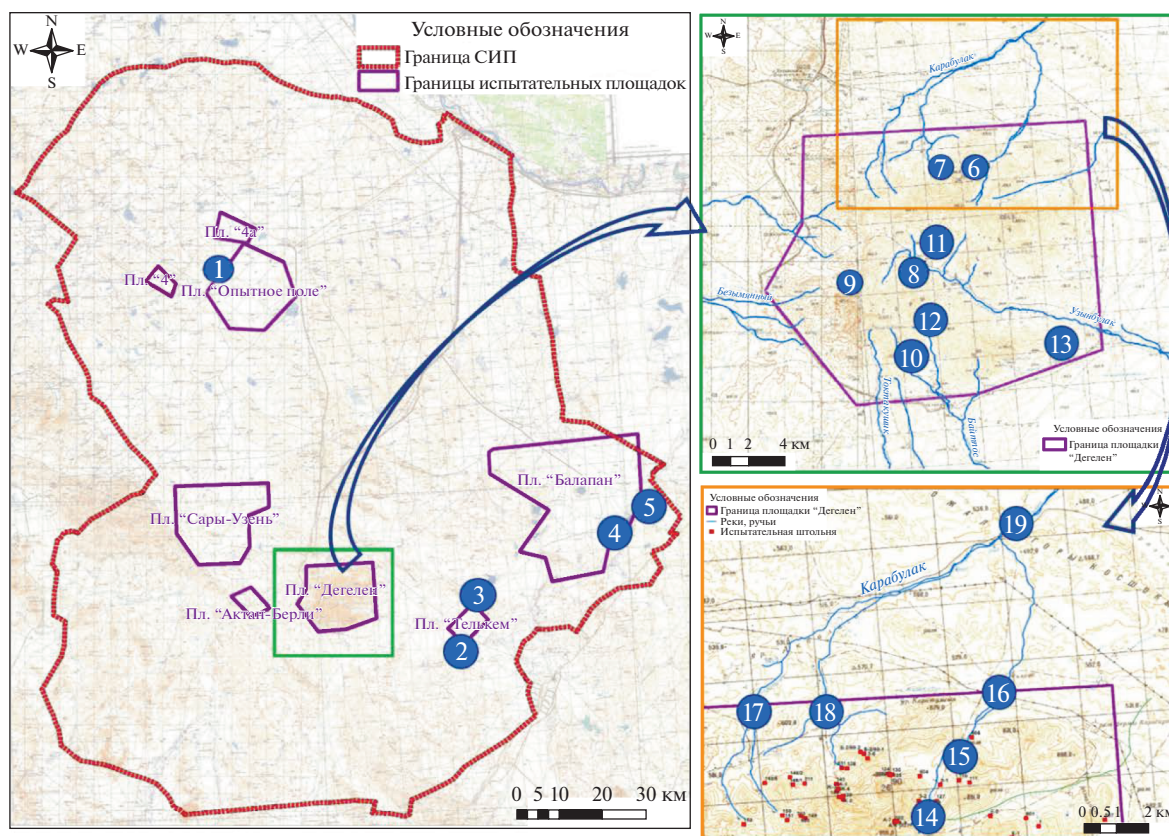


Рис. 1. Схема опробования водных объектов СИП.

lachev et al., 2020; Каюков, 2008). Химический состав и содержание техногенных радионуклидов СИП изучались ранее (Говенко и др., 2012; Есильканов и др., 2020; Проведение комплекса... 2016; Торопов, Панин, 2011; Казакова, 2005, и др.). Было показано, что техногенные радионуклиды (цезий, плутоний и др.) могут содержаться в достоверно детектируемых количествах в поверхностных водах СИП и представлять потенциальную опасность для экосистем и человека, перемещаясь за территорию площадок испытаний (Бахтин и др., 2017; Субботин, Дубасов, 2013; Торопов, 2018, 2020; Gorbunova, Subbotin, 2012, и др.). При этом, миграция естественных радионуклидов (урана и тория) в гидрохимических системах с учетом форм их нахождения осталась слабо изучена. В частности, в отношении форм нахождения природных радионуклидов, имеются лишь отдельные сведения о соотношении изотопов урана в колодезных водах СИП (Vintro et al., 2009).

На фоне большого разнообразия геохимических обстановок (особенности рельефа, разгрузка подземных вод на поверхность, наличие горного массива, замкнутых водоемов различной глубины) поведение радионуклидов будет специфичным в каждом конкретном случае. На данной тер-

ритории имеются природные воды самого различного состава — от пресных до соленых, богатые и бедные по растворенному органическому веществу. При этом концентрация урана и иногда тория превышает кларковые значения.

Территория СИП находится в северо-восточной части Казахстана, в восточной части Казахского мелкосопочника. Климат региона засушливый, резкоконтинентальный. Пробы отбирались на основных испытательных площадках СИП (рис. 1):

— “Опытное поле”, где водные объекты представлены воронками наземных взрывов, заполненные водой. К объектам такого типа относится воронка В-1 (т.1);

— “Телькем” и “Балапан” — искусственные озера, образованные в результате экскавационных взрывов: Телкем-1 и Телкем-2 (т.2-3); “Атомное” озеро, а также река Чаган (т.4-5);

“Дегелен”, на одноименном горном массиве, где опробовались штольни (горизонтальные выработки для ядерных испытаний (т.6-12)) с водопроявлением, а также ручьи Узынбулак (т.13) и Карабулак (т.14-19). Горный массив Дегелен имеет самое большое число водных объектов и находится в южной части СИП. В геологическом от-

ношении преобладающая часть горного массива сложена гранитами. Штольневые выработки с водопроявлением на площадке “Дегелен”, находятся в зоне фильтрации выше уровня подземных вод на отметках 600–700 м над уровнем моря. Дебит вод на порталах этих штолен изменяется от единиц до нескольких сотен л/мин (Казакова, 2005; Проведение комплекса... 2016).

Общее количество проб, обсуждаемых в работе, составило 19. Отбор проб природных вод проводился общепринятыми методами. Воду отбирали в чистые полиэтиленовые емкости, избегая попадания посторонних примесей. На месте отбора проводили фракционирование воды по размеру с фильтрованием через мембраны 450 нм и 10 кДа (соответствует размеру ~3 нм) с предфильтрацией через нейлонный сетчатый фильтр с номиналом пор 10 мкм. Фильтры, и в некоторых случаях концентрат коллоидов сохраняли для дальнейших исследований. Таким образом, выделены взвешенные формы (разница между пробой после предфильтрации и после фильтра 450 нм), коллоидные формы (разница между пробами, отфильтрованными через мембраны 450 нм и 10 кДа) и растворенные формы (<10 кДа).

Определение общей минерализации, водородного показателя (pH) и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) воды выполняли с помощью анализатора жидкости лабораторного серии Анион 4100. Eh воды измерялся с хлорсеребряным электродом сравнения с последующим пересчетом на стандартный водородный электрод (SHE) при температуре 25°C. Содержание основных ионов воды определяли методами титрования (HCO_3^- , CO_3^{2-}), Cl^- , Ca, Mg, фотометрии (SO_4^{2-}), оптико-эмиссионной спектрометрии на приборах iCAP 6300 Duo и Optima8300DV (Na, K, Ca, Mg), а также ионной хроматографии на приборе Dionex-2000 (Cl^- , SO_4^{2-}). Общий органический углерод ($\text{C}_{\text{орг}}$) оценивался по перманганатной и бихроматной окисляемости (титрование и фотометрия соответственно). Для части образцов использовался метод высокотемпературного каталитического сжигания на приборе Vario TOC cube, а также полуколичественный метод — интенсивность поглощения UV сигнала (UV Schimadzu 1800) в области от 225 до 280 нм, являющейся индикаторной по отношению к гуминовым веществам. Содержание U и Th определяли методом масс-спектрометрии и MC-ИСП на приборах Elan-9000, Agilent 7600, NexION 300D, Thermo Element XR с одновременным контролем по стандартному образцу аналогичной матрицы. Соотношение размеров форм природных радионуклидов устанавливалось преимущественно по разнице между их концентрациями в фильтрате. Если в фильтрате содержание элементов было

ниже предела обнаружения, соотношение форм нахождения определялось по их содержанию на фильтре после полного кислотного разложения с пересчетом на объем воды, прошедший через мембрану. В работе обобщены результаты по пробам, отобранным в период 2015–2017 гг., анализ фильтров проводился в 2018–2020 гг. Аналитические работы выполнялись в лабораториях Национального ядерного центра Республики Казахстан, Национального исследовательского Томского политехнического университета, Технологического университета Карлсруэ, Германия и Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова непосредственно авторами или при их участии.

При статистической обработке с целью выявления скрытых геохимических зависимостей в исследовании применены параметрический и непараметрический корреляционный анализ (Пирсона и Спирмена соответственно), дискриминантный анализ с прямым пошаговым выбором переменных, кластерный анализ, выполненный с помощью слияния данных методом полных связей (дальнего соседа) с иерархической кластеризацией через евклидово расстояние, а также факторный анализ с нормализацией матрицы на среднеквадратическое отклонение каждой переменной в соответствии с рекомендациями (Cho, Choo, 2019; Farnham et al., 2003 и др.) и ортогональным варимакс-вращением для минимизации числа факторов (Lee et al., 2020 и др.). При выборе методов обработки данных избегали дублирования математических механизмов расчета для разных видов статистического анализа. Переменные с логнормальным распределением (в частности данные по природным радионуклидам) были прологарифмированы. Данные обрабатывались с помощью программ Statistica 10 и Excel.

Моделирование миграционных форм урана при различной концентрации гидрокарбонат-ионов в воде проводилось с помощью программного комплекса Visual Minteq 3.1. со встроенной базой данных констант равновесия при температуре 25°C, давлении 1 атм. и равновесным с атмосферой парциальным давлением углекислого газа. Модель была ограничена pH, Eh, ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$), Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Si (H_4SiO_4), Fe^{3+} , UO_2^{2+} и Th^{4+} . Ионная сила раствора и баланс анионов и катионов рассчитывались автоматически. Активность ионов корректировалась по уравнению Дэвиса с b-параметром = 0.3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изученные водные объекты СИП представляют собой водоемы и водотоки, что важно различать для понимания условий миграции радионук-

лидов. В отличие от озер, реки, ручьи и водотоки припортовых участков штолен являются динамической средой, где поведение радиоактивных элементов может иметь различный характер.

В местах расположения испытательных площадок СИП проходят разломы глубокого заложения: Калба-Чингизский (Опытное поле), Западно-Аркалыкский (Телькем) и Чинрауский (Балапан), определяющие фильтрационную неоднородность пород. Зоны влияния тектонических разломов характеризуются более высокими показателями трещиноватости и наличием зон дробления, что является неблагоприятным фактором для выноса загрязненных радионуклидами вод. В результате ядерных испытаний значительно усилилась трещиноватость пород. Перемещаясь по системам трещин и полостям, воды пополняют бассейн подземных вод либо разгружаются на поверхность.

За рамками рассматриваемой работы остался вопрос возможного техногенного поступления урана в исследуемые воды. Продолжаются исследования соотношений изотопов урана, которые позволят более объективно оценить масштаб техногенного вклада в миграцию природных радионуклидов на данном объекте. Однако очевидно, что природные источники урана доминировали.

*Краткая гидрогеохимическая характеристика
природных вод Семипалатинского
испытательного полигона*

Значения pH (табл. 1) природных вод СИП изменялись в широких пределах — от 5.9 до 8.4, редокс-потенциала — от 170 до 420 мВ. Значение pH большинства вод нейтральный, а водоемов Телькем-1, Телькем-2, Атомного озера, ручья Карабулак и штолен № 176, № 177 и № 609 — слабощелочной. Значения Eh (приведенный к стандартному потенциалу и 25°C) природных вод СИП укладываются в диапазон +150...+450 мВ, что на 200—300 мВ ниже равновесия взаимодействия воды с атмосферой (Aquatic Chemistry, 1995). Для исследованных вод характерна переменная окислительно-восстановительная обстановка.

По классификации А.М. Овчинникова (1948) воды штольневых водотоков и ручьев СИП относятся к пресным (минерализация до 1000 мг/л), кроме штольни 504 (1200 мг/л). Вода водоемов В-1 и Телькем-2 относятся к солоноватым водам (1960 и 8950 мг/л соответственно). Воды озера Телькем-1 (20520 мг/л), Атомного озера и реки Чаган (12380 и 13000 мг/л соответственно) — к соленым водам.

По ионному составу поверхностные воды СИП достаточно разнообразны. Воды штольневых водотоков либо гидрокарбонатные кальциевые, либо сульфатные кальциевые, за исключением штольни № 177 (сульфатный натриево-

кальциевый тип). Среднее отношение $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ в рассматриваемых штольневых водотоках равно 22 и изменяется от 3 для штольни № 511 до 62 для штольни № 504. При этом большинство значений сульфатно-хлоридного отношения укладывается в диапазон от 10 до 25. Также отмечается прямая тенденция зависимости значений этого параметра от pH. Это позволяет предположить, что состав подземных вод ручьев рассматриваемых штолен с водопроявлением формируется преимущественно под влиянием процессов выщелачивания минералов водовмещающих пород и окисления сульфидных минералов.

Воды ручьев имеют близкий состав со штольневыми водотоками, поскольку те подпитывают их. Воды в ручьях Узынбулак и Карабулак по составу сульфатные кальциевые. Ручьи очень близки друг к другу по усредненному составу, и при этом занимают промежуточное положение по отношению к составу штольневых вод. Таким образом, при смешивании вод мелких ручьев и родников, подпитывающих ручьи массива Дегелен, происходит “выравнивание” их химического состава. Это можно принимать во внимание при оценке миграции радиоактивных элементов вниз по течению ручьев.

Поверхностные водоемы исследуемого участка находятся в зоне влияния процессов континентального засоления с изменением отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- = 1.4$ в водах водоема В-1, озера Телькем-1 — 1.2, Атомного озера и реки Чаган — 0.7, а также озера Телькем-2 — 0.5. Воды водоемов по составу являются хлоридными и хлоридно-сульфатными. Преобладающие анионы, а также натрий пропорционально увеличиваются с ростом минерализации в водоемах, отношение Ca/Mg напротив, снижается.

Содержание органических веществ в штольневых водах варьировало от 4 до 12 мг/л, в ручьях — от 10 до 16 мг/л, в водоемах достигало 35 мг/л (Воронка В-1). Для части проб не было получено количественных значений из-за низкой чувствительности методов определения $C_{\text{орг}}$ в пробах со сложной матрицей и высокой минерализацией. Однако гуминовые и фульвокислоты фиксировались качественно и оценивались полуколичественно по поглощению в ультрафиолетовой части спектра.

Воды ручьев и штольневых водотоков по величине индекса насыщения пересыщены по отношению к бейделлиту, клиноптилолиту, диаспору, упорядоченному доломиту, ферриту, гетиту, гематиту, иллиту, каолиниту, мусковиту, кварцу, и равновесны по отношению к кальциту, арагониту и халцедону. Воды озер были пересыщены по отношению к вышеперечисленным минералам и дополнительно к альбиту, анальциму, хризолиту, калиевому полевому шпату, ломонтиту и магне-

Таблица 1. Химический состав, содержание природных радионуклидов и формы их нахождения в природных водах Семипалатинского испытательного полигона

Показатель	Ручьи ($n = 7$)*	Штольневые водотоки ($n = 7$)	Озера ($n = 4$)
pH	7.44	7.16	7.92
Eh _{SHE} , мВ	249	291	186
C _{орг} , мг/л	12.8	7.1	14
Минерализация, мг/л	472	524	10950
HCO ₃ ⁻ , мг/л	171	157	332
SO ₄ ²⁻ , мг/л	221	270	3345
Cl ⁻ , мг/л	15	13.5	3705
Ca, мг/л	93	90.1	380
Mg, мг/л	18.5	26.6	512
Na, мг/л	34	41.3	2750
K, мг/л	6.3	3.5	84
Fe, мкг/л	210	261	330
Th, мкг/л	0.067	0.92	0.12
Th(взвешенный), %	87.4	80.5	88.3
Th(коллоидный), %	10.5	9.8	10.9
Th(растворенный), %	1.68	9.0	0.63
U, мкг/л	70.5	543	29.2
U(взвешенный), %	21	60	83.5
U(коллоидный), %	6	11.3	4.88
U(растворенный), %	72	28	11.5
Th/U	1.0×10^{-3}	1.1×10^{-3}	2.8×10^{-3}
Ca/Mg	5.0	4.9	0.92
SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻	16.4	21.7	0.97

Примечание. n – количество проб, * – без учета реки Чаган.

зиту. Воды всех изученных объектов были пересыщены по отношению к уранофану и торияниту.

Особенности миграции природных радионуклидов

Природные воды СИП содержат торий в диапазоне более двух порядков – от 0.012 мкг/л (р. Чаган) до 2.1 и 3.1 мкг/л (штольневые водотоки 504 и 511 соответственно). Содержание урана в изучаемых природных водах аналогично изменяется в диапазоне двух порядков. При этом концентрация данного радиоактивного элемента в водоемах существенно меньше: от 5.5 мкг/л (В-1) до 66 мкг/л (Телькем-2). В ручьях горного массива Дегелен общее содержание урана составляет 60 и 81 мкг/л для ручьев Карабулак и Узынбулак соответственно. В штольневых водотоках урана существенно больше – от 39 (штольня 511) до 825 мкг/л (штольня 504) в среднем составляя 543 мкг/л. Содержание урана в реке Чаган и в Атомном озере

также было похоже, как и их химический состав – 28 и 36 мкг/л соответственно.

Взвешенная форма доминирует в переносе как тория, так и урана. Доля переносимого со взвесьми тория примерна одинакова для ручьев и озер. В то время как для урана отмечена существенная разница. Процентная доля урана, мигрирующего в водах ручьев с частицами коллоидной размерности, примерно в три раза выше, чем в водоемах.

Доля мигрирующего в коллоидной форме урана в водотоках массива Дегелен невысока, от 5 до 15%. Однако, учитывая высокие валовые концентрации этого радиоактивного элемента и особенности миграции элементов в коллоидных формах, это может свидетельствовать о значимом выносе урана с коллоидами. В водоеме В-1 и ручье Карабулак доля урана, который мигрирует в коллоидной форме, была выше. Это объясняется самым высоким содержанием органического вещества и концентрацией коллоидов среди всех изученных объектов.

В пробах воды рассчитывали торий-урановое отношение для понимания его индикаторной роли в изучении геохимических процессов и интенсивности миграции данных радиоактивных элементов в гидрогеохимических системах. Th/U отношение известно в геохимии минералов и датировке горных пород. Теоретическое рассчитанное и экспериментально установленное отношение Th/U в земной коре на сегодняшний день укладывается в диапазон 3–4 (Degueldre, Joyce, 2020) с весьма широким диапазоном в горных породах разного состава. Однако в водах гидросферы в подавляющем большинстве экспериментальных исследований (Рихванов, 2017) значение торий-уранового отношения много меньше единицы ($\text{Th/U} = 10^{-3} - 10^{-5}$).

В исследованных водных объектах Th/U составило для штольневых вод и ручьев $1.0 - 1.1 \times 10^{-3}$, для водоемов почти в три раза выше — 2.8×10^{-3} . Это можно объяснить замедленным водообменом в водоемах, где создаются благоприятные условия для перехода тория в коллоидное состояние. Либо, напротив, в рассматриваемых системах может происходить более активное соосаждение урана со вторичными минералами, достигнувшими насыщения в солоноватой воде озер и выпадающими в осадок. Изменение торий-уранового соотношения в природных водах мы рассматриваем как своеобразный маркер выраженности влияния терригенной составляющей в формировании миграционных форм радионуклидов.

Если отношение сульфат-иона к хлорид-иону свидетельствовало об интенсивности окисления сульфидных минералов в ручьях и штольневых водотоках и испарительного концентрирования в озерах, то соотношение Ca/Mg отражает выраженность проявления процессов вторичного минералообразования. По значению индексов насыщения минералов сделан вывод, что кальций более активно расходуется при садке минералов, а магний более активно привносится с терригенным сносом.

Выявление неявных геохимических зависимостей миграции радионуклидов методами многомерной статистики

При проведении исследований по миграции элементов адекватно современному уровню научных исследований часто приходится сталкиваться с наличием больших массивов цифровой геохимической информации, которые сложно интерпретировать и выявлять закономерности с помощью уже устоявшихся инструментов. Наличие в массивах данных геохимических аномалий, малые выборки для дорогостоящих и эксклюзивных исследований обращают внимание на необходимость задействования непараметрических методов статистики.

Учитывая объем полученных данных и их разнородность по генезису, корреляционный анализ проведен в двух вариантах — параметрическая корреляция Пирсона (с расчетом t -критерия Стьюдента, рис. 2а) и непараметрическая ранговая Спирмена (рис. 2б) методом граф-ассоциаций по наиболее сильным парным коэффициентам корреляции. Подобная интерпретация корреляционного анализа часто используется при анализе большого количества переменных (Malikova et al., 2020 и др.). В конкретно рассматриваемом массиве данных распределение таких компонентов как органический углерод, железо и формы нахождения радиоактивных элементов не подчинялись закону нормального распределения. Поэтому для этих компонентов, в частности, ранговая корреляция будет более достоверной.

В обоих вариантах корреляционного анализа наблюдалась сильная прямая связь между компонентами, определяющими химический состав вод: минерализация, хлорид-ионы, сульфат-ионы, а также все основные катионы — кальций, магний, натрий и калий. Эти компоненты вынесены в отдельный парагенетический блок, обозначенный красным. Внутри этой группы средний коэффициент корреляции составил 0.97, изменяясь от 0.93 до 0.99. В непараметрической корреляции значения связей были несколько ниже (средний r равен 0.90). Особенно это было заметно для хлорид-ионов, где коэффициенты корреляции с остальными главными компонентами составили от 0.78 до 0.88. Это может объясняться наличием в выборке вод различного генезиса, где процессы испарительного концентрирования не являются исключительными.

При переходе от параметрической к ранговой корреляции наблюдается также и усиление обратной связи между Ca/Mg и основным химическим составом (r — 0.70 до —0.91). Аналогично можно отметить усиление корреляционных связей в парах pH-Eh (r — 0.71 до —0.74), Fe—C_{орг} (r 0.56 до 0.71), $\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^-$ (r — 0.65 до —0.84). Отмечается ослабление вплоть до порога достоверности (0.50) в непараметрической корреляции связей Eh с ураном, торием, растворенным торием, отношением $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^-$. По мнению авторов, величина выборки и диапазон полученных значений pH Eh не позволяют говорить об этих закономерностях достоверно. Вероятно, для такого объема данных ($n = 19$), выявленные пары корреляций могли быть ложными. Известно, что торий не является редокс-чувствительным элементом, хотя миграция рассматриваемого элемента определяется растворимостью его соединений, прямо зависящей от водородного показателя. В отношении урана необходимо заметить, что при миграции в виде уранилкарбонатных комплексов ионы

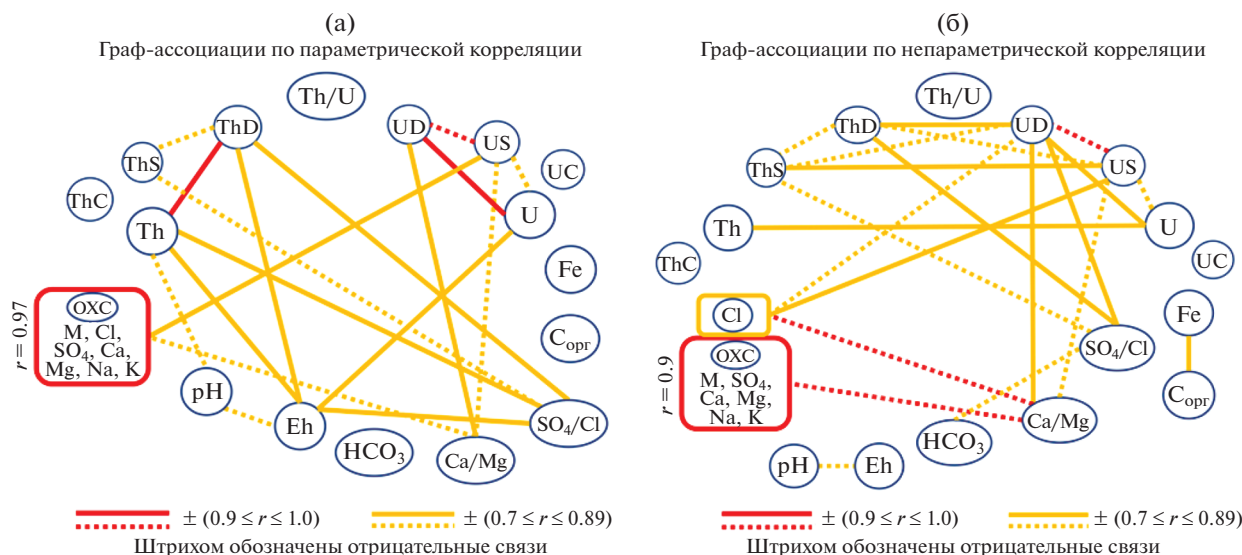


Рис. 2. Графы гидрогеохимических параметров природных вод и миграционных форм природных радионуклидов в природных водах СИП на основе корреляционного анализа. а – параметрическая корреляция Пирсона, б – ранговая корреляция Спирмена. Здесь и далее: ОХС – общий химический состав, М – минерализация, ThS, US – взвешенные формы тория и урана соответственно, ThC, UC – коллоидные формы тория и урана, ThD, UD – растворенные формы тория и урана, C_{орг} (TOC) – общий органический углерод.

уранила прочно экранированы лигандами, позволяющими U^{6+} не менять степени окисления даже в присутствии в растворе сульфидной серы. Прочие природные восстановительные барьеры оказываются недостаточно контрастными и уран транзитно мигрирует через окислительную и восстановительную обстановки (Машковцев и др., 2010).

Еще одним значительным отличием двух рассчитанных вариантов корреляционного анализа является появление прямых связей средней силы в непараметрической корреляции в парах Th–U. Причем это проявляется как для валового содержания ($r = 0.72$), так и их растворенных ($r = 0.76$) и взвешенных форм ($r = 0.73$). Растворенные формы обоих радионуклидов прямо зависят от SO_4^{2-}/Cl^- , что отражает их повышенное содержание в результате выщелачивания из горных пород и преобладания процессов окисления сульфидных минералов над процессами испарительного концентрирования.

В целом, полученные с помощью непараметрической корреляции данные лучше описываются базовыми геохимическими понятиями о характере взаимодействия в системе вода–порода и особенностями миграции микроэлементов при метаморфизации химического состава вод. Известно, что геохимические процессы при монотонном изменении того или иного параметра протекают нелинейно. Например, при увеличении концентрации органического вещества в водах, доля закомплексованных элементов будет расти только до того момента, как само органиче-

ское вещество не будет агрегировать и переходить во взвешенное состояние. Это справедливо и для высаживания элементов при достижении насыщения их минералов, изменения степени окисления элементов с переменной валентностью и других процессов. Таким образом, ранговая корреляция позволяет более корректно оценивать разнородные массивы данных (Mäkinen, 1991; Reimann et al., 2017 и др.).

Наличие тесных корреляционных связей между формами нахождения природных радионуклидов и отношениями SO_4^{2-}/Cl^- и Ca/Mg на фоне отсутствия значимых связей с главными компонентами химического состава, показывает высокую информативность этих геохимических маркеров.

Вопросы миграции коллоидных форм изучаемых элементов, степени влияния содержания железа, органического вещества, а также роли pH и окислительно-восстановительной обстановки природных вод, к сожалению, в полной мере не проявились при рассмотрении корреляционных зависимостей. Несомненно, коллоидный перенос, как и в целом миграция элементов в гидрохимических системах зависит от вышеперечисленных факторов, на что указывают многочисленные работы, как на натуральных, так и на модельных объектах (Cuss et al., 2018; Equeenuddin et al., 2020 и др.). Остается открытым вопрос, о том, как это можно определить в конкретном диапазоне геохимических обстановок, которые сложились на территории изучаемых водоемов и водотоков. Среди воз-

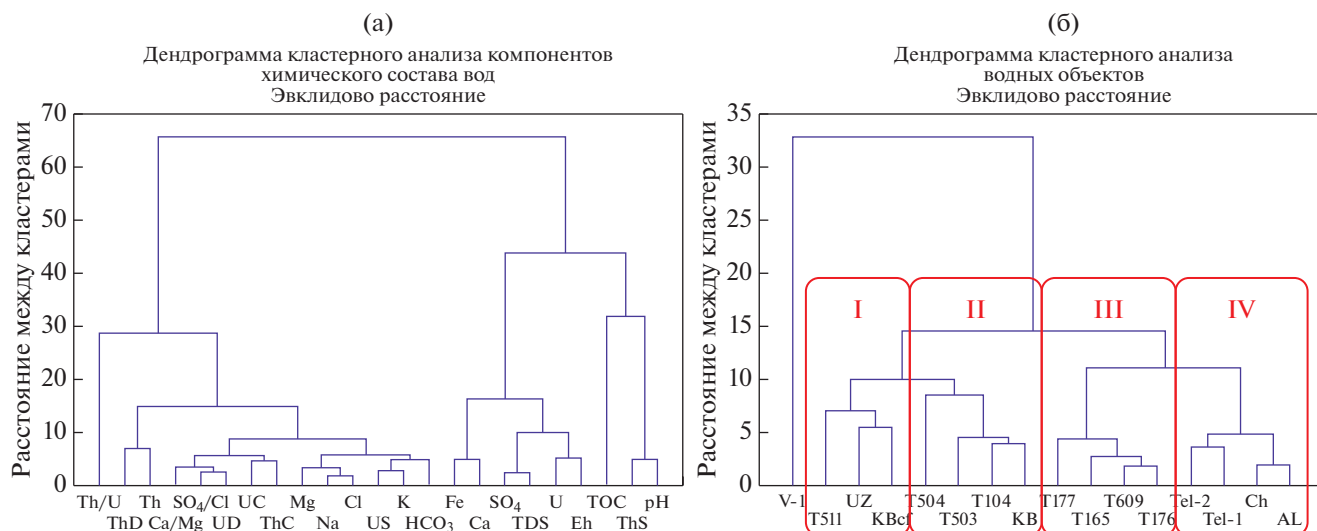


Рис. 3. Кластерный анализ химического состава и форм миграции радионуклидов в природных водах СИП. Здесь и далее: V-1 – водоем В-1 площадки “Опытное поле” (т.1 рис. 1), UZ – ручей Узынбулак (т.13), KB – ручей Карабулак в пределах площадки “Дегелен” (т. 14–18), KBcf – место слияния притоков ручья Карабулак (т.19), Ch – река Чаган (т.5), AL – “Атомное” озеро (т.4), Tel-1, Tel-2 – озера Телькем-1 и Телькем-2 (т. 2–3), T104...T609 – штольневые водотоки площадки “Дегелен” (т. 7–12). I, II, III, IV – кластеры водных объектов по гидрогеохимическим условиям.

можных подходящих инструментов для решения этой задачи нами рассмотрены кластерный, факторный и дискриминантный анализ как наиболее полно отраженные в литературе. Похожий подход успешно опробован в работе (Yusupov et al., 2021) для поиска биогеохимических зависимостей миграции брома в экосистемах урбанизированных территорий.

При выделении кластеров по переменным (рис. 3а) определено 2 крупных группы компонентов. В первую группу вошли такие показатели как pH, Eh, общая минерализация, $C_{орг}$, железо, кальций, сульфат-ион и валовое содержание урана. Это позволяет предположить, что интенсивность поступления урана в воду определяется парой pH–Eh наряду с органическим веществом. Уран, как более миграционно способный элемент остается в растворенной и коллоидной формах, а торий склонен к переходу во взвешенное состояние, сорбируется на взвешах и соосаждается с другими минеральными фазами. Перераспределение форм нахождения, скорее всего уже определяется другими компонентами, обозначенных в следующем кластере. Во вторую группу отнесены формы нахождения урана и тория, геохимические дескрипторы Ca/Mg и SO_4^{2-}/Cl^- , гидрокарбонат-ион и ряд других макрокомпонентов. Весьма четко выделенная ассоциация SO_4^{2-}/Cl^- с растворенной формой урана подтверждается распределением форм нахождения этого радионуклида в штольневых водотоках горного массива “Дегелен”. Там фиксируются максимальные доли сульфат-ионов наряду с высоким содержанием

ем урана, доминирующая форма нахождения которого – растворенная. Наиболее близкими по евклидову расстоянию к этой ассоциации были коллоидные формы обоих радионуклидов, объединенные друг с другом в один кластер. Формирование коллоидной фракции радионуклидов более выражено для штольневых вод, где преобладают неорганические коллоиды, образованные в процессе выветривания пород. Так как процесс сопряжен с выщелачиванием и дальнейшим окислением сульфидных минералов, эти компоненты показывают близкую связь.

В водоемах изучаемой территории наблюдалась ничтожно малая доля коллоидных форм как урана, так и тория. Учитывая уровни природных радионуклидов в озерах, близкие к пределам детектирования, а также их высокую соленость, возможна недооценка роли органического вещества в экспериментальных исследованиях. Также необходимо принять во внимание способность к комплексообразованию тория и урана, которые активно мигрируют в связанном с гуминовыми веществами формами, согласно расчетным данным для подобных гидрогеохимических систем (Торопов и др., 2020; Колпакова и др., 2018).

Кластеризация самих водных объектов (рис. 3б) с точки зрения гидрогеохимии и непосредственно миграции самих радиоактивных элементов выглядит логичной. Поскольку при выделении кластеров учитывались как распределение форм нахождения, так и химический состав, объекты распределились в большей мере по их генезису. Это связано с более выраженным влиянием макрокомпонентного состава. Так, водоем В-1,

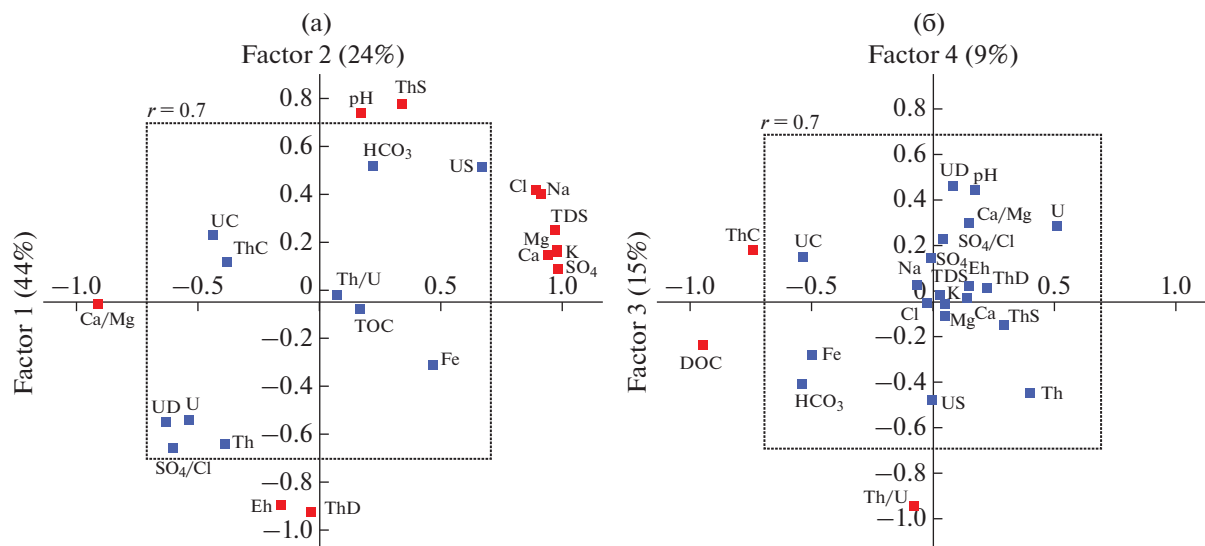


Рис. 4. Распределение факторных нагрузок по компонентам природных вод. а – факторы 1 и 2, б – факторы 3 и 4. Штриховой линией отмечена достоверная факторная нагрузка $r = 0.7$. Точки, лежащие за пределами штриховой линии, имеют достоверную факторную нагрузку (дополнительно выделены красным). В скобках по осям указана доля объясненной дисперсии, %. Исходные данные нормализованы и преобразованы с варимакс-вращением.

который на фоне других водоемов был контрастным по составу, не сформировал кластер ни с одним из изученных объектов. Водоемы площадки Телькем образовали единый кластер, как и река Чаган с Атомным озером. Река Чаган вытекает из Атомного озера и очень близка к нему как по химическому составу, так и по распределению форм нахождения радионуклидов. По результатам анализа, водные объекты дискриминированы на четыре кластера с характерными геохимическими особенностями (рис. 3б).

I. Воды с более высокими минерализацией, концентрацией $C_{орг}$, железа, долями взвешенной формы урана и тория – ручей Узынбулак, место слияния притоков ручья Карабулак, а также штольня № 511.

II. Слабокислые воды с пониженной долей гидрокарбонат-ионов и повышенной – сульфат-ионов, а также более высоким Th/U отношением (в три раза больше, чем в первом кластере) – штольни № 504, № 503, № 104, участки ручья Карабулак в пределах горного массива Дегелен.

III. Слабощелочные маломинерализованные воды с самыми низкими среди штольневых водотоков концентрациями железа и $C_{орг}$ – штольни № 176, № 609, № 165 и № 177.

IV. Водоемы с солоноватыми и солеными водами, а также река Чаган с резким преобладанием взвешенных форм Th и U.

а – кластеризация по изученным параметрам, б – кластеризация по водным объектам

Таким образом, факторы формирования состава вод и особенности миграции в них радио-

нуклидов находят отражение при кластеризации объектов выбранным методом. Возможно, при анализе других данных, например, по интенсивности водообмена, биологической продуктивности ландшафтов, количеству коллоидов, дзета-потенциалу (электрофоретической мобильности), как, например, в работе Дину (2020), доминирующие факторы проявились бы более четко.

В геохимии всегда стоит вопрос о том, насколько выражено ландшафтно-геохимические условия среды влияют на интенсивность миграции микроэлементов. Однако из-за сочетанного действия факторов, иногда и разнонаправленных, оправдано применение факторного анализа. Распределение изученных гидрогеохимических параметров по величинам факторных нагрузок (метод главных компонент) представлено на рис. 4.

Всего было выделено 4 фактора, объясняющих 92% дисперсии экспериментальных данных.

Анализ полученных закономерностей позволил обозначить основные факторы, определяющие химический состав и миграцию тория и урана в природных водах СИП:

- фактор 1 (44% всей дисперсии): взаимосвязь главных компонентов химического состава вод, метаморфизация типов воды в результате испарительного концентрирования от гидрокарбонатного кальциевого до хлоридного натриевого;

- фактор 2 (24%): окислительно-восстановительные процессы, изменение химического состава вод в процессе взаимодействия вода-порода, скорость выщелачивания водовмещающих

пород и окисления сульфидных минералов, а также интенсивность водообмена;

- фактор 3 (15%): накопление в штольневых водотоках и ручьях органического вещества; обогащение вод железом и торием;

- фактор 4 (9%): проявление влияния терригенной составляющей, сорбция тория на взвешях, изменение Th/U отношения.

Выделяется четкая дифференциация водоемов и водотоков, поскольку механизмы формирования и направленность изменения химического состава таких вод различаются существенно. Наиболее контрастными точками были водотоки штолен 504 и 511, а также водоем В-1, которые действительно показывали характерные особенности миграции природных радиоактивных элементов и их отношения, отличающиеся от остальных.

Первый и второй факторы суммарно отражают основные закономерности, определяющие химический состав воды, и являются характерными для любых типов вод. При сопоставлении факторов друг с другом, выявлено, что первые два фактора прямо коррелируют со средней силой связи ($r = 0.63$), что говорит об их родственном генезисе. А третий и четвертый факторы отражают характерные особенности и специфику конкретных водных объектов. Несмотря на их подчиненное положение, эти факторы объясняют 24% суммарной дисперсии и имеют важную роль для выявления факторов, определяющих миграцию радионуклидов и их форм нахождения.

Установлено, что отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ и Ca/Mg являются независимыми параметрами, которые позволяют проследить особенности накопления радиоактивных элементов в зависимости от геохимической обстановки. Величины pH и Eh определяются единым фактором, с противоположным знаком. При этом, влияние окислительно-восстановительного потенциала более выражено. Несмотря на то, что распределение урана описывается недостаточно достоверно выбранными параметрами (все значения $r < 0.7$), отдельные гидрогеохимические параметры или их комбинации проявляются в других видах многомерного статистического анализа. Таким образом, сделан вывод о том, что миграция урана и распределение форм его нахождения обуславливается многофакторным воздействием.

Содержание тория, как и торий-урановое отношение в природных водах СИП выступают единым фактором. Осаждение тория в результате процессов сорбции, выпадения его малорастворимых соединений, захват коллоидными частицами ограничивают миграцию данного элемента. В паре U–Th именно свойства тория определяют изменение отношения данных элементов в воде. Коллоидные формы обоих изученных радионук-

лидов на карте факторных нагрузок находятся близко друг к другу для всех факторов. Вероятно, миграция коллоидной фракции урана и тория определяется одним механизмом, но слабо проявленным в изучаемых объектах, на фоне более четко проявленных и сильных факторов.

Гидрокарбонат-ион и уран находятся в диаметральных плоскостях факторных нагрузок. По термодинамическому моделированию уранилкарбонатные комплексы являются доминирующей находкой этого элемента (Торопов et al., 2020 и др.), но данный компонент непосредственно не определяет интенсивность его миграции. Надо полагать, что концентрация неорганического углерода в природных водах избыточна по отношению к формированию уранилкарбонатных комплексов (рис. 5).

Моделирование изменения форм миграции урана в зависимости от содержания гидрокарбонат-ионов проведено в диапазоне от 10 до 1000 мг/л, на рисунке представлен фрагмент до 500 мг/л. Во всем диапазоне концентраций уранилкарбонатные комплексы являются доминантными для урана с резко подчиненным количеством гидроксидных комплексов уранила, возрастающим по мере снижения количества карбонатов в модельной системе.

Разделение изученных водных объектов по интенсивности гидродинамики является априорно наиболее контрастным индикатором особенностей миграции радионуклидов. Четкое распределение форм нахождения тория и урана по этим группам можно наблюдать даже на исходных данных. Дифференциация миграции урана и тория в штольневых водотоках, ручьях и озерах четко проявлена и по результатам факторного и кластерного анализа. Поэтому дополнительно проведен дискриминантный анализ (рис. 6) с менее очевидными дискриминаторами: доля коллоидных форм переноса радионуклидов и концентрация органического вещества. Исходные данные сгруппированы по отношению к медианному значению доли коллоидных форм в выборке: “более активный перенос радионуклидов в коллоидной форме”, “минимальная доля коллоидных форм Th и U”. Аналогично выделены группы и для органического вещества: “воды, обогащенные органическим веществом”, “мало органических веществ”.

Наибольшие достоверные различия определяются (в порядке убывания):

- корень 1 (значимость функции – 25.8, $\chi^2 = 145.5$): доля взвешенных форм Th, Eh, Fe, Ca, доля коллоидных форм тория; $C_{\text{орг}}$;

- корень 2 (значимость функции – 7.7, $\chi^2 = 68.3$): доля взвешенных форм Th, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, Cl^- .

Эти параметры вносили максимальный вклад во внутригрупповую корреляцию. Среди главных

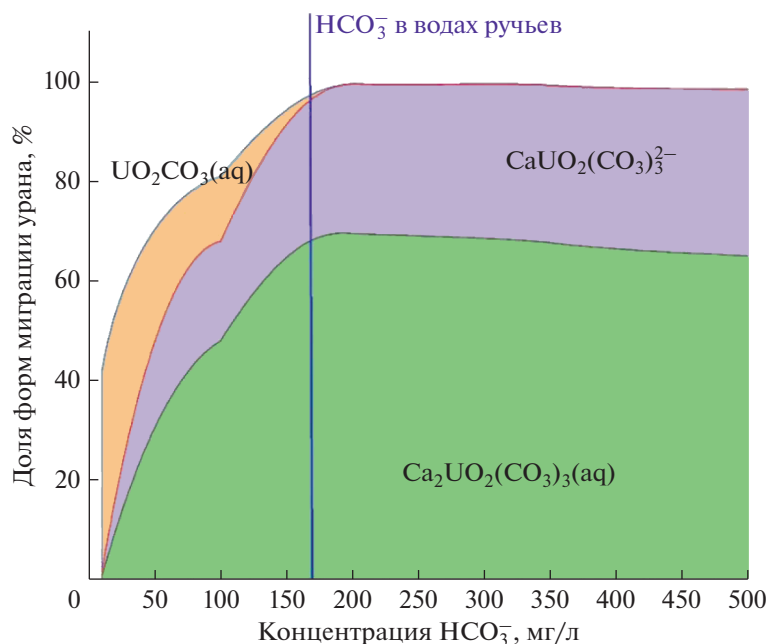


Рис. 5. Изменение форм миграции урана в зависимости от содержания гидрокарбонат-иона (по результатам моделирования). Модель была ограничена элементами и физико-химическими параметрами, со значениями, обозначенными в табл. 1 (среднее содержание для ручьев). Для урана в расчетах использовалась концентрация 55 мкг/л (сумма фракций, прошедших через мембрану 450 нм). Исходные данные по HCO_3^- для ручьев на рисунке отмечены синей линией.

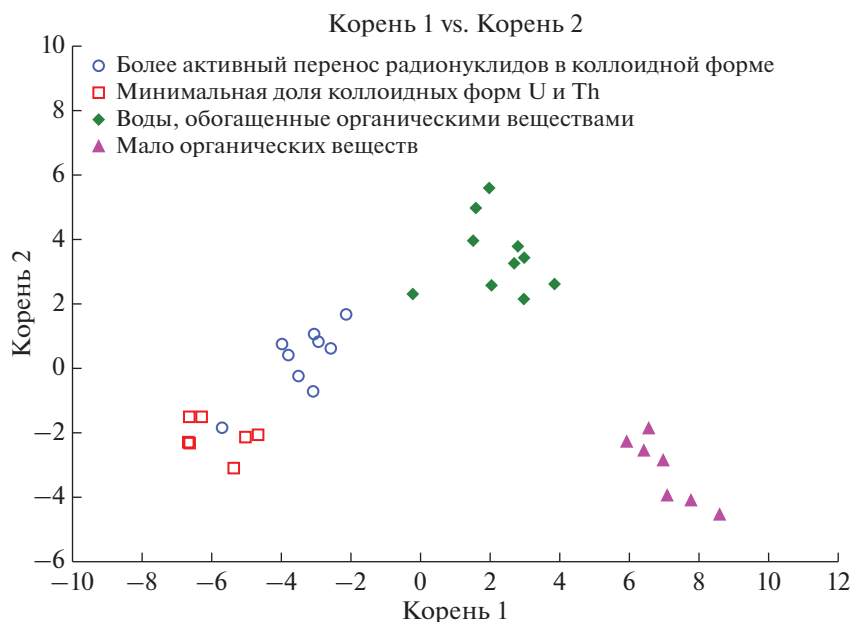


Рис. 6. Дискриминантный анализ водных объектов СИП по отношению к коллоидным формам миграции и концентрации органических веществ.

компонентов химического состава кальций определяет максимальное различие между дискриминантными группами, отличавшихся по доле коллоидных форм радионуклидов.

Группы объектов, разделенные по концентрации органического вещества в воде, в разработанной дискриминационной модели находятся на большем расстоянии, нежели разделенные по до-

ле коллоидных веществ. Такое распределение можно считать заслуживающим внимание, так как диапазон измеренных концентраций органических веществ был небольшим. Группа, обозначенная как “мало органических веществ”, состояла преимущественно из штольневых водотоков, где действительно характер поступления природных радионуклидов отличается от такового для водоемов и ручьев.

Формы нахождения тория (взвешенная и коллоидная) в данной модели проявились как индикаторы коллоидного переноса. Зависимость изменения доли взвешенной формы Th с pH и Eh воды прослеживалась и по кластерному анализу. Несомненно, добавление к имеющейся базе данных других водных объектов с контрастной геохимией значительно улучшит понимание факторов, определяющих миграцию природных радионуклидов в природных водах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбранные инструменты подтверждают, что формы нахождения природных радионуклидов в воде при изменении геохимических условий подвержены трансформации. Также эти методы информативны для понимания картины распространения радионуклидов в пространстве и времени, при прогнозах статуса радиационно-опасных территорий и мест захоронения радиоактивных отходов. Использование непараметрической корреляции для ограниченных выборок позволяет отсеять ложные корреляционные связи, возникающие при синхронном изменении двух переменных, но не имеющих причинно-следственных связей. Для тория в большей степени, чем для урана, характерна миграция в виде коллоидных частиц. Также формы миграции данного радионуклида являются индикаторами коллоидного переноса по данным дискриминантного анализа. По результатам факторного анализа среди параметров химического состава значения отношений $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ и Ca/Mg будут более информативными при оценке влияния на миграцию природных радионуклидов, чем отдельные компоненты. Особенности миграции трансурановых радионуклидов в водах с контрастирующей гидродинамикой — ручьев и озер — четко проявлены в кластерном и факторном анализах.

Огромным преимуществом приведенных в работе методов анализа геохимической информации является их визуальность. Такой подход дает возможность изучать природные процессы не через призму массивов цифровых данных, а эффективно и интуитивно работать в направлении идентификации выявленных механизмов. Глубокая и комплексная проработка исходных материалов и задействование именно набора аналитиче-

ских инструментов и мультивариативной статистики, позволяет корректно обсуждать выявленные зависимости не на уровне частных предположений исследователей, а как полноценные закономерности, имеющие достаточную доказательную базу.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алехин Ю.В., Ивлева Е.А., Ильина С.М., Лакштанов Л.З. (2020) Экспериментальные основания коллоидной гидрогеохимии континентального стока. *Геохимия*. **65**(9), 911-921.
- Alekhin Y.V., Ivleva E.A., Ilina S.M. Lakshtanov L.Z. (2020) Experimental Fundamentals of the Colloid Hydrogeochemistry of Continental Runoff. *Geochem. Int.* **58**(9), 1050-1060.
- Бахтин Л.В., Иванова И.В., Пестов Е.Ю., Романов А.М. (2017) Различия миграции радионуклидов в геологических средах. *Вестник НЯЦ РК*. **2**, 146-149.
- Говенко П.В., Амиров А.А., Лукашенко С.Н. (2012) Исследование механизмов, определяющих микроэлементный состав вод поверхностных водотоков горного массива Дегелен. *Семипалатинский испытательный полигон. Радиационное наследие и перспективы развития: материалы V Международной конференции*, 71-73.
- Дину М.И. (2020) Геохимические особенности форм нахождения элементов в природных водах Валдайской возвышенности (Март–Ноябрь 2019). *Геохимия*. **65**(12), 1237-1244.
- Dinu M.I. (2020) Geochemical Features of Element Speciation in Natural Waters of the Valdai Rise (March–November, 2019). *Geochem. Int.* **58**(12), 1379-1385.
- Есильканов Г.М., Дюсембаева М.Т., Рихванов Л.П., Мухамедияров Н.Ж., Ташекова А.Ж. (2020) Эколого-геохимические особенности подземных вод Семипалатинского испытательного полигона. *Экология и промышленность России*. **24**(11), 30-35.
- Казакова Ю.И. (2005) Техногенная трещиноватость и химический состав вод зоны фильтратий горного массива Дегелен. *Вестник НЯЦ РК*. **4**, 84-89.
- Каюков П.Г. (2008) *Изучение радиационной обстановки на территории Республики Казахстан. Отчет за 2004–2008 гг.* — Алматы: Волковгеология, **2**. [Восточно-Казахстанская область] — 177 с.
- Колпакова М.Н., Гаськова О.Л., Наймушина О.С. (2018) Озеро Эбейты, Россия: химико-органический и минеральный состав воды и донных отложений. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. **329**(1), 111-123.
- Машковцев Г.А., Константинов А.К., Мигута А.К., Шумилин М.В., Щеточкин В.Н. (2010) *Уран российских недр*. М.: ВИМС, 850 с.
- Проведение комплекса научно-технических и инженерных работ по приведению бывшего Семипалатинского испытательного полигона в безопасное состояние: в 3 т. (2016) (под ред. Назарбаева Н.А., Школьника В.С., Батырбекова Э.Г. и др.). Курчатов: Национальный ядерный центр РК, **1**, 320 с.

- Рихванов Л.П. (2017) Радиоактивность и радиоактивные элементы как фактор геологической среды и его использование в науках о Земле. *Разведка и охрана недр*. **12**, 55-61.
- Субботин С.Б., Дубасов Ю.В. (2013) Радиоактивное загрязнение водной среды горного массива Дегелен. *Радиохимия*. **55**(6), 561-567.
- Торопов А.С. (2017) Формы нахождения цезия-137 в природных водах Семипалатинского испытательного полигона в модельных и натурных экспериментах. *Вестник Забайкальского государственного университета*. **23**(12), 59-68.
- Торопов А.С. (2020) Формы миграции техногенных радионуклидов в штольневых водотоках горного массива Дегелен Семипалатинского испытательного полигона. *Геохимия*. **65**(3), 300-310.
- Toropov A.S. (2020) Migration forms of anthropogenic radionuclides in tunnel waters at the Degelen Mountains, Semipalatinsk Test Site. *Geochem. Int.* **58**(3), 342-351.
- Торопов А.С., Панин М.С. (2011) Состояние подземных вод бывшего Семипалатинского испытательного ядерного полигона (экологическая оценка химического состава). *Мат. VII Междун. научн. конф. ... "Наука и образование – 2011"*. **2**, 243-249.
- Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters* (1995) 3rd ed. (Eds. W. Stumm, J.J. Morgan), N.Y.: Wiley, 1040 p.
- Baalousha M., Kammer F.V.D., Motelica-Heino M., Baborowski M., Hofmeister C., Le Coustumer P. (2006) Size-based speciation of natural colloidal particles by flow field flow fractionation, inductively coupled plasma-mass spectroscopy, and transmission electron microscopy, X-ray energy dispersive spectroscopy: Colloids-trace element interaction. *Environ. Sci. Technol.* **40**(7), 2156-2162.
- Baalousha M., Stolpe B., Lead J.R. (2011) Flow field-flow fractionation for the analysis and characterization of natural colloids and manufactured nanoparticles in environmental systems: A critical review. *J. Chromatogr. A*. **1218**(27), 4078-4103.
- Batley G.E. (1989) *Trace Element Speciation Analytical Methods and Problems*. CRC Press, 360 p.
- Bolea E., Gorris M.P., Bouby M., Laborda F., Castilho J.R., Geckeis H. (2006) Multielement characterization of metal-humic substances complexation by size exclusion chromatography, asymmetrical flow field-flow fractionation, ultrafiltration and inductively coupled plasma-mass spectrometry detection: A comparative approach. *J. Chromatogr. A*. **1129**(2), 236-246.
- Bouby M., Finck N., Geckeis H. (2012) Flow field-flow fractionation (FIFFF) coupled to sensitive detection techniques: a way to examine radionuclide interactions with nanoparticles. *Mineral. Mag.* **76**(7), 2709-2721.
- Bouby M., Geckeis H., Geyer F.W. (2008) Application of asymmetric flow field-flow fractionation (AsFIFFF) coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) to the quantitative characterization of natural colloids and synthetic nanoparticles. *Anal. Bioanal. Chem.* **392**(7-8), 1447-1457.
- Cho B.W., Choo O.C. (2019) Geochemical Behavior of Uranium and Radon in Groundwater of Jurassic Granite Area, Icheon, Middle Korea. *Water*. **11**, 1278.
- Claveranne-Lamolre C., Aupiais J., Lespes G., Frayret J., Pili E., Pointurier F., Potin-Gautier M. (2011) Investigation of uranium-colloid interactions in soil by dual field-flow fractionation/capillary electrophoresis hyphenated with inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta*. **85**(5), 2504-2510.
- Cuss C.W., Donner M.W., Grant-Weaver I., Noernberg T., Pelletier R., Sinnatamby R.N., Shotyk W. (2018) Measuring the distribution of trace elements amongst dissolved colloidal species as a fingerprint for the contribution of tributaries to large boreal rivers. *Sci. Total Environ.* **642**(6), 1242-1251.
- Cuss C.W., Glover C.N., Javed M.B., Nagel A., Shotyk W. (2020) Geochemical and biological controls on the ecological relevance of total, dissolved, and colloidal forms of trace elements in large boreal rivers: review and case studies. *Environ. Rev.* **28**, 138-163.
- Degueldre C., Joyce M.J. (2020) Evidence and uncertainty for uranium and thorium abundance: A review. *Prog. Nucl. Energy*. **124**(4), 103299.
- Environmental colloids and particles: behavior, separation and characterization* (2007) (ed. by K.J. Wilkinson, J.R. Lead) John, Wiley & Sons, 502 p.
- Equeenuddin S.M., Akhtar S., Bastia F., Rout S.S., Saikia P.J. (2020). Role of colloid in metal transport in river water around Jaduguda uranium mines, Singhbhum shear zone. *J. Earth Syst. Sc.* **129**(1). <https://doi.org/10.1007/s12040-019-1262-y>
- Farnham I.M., Johannesson K.H., Singh A.K., Hodge V.F., Stetzenbach K.J. (2003) Factor analytical approaches for evaluating groundwater trace element chemistry data. *Anal. Chim. Acta*. **490**(1-2), 123-138.
- Gorbunova E., Subbotin S. (2012) Study of Radionuclide Transport by Underground Water at the Semipalatinsk Test Site. *The New Uranium Mining Boom* (ed. Merkel B., Schippek M.) Berlin, Heidelberg: Springer, 335-342.
- Gorlachev I., Kharkin P., Dyussebayeva M., Lukashenko S., Gluchshenko G., Matiyenko L., Zheltov D., Kitamura A., Khlebnikov N. (2020) Comparative analysis of water contamination of the Shagan river at the Semipalatinsk test site with heavy metals and artificial radionuclides. *J. Env. Radioact.* **213**, 106110.
- Graser C., Banik N., Bender K.A., Lagos M., Marquardt C.M., Montoya V., Geckeis H. (2015). Sensitive Redox Speciation of Iron, Neptunium, and Plutonium by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **87**, 9786-9794.
- Guillaumont R., Fanghänel T., Fuger J., Grenthe I., Neck V., Palmer D.A., Rand M.H. (2003) *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. (Eds. F.J. Mompean) Michigan: Elsevier Science, 918 p.
- Ilina S.M., Lapitskiy S.A., Alekhin Y.V., Viers J., Benedetti M., Pokrovsky O.S. (2016) Speciation, size fractionation and transport of trace elements in the continuum soil water—mire—humic lake—river—large oligotrophic lake of a Subarctic watershed. *Aquat. Geochem.* **22**, 65-95.
- Itoh A., Kimata C., Miwa H., Sawatari H., Haraguchi H. (1996) Speciation of Trace Metals in Pond Water as Studied by Liquid Chromatography/Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**(12), 3469-3473.
- Lee B.D., Jeong C.H., Lee Y.C., Lee Y.J., Yang J.H. (2020). Statistical Analysis and Thermodynamic Equilibrium Modelling for Chemical Composition of Groundwater

- and Spring Water at Jeju Island, South Korea. *Water*. **777**(12), 1–18.
- Lind O.C., Oughton D.H., Salbu B., Skipperud L., Sickel M.A., Brown J.E. (2006) Transport of low $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio plutonium—species in the Ob and Yenisey Rivers to the Kara Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* **251**(1–2), 33–43.
- Mahoney J.J., Jakubowski R.T. (2008) *Assessment of uranyl sorption constant on ferrihydrite – comparison of model derived constants and updates to the diffuse layer model database // Uranium, mining and hydrogeology* (Eds. B. Merkel, A. Hasche-Berger). – Berlin; Heidelberg: Springer, 919–928.
- Makinen J. (1991) Similarity analysis using rank in till geochemistry. *Bull. Geol. Soc. of Finland*. **63**(1), 49–57.
- Malikova I.N., Strakhovenko V.D., Ustinov M.T. (2020) Uranium and thorium contents in soils and bottom sediments of lake Bolshoye Yarovoye, western Siberia. *J. Env. Radioact.* **211**, 106048.
- Markich S.J. (2002). Uranium speciation and bioavailability in aquatic systems: an overview. *The Sc. World J.* **2**, 707–729.
- Markich S.J., Brown P.L. (2019) *Actinide Speciation and Bioavailability in Fresh and Marine Waters. Enc. of Inorg. and Bioinorg. Chem.* doi.org/
<https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2559>
- Pacheco M.L., Havel J. (2001) Capillary zone electrophoretic (CZE) study of uranium(VI) complexation with humic acids. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **248**, 565–570.
- Placzek C.J., Heikoop J.M., House B., Linhoff B.S., Pelizza M. (2016) Uranium isotope composition of waters from South Texas uranium ore deposits. *Chem. Geol.* **437**, 44–55.
- Radomskaya V.I., Yusupov D.V., Pavlova L.M., Sergeeva A.G., Voropaeva E.N. (2017) Uch. Zap. Kazan. Univ. Ser. Est. Nauki. **159**(4), 602–617.
- Ragoussi M.E., Costa D. (2019) Fundamentals of the NEA Thermochemical Database and its influence over national nuclear programs on the performance assessment of deep geological repositories”, *J. Environ. Radioact.* **196**, 225–231.
- Reiller P.E., Descostes M. (2020) Development and application of the thermodynamic database PRODATA dedicated to the monitoring of mining activities from exploration to remediation. *Chemosphere*. **251**, 126301.
- Reimann C., Filzmoser P., Hron K., Kynčlová P., Garrett R.G. (2017) A new method for correlation analysis of compositional (environmental) data – a worked example. *Sci. of the Total Env.* **607–608**, 965–971.
- Rollin S., Eklund U. (2000) Determination of U(VI) and U(IV) by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry and its application to kinetic studies. *J. Chromatogr.* **884A**, 131–141.
- Rollinson H.R. (2014) *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. N.Y.: Routledge, 384 p.
- Salbu B., Kashparov V., Lind O.C., Garcia-Tenorio R., Johansen M.P., Child D.P., Sanchof R.C. (2018) Challenges associated with the behavior of radioactive particles in the environment. *J. Env. Radioact.* **186**, 101–115.
- Salbu B. (2006) Speciation of Radionuclides in the Environment. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 1–24.
<https://doi.org/10.1002/9780470027318.a6308>
- Toropov A.S. (2018) Fractionation of technogenic radionuclides species in water bodies of Semipalatinsk Test Site. *Bull. of the Tomsk Polytech. Univ. Geo Assets Eng.* **329**(6), 74–84.
- Toropov A.S., Soldatova E.A., Rikhvanov L.P. (2020) Forms of radionuclides (U and Th) migration in natural waters under different geochemical conditions based on computational and experimental data. *Bull. of the Tomsk Polytech. Univ. Geo Assets Eng.* **331**(12), 7–21.
- Ure A.M., Davidson C.M. (2002) *Chemical speciation in the environment*. Glasgow: Blackwell Science, 452 p.
- Vinró L., Mitchell P.I., Omarova A., Burkitbayev M., Jiménez Nápoles H., Priest N.D. (2009) Americium, plutonium and uranium contamination and speciation in well waters, streams and atomic lakes in the Sarzhal region of the Semipalatinsk Nuclear Test Site, Kazakhstan. *J. Env. Radioact.* **100**(4), 308–314.
- Wang Y., Cuss C.W., Shotyk W. (2020) Application of asymmetric flow field-flow fractionation to the study of aquatic systems: Coupled methods, challenges, and future needs. *J. Chromatogr. A.* **1632**, 461600.
- Yusupov D.V., Rikhvanov L.P., Baranovskaya N.V., Dorokhova L.A., Sudyko A.F. (2021) Bromine in the Poplar leaves of urban areas: natural and anthropogenic sources of scattering. *Bull. of the Tomsk Polytech. Univ. Geo Assets Eng.* **332**(1), 76–87.