

ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УРАНА В ВОДНЫХ ПРОБАЗ ОБЪЕКТА «КРИСТАЛЛ» В 2019 Г.

Светлана Юрьевна Артамонова

Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3, д.г.-м.н., старший научный сотрудник, тел. (383) 333-27-92, e-mail: artam@igm.nsc.ru

Дмитрий Юрьевич Троицкий

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3, ведущий инженер, тел. (383) 330-69-65, e-mail: dmitroitsk@ngs.ru

Владислав Егорович Ушницкий

Министерство экологии, природопользования и лесного хозяйства Республики Саха (Якутия), 677000, Россия, г. Якутск, ул. Дзержинского 3/1, главный специалист, e-mail: ushnitski@mail.ru

В работе обсуждаются первые результаты изучения изотопного состава урана в поверхностных водах, отобранных на площадке боевой скважины объекта мирного подземного ядерного взрыва «Кристалл». Изотопный состав урана изучался с применением масс-спектрометрии на индуктивно-связанной плазме.

Ключевые слова: поверхностные воды, уран, изотопы, геотехногенная система, мирный подземный ядерный взрыв (ПЯВ), Якутия, геоэкологические исследования

FIRST RESULTS OF STUDY OF ISOTOPE COMPOSITION OF URANIUM IN WATER SAMPLES OF THE “CRYSTAL” SITE

Svetlana Yu. Artamonova

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, 3, Akademika Koptyuga Ave., Novosibirsk, 630090, Russia, Dr. Sc., Senior researcher, tel. (383) 333-27-92, e-mail: artam@igm.nsc.ru

Dmitrii Yu. Troitskii

A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 3 Akademika Lavrent'ev Ave, Novosibirsk, 630090, Russia, Senior engineer, tel. (383) 330-69-65, e-mail: dmitroitsk@ngs.ru

Vladislav E. Ushnitskii

Ministry of Ecology, Nature management and Forestry of the Sakha Republic (Yakutia), 31/1 Dzerzhinskogo, 3/1, Yakutsk, 67700, Russia, Senior specialist, e-mail: ushnitski@mail.ru

The first results of isotope composition of uranium of surface water of the peaceful underground nuclear explosion “Crystal” site are discussed. The isotope ratio is determined by the mass-spectrometry on the inductively coupled plasma.

Keywords: surface water, uranium, isotope, geotechnogenesis system, peaceful underground nuclear explosion (PUNE), Yakutia, geoecological research

Введение

С 1990-х гг. после рассекречивания в бывшем СССР объектов мирных подземных ядерных взрывов (ПЯВ) началось их широкое радиоэкологическое изучение. Актуальность изучения объектов ПЯВ не вызывает сомнений, поскольку с ними связаны риски распространения радионуклидов и специфической группы химических элементов в среде обитания человека. ПЯВ «Кристалл» мощностью 1.7 кт в тротиловом эквиваленте был проведен в 1974 г. в 9 км к северо-востоку от г. Удачный на глубине 98 м для получения навала (рис. 1). В 1992 г. навал над устьем боевой скважины был засыпан обломочным материалом и дополнительно досыпан в 2007 г., тем самым был сформирован так называемый «саркофаг», а вокруг площадки поставлен забор. В 2019 г. на площадке боевой скважины ПЯВ «Кристалл» наряду с выходом подземных рассолов впервые было выявлено просачивание из недр уран-содержащих сульфатных стоков [1]. Концентрация урана в этих стоках до 30-ти раз превышала местный фоновый уровень в речной воде.

Вопрос об источнике урана в сульфатных стоках площадки ПЯВ «Кристалл» остается открытым. Изотопные исследования могли бы пролить свет на него. Известно, что природный уран состоит из 3-х изотопов с массовым отношением в земной коре: $^{238}\text{U} : ^{235}\text{U} : ^{234}\text{U} = 99.2745 : 0.72 : 0.0055$ [2]. В природных водных системах радиоактивное отношение четных изотопов $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, как правило, бывает неравновесным (> 1) как следствие эффекта Чердынцева-Чалова [3], и он, главным образом, может свидетельствовать о природных экзогенных процессах [4]. В нашем случае наиболее показательны изотопные отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$, связанные с ^{235}U , так называемым, оружейным ураном. В уране, прошедшем через технологические процессы обогащения, $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ будет смещенным, тогда как в современных природных системах земной коры массовое отношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ постоянно и равно 137.88 [2], что также справедливо для природных водных систем.

Целью настоящей работы было определить изотопное отношение урана в пробах поверхностных и грунтовых вод площадки боевой скважины ПЯВ «Кристалл».

Методы и материалы

В 2019 г. на площадке ПЯВ «Кристалл» и из местных водотоков отобрана коллекция поверхностных вод (25 проб) и две пробы грунтовых вод из наблюдательных скважин на площадке ПЯВ «Кристалл» (рис. 1). В полевых условиях в день отбора пробы фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента», консервировали добавлением концентрированной азотной кислоты из расчета 4 мл на 1 л. В качестве фоновой выбрана точка на р. Далдын в 12 км выше по течению от г. Удачный и участков промышленного освоения недр.

Содержание ^{238}U и изотопное отношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в пробах воды определяли масс-спектрометрическим методом на приборе Agilent 8800 с тройным квадруполем (Agilent Technologies, США). Для устранения интерференций, вызванных полиатомными ионами, применяли реакционно-столкновительную ячейку с гелием в качестве реакционного газа.

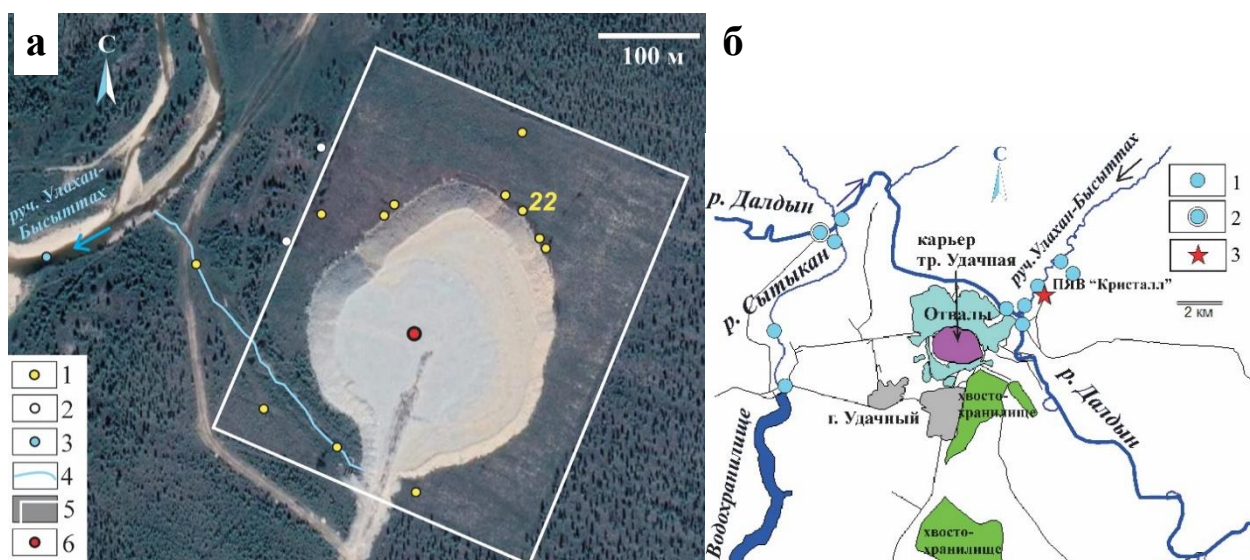


Рис. 1. Схема отбора водных проб на площадке ПЯВ «Кристалл» (а) и из местных рек (б) в 2019 г. Условные обозначения:

- а) 1 – поверхностные воды, 2 – грунтовые воды из скважин, 3 – проба из р.Улахан-Бысытта, 4 – ручеек без названия, 5 – забор, 6 – столб –репер над устьем боевой скважины; б) 1 – точка отбора на реке, 2 – фоновая точка, 3 – объект ПЯВ «Кристалл»

Предел обнаружений урана в анализируемом растворе составляет 3 нг/л. Относительное стандартное отклонение определения концентраций урана в пробах не превышает 10 %, что соответствуют требованиям количественного анализа.

По сравнению с элементным анализом время замеров сканирования изотопов было значительно увеличено: раствор вводился в прибор (впрыскивался) в течение 20 мин непрерывно с постоянной скоростью, при этом проводился многократный отсчет масс-спектров на каждой массе в диапазоне 235 – 238 а.е.м. для накопления достаточного количества измеренных данных для их статистической обработки. Измерения в пробах воды проводили напрямую, а для части проб с повышенной минерализацией – в разбавленном в 100 и более раз виде для снижения влияния матрицы. Для большинства проб относительная погрешность измерений ^{238}U была не более 1.5 %, а ^{235}U – не превышала 10 % (табл. 1). Весьма низкие концентрации урана в исходных пробах, наличие в анализируемых растворах водной матрицы (макро- и микроэлементов) не позволили снизить погрешность.

В качестве контроля использовали растворы стандартов магматических горных пород: альбитизированного гранита СГ-1А (ГСО 520-84П) и кварцевого диорита СКД-1 (ГСО 6103-91) с аттестованным содержанием урана 63 мг/кг и ориентировочным содержанием 2 мг/кг соответственно. Растворы получены путем кислотного разложения несколько мг навески стандартных проб. Исходили из того, что этим природным объектам присущи природные отношения изотопов, близкие к $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88$ [2]. Кроме того, периодические замеры стан-

дартов в начале, в середине и в конце измерений на масс-спектрометре позволяли проводить внутренний приборный контроль.

Результаты

Концентрации урана и изотопные отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в речной воде и поверхностных и грунтовых водах площадки ПЯВ «Кристалл» приведены в табл. 1. Результаты замеров растворов стандартных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Изотопное отношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ по результатам масс-спектрометрических измерений

проба	место отбора	U, мкг/дм ³	²³⁵ U, cps	²³⁸ U, cps	²³⁸ U/ ²³⁵ U
р. Сытыкан					
5а	в 360 м ниже плотины водохранилища	0.27	~*276	37140±640	~ 134.56
4а	в 3 км ниже водохранилища	0.52	614±47	87010±1100	141.81
1а	в 500 м выше устья	0.53	861±43	119560±1430	138.86
р. Далдын					
3а	в 500 м выше устья р. Сытыкан, фон	0.15	~ 255	34970±430	~ 137.33
2а	в 1 км ниже т. 3а	0.48	534±43	74000±850	138.47
9а	в 500 м выше устья р. Улахан-Бысытта	0.58	554±40	76900±990	138.89
10а	в 1 км ниже т. 9а	0.44	550±45	75270±840	136.82
28а	в 2 км выше устья р. Киенг	0.76	398±36	55000±1360	138.13
29а	в 300 м ниже т. 28а	0.49	385±38	53030±1730	137.81
31а	в 400 м ниже т. 29а	0.67	352±31	49170±670	139.79
р. Улахан-Бысытта и ее приток					
11а	в 1.2 км выше объекта «Кристалл»	0.18	434±41	59630±680	137.29
12а	левый приток, около т. 11а	0.26	210±20	28870±330	137.59
13а	около объекта «Кристалл»	0.14	~ 107	14900±250	~ 139.54
8а	в 500 м выше устья	0.22	1271±76	177790±1810	139.87
площадка объекта ПЯВ «Кристалл»					
14а	грунтовая вода	0.58	~ 82	11050±220	~ 134.83
15а	из наблюдательных скважин	0.48	~106	15100±250	~142.81
18а	сток из-под саркофага, юго-западное подножье	9.01	1538±79	217060±1750	141.16
17а	верхнее течение ручья	11.56	2761±123	384540±2500	139.27
16а	нижнее течение ручья	5.66	1110±56	155690±2310	140.22
19а	северо-западное подножье саркофага	4.42	1032±49	142870±1540	138.41
20а		4.58	719±48	99180±900	137.88
21а	северное подножье саркофага	0.87	246±24	31900±790	129.83
22а		0.70	~132	18840±1570	~143.09
23а		1.91	~251	34410±2030	~137.34
24а		0.97	~164	22630±1240	~138.09
25а	юго-восточное подножье саркофага	0.33	~41	5780±440	~139.70
26а	площадка, лужа	0.94	514±62	71410±2780	138.88
X	холостая проба	0.003	-	-	-

cps – интенсивность сигнала (импульс/сек), * ~ приближительное значение.

Таблица 2

Изотопное отношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в растворах стандартных образцов

стандарт	горная порода	U, мг/кг	масс-спектрометрические измерения	^{235}U , cps	^{238}U , cps	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$
СКД-1	кварцевый диорит	2,0*	начало замеров	355±35	49580±580	139.64
СГ-1А	альбитизированный гранит	63.0	начало замеров	312±33	42940±720	137.77
			середина замеров	358±43	49940±1260	139.62
			конец замеров	323±35	44930±660	139.09

*- ориентировочное содержание

Обсуждение

Изотопное отношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в растворах стандартных образцов соответствует природному значению в пределах погрешности измерений, которая не превышала 12.1 % (табл. 2). Эти данные в течение эксперимента практически не изменялись (в пределах погрешности), что указывает на стабильные условия работы прибора во время замеров.

Анализы показали, что изотопные отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в водных пробах площадки ПЯВ «Кристалл» не отличаются от местной речной воды и в целом соответствуют природному отношению (табл. 1). При повторном масс-спектрометрическом сканировании 5-ти проб получили практически те же данные $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношения (рис. 1).

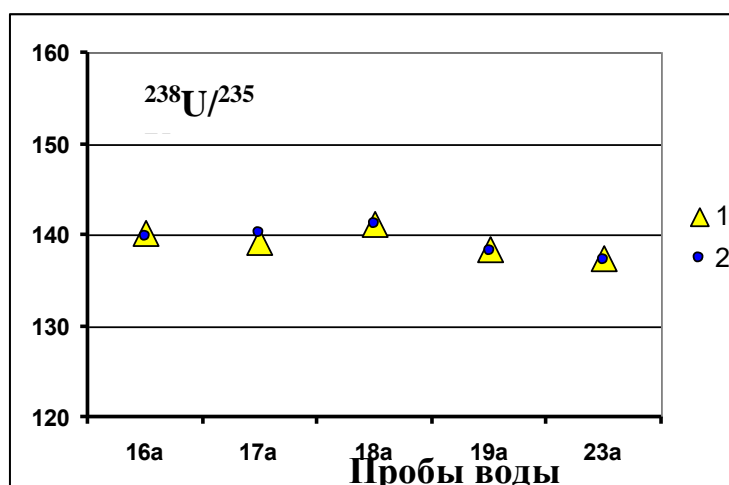


Рис. 1. Результаты повторного замера изотопного отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в водных пробах. По горизонтальной оси – номера проб. Условные обозначения:

1 – результаты 1-го замера; 2 – результаты 2-го замера.

Заключение

Масс-спектрометрическое сканирование водных проб напрямую, без специальной подготовки показало, что изотопное отношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ водных проб площадки ПЯВ «Кристалл» не отличается от $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в местной речной воде и близко к природному отношению 137.88, присущему для земной коры. Относительная погрешность анализов для большинства проб не превышала 10 %. Присутствие матрицы водных проб, исходно низкие концентрации урана (всего от долей до первых мкг/дм³) стали основными факторами, приведшими к значительной относительной погрешности замеров импульсов ^{235}U и, следовательно, определения изотопного отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. Многократное разбавление солоноватых проб (с высокой минерализацией) для снижения помех матрицы также увеличили погрешность измерений. Для установления более точных вариаций изотопного отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в пробах воды площадки объекта «Кристалл» необходимо предусмотреть возможность очистки проб от мешающей матрицы или выделения урана из водных проб в виде концентрированного раствора.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-45-140020, по государственному заданию ИГМ СО РАН, по государственному заказу № Ф.2019.473808 в рамках программы «Обеспечение экологической безопасности, рационального природопользования и развитие лесного хозяйства РС (Я) на 2018–2022 годы»

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Артамонова С.Ю., Ушницкий В.Е., Троицкий Д.Ю., Шуваева О.В., Полякова Е.В. Химический состав поверхностных вод объекта «Кристалл» и содержание в них урана в 2019 г. // ИНТЕРЭКСПО ГЕО-Сибирь. Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология. Матер. XVI Международной конференции 20-24 апреля 2020 г. – Новосибирск: Изд-во ИНГГ СО РАН, 2020. – С. 298–310. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44165954>.
2. Treatise on Geochemistry/ editors K.K. Turekian, H.D. Holland. Publisher: Elsevier Science. – 2003. – 7800 p. ISBN-10: 0080437516.
3. Рихванов Л.П. Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиэкологии: учебное пособие. – Томск: СТТ, 2009. – 430 с.
4. Восель Ю.С., Страховенко В.Д., Макарова И.В. Поведение урана и марганца в процессе диагенеза карбонатных осадков малых озер Байкальского региона // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 462. – № 3. – С. 335.

REFERENCES

1. Artamonova S.Yu., Ushnickij V.E., Troickij D.YU., Shuvaeva O.V., Polyakova E.V. Himicheskij sostav poverhnostnyh vod ob"ekta «Kristall» i sodержanie v nih urana v 2019 g. // INTEREKSPPO GEO-Sibir'. Nedropol'zovanie. Gornoe delo. Napravleniya i tekhnologii poiska, razvedki i razrabotki mestorozhdenij poleznyh iskopaemyh. Ekonomika. Geoekologiya. Mater. XVI Mezhdunarodnoj konferencii 20-24 aprelya 2020 g. – Novosibirsk: Izd-vo INGG SO RAN, 2020. – S. 298-310. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44165954>.

2. Treatise on Geochemistry/ editors K.K. Turekian, H.D. Holland. Publisher: Elsevier Science, 2003. 7800 p. ISBN-10: 0080437516.
3. Rihvanov L.P. Radioaktivnye elementy v okruzhayushchej srede i problemy radioekologii: uchebnoe posobie. – Tomsk: STT, 2009. – 430 s.
4. Vosel' Yu.S., Strahovenko V.D., Makarova I.V. Povedenie urana i marganca v processe diagenеза karbonatnyh osadkov malyh ozer Bajkal'skogo regiona // Doklady Akademii nauk. -2015. – V. 462. – Issue 3. – P. 335.

© С. Ю. Артамонова, Д. Ю. Троицкий, В. Е. Уиницкий, 2021