

Ф. Ф. Дульцев¹, В. А. Завалей², Н. Э. Медешова², К. О. Жинак², Б. Т. Тұрдалі³

Неравновесное состояние нуклидов радиевого ряда в природных водах южных районов Республики Казахстан

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука,
г. Новосибирск, Российская Федерация

²КазНИТУ имени К.И.Сатпаева, г. Алматы, Республика Казахстан

³ТОО «Viridi Navitas»

e-mail: DultsevFF@ipgg.sbras.ru

Аннотация. В работе рассмотрено равновесно-неравновесное состояние нуклидов радиоактивного ряда радия. Изучение активности нуклидов относительно материнского изотопа (^{238}U) позволило установить ряд закономерностей. В пределах южных районов Республики Казахстан отношение $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ варьируется в значительных пределах (от 0,004 до 133,6). Характерно, что при низких содержаниях урана (0,58 мг/л) активность изотопа ^{234}Th существенно преобладает, тогда как рост концентрации родительского изотопа сопровождается снижением удельной активности ^{234}Th и отношение становится менее единицы. Аналогичный тренд прослеживается для ^{230}Th , ^{210}Pb и ^{210}Po . В отличие от них, ^{226}Ra демонстрирует хаотичное распределение без явных зависимостей. Повсеместное пересыщение подземных вод ^{222}Rn до 5550 Бк/л является следствием интенсивной миграции данного газа из эманлирующего коллектора при распаде материнских нуклидов.

Ключевые слова: подземные воды, радиоактивный ряд радия, неравновесное состояние, южный Казахстан

F. F. Dultsev¹, V. A. Zavaley², N. A. Medeshova², K. O. Zhynak², B. T. Turdali³

Nonequilibrium state of the nuclides of radium decay series in the natural waters of southern regions of the Republic of Kazakhstan

¹Trofimuk Institute of Petroleum geology SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

²Satbaev University, Almaty, Kazakhstan

³TOO «Viridi Navitas»

e-mail: DultsevFF@ipgg.sbras.ru

Abstract. The equilibrium - nonequilibrium state of nuclides of the radium decay series is considered. Investigation of the activity of nuclides with respect to the parent isotope (^{238}U) allowed us to establish a number of regularities. In the southern regions of the Republic of Kazakhstan, the $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratio varies within a broad range (from 0,004 to 133,6). It is characteristic that at low uranium content (0,58 mg/L) the activity of ^{234}Th isotope dominates significantly ($^{234}\text{Th}/^{238}\text{U} > 1$), while an increase in the concentration of the parent isotope is accompanied by a decrease in the specific activity of ^{234}Th , and the ratio becomes smaller than unity. A similar trend is observed for ^{230}Th , ^{210}Pb and ^{210}Po . Unlike for these isotopes, ^{226}Ra demonstrates chaotic distribution without any distinct trends. Widespread supersaturation of groundwaters with ^{222}Rn up to 5550 Bq/L is a consequence of intense migration of this gas from the emanating reservoir as a result of the decay of parent nuclides.

Keywords: groundwaters, radium decay series, nonequilibrium state, southern Kazakhstan

Введение

С геологической точки зрения территория исследования расположена на стыке горноскладчатой области, сложенной разновозрастными метаморфическим, магматическими и осадочными сильнодислоцированными породами, и платформенной областью с сильнодислоцированным фундаментом и достаточно мощным осадочным чехлом мезо-кайнозойского возраста. На юге территории, в высокогорных районах, нередко весной и летом отмечаются ливневые дожди, формирующие кратковременные паводки рек. В северном направлении годовое количество осадков снижается, не превышая 300-500 мм в предгорных районах, и до 100-200 мм в степных районах. Территория исследования характеризуется преобладанием сухого жаркого лета и резкими сезонными и суточными колебаниями температуры окружающего воздуха, и как следствие концентрированием химических элементов в природных водах. Такое геологическое строение и географо-климатические условия региона обуславливают выщелачивание радиоактивных элементов (главным образом уран) из магматических и метаморфических пород, их дальнейшую миграцию, перенос, рассеивание и концентрирование. В пределах южных районов Республики Казахстан открыто большое количество месторождений и проявлений урана, приуроченные как к палеозойскому складчатому основанию, так и к мезозой-кайнозойскому платформенному чехлу. Несмотря на слабую радиоактивность урана (примерно $1,68 \times 10^6$ Бк/г), его продукты полураспада (особенно радий-226 и радон-222) вносят существенный вклад в общий радиационный фон. Целью настоящей работы является обобщение имеющихся данных по геохимии подземных вод и распределении в них радиоактивных элементов радиевого ряда (*ряд нуклидов с массовым числом $4n+2$*) – одной из четырех природных цепочек последовательных радиоактивных превращений, начинающийся с долгоживущего нуклида ^{238}U и завершающийся стабильным изотопом ^{206}Pb (Таблица..., 1976). Особую значимость проблема радиоактивности природных вод приобретает в населенных пунктах, где используются воды нецентрализованного водоснабжения.

Методы и материалы

В основу исследования положены результаты ретроспективных (АО «Волковгеология») и собственных определений подземных водах, отобранных из родников и водозаборных скважин во время полевых работ 2023-2025 годов (рис. 1). Методика определения подробно описана в работах авторов (Novikov et al., 2021; Medeshova et al., 2024; и др.). Размер общей геохимической выборки по подземным водам южных районов Республики Казахстан представлен данными по 3630 пробам. Количество определений по отдельным радионуклидам распределилось следующим образом: уран-238 – 3532 замера; торий-234 – 203; торий-230 – 48; Радий-226 – 656; радон-222 – 776; свинец-210 – 223; полоний-210 – 47 замеров.

Результаты и обсуждение

На территории исследования выделяются четыре крупных гидрогеологических районов, приуроченные к палеозойским складчатым системам и платформенным структурам. (Гидрогеология..., 1970; Medeshova et al., 2025 и др.). Каждая из них

включает бассейны первого порядка, различающиеся тектоническим строением, условиями формирования и характером подземного стока. На востоке выделяется Енисей-Алтае-Саянский регион, приуроченный к системе новейших тектонических поднятий, в основании которых сочетаются крупные блоки герцинид, каледонид и байкалид с наложенными разновозрастными впадинами, осадочный чехол которых выполнен породами от протерозойского до кайнозойского возраста.

Для Енисей-Саяно-Алтайского региона характерна наименьшая концентрация радионуклидов – активность радона не превышает 499,5 Бк/л при среднем показателе по всему региону 40,3 Бк/л. Предельные значений концентраций для ^{238}U (рис. 1) и ^{226}Ra не превышают 910 мкг/л и $2,1 \times 10^{-5}$ мкг/л. Значения ^{210}Pb и ^{210}Po установлены лишь в одной пробе и равняются 0,2 мкг/л. Нуклиды ^{230}Th и ^{234}Th в данном гидрогеологическом регионе не обнаружены.

На юге территории исследования расположен Жетысу Алатау-Тянь-Шаньский регион, приуроченный к одноименным палеозойским складчатым системам, включающий ряд межгорных впадин с мезо-кайнозойским заполнением. На территории Жетысу-Алатау-Тянь-Шаньского региона экстремально высокие концентрации установлены для ^{238}U и ^{222}Rn . Максимальное значение урана достигает 16 мг/л (при среднем показателе 372,4 мкг/л). Радон характеризуется значениями до 5098,6 Бк/л (среднее значение – 230,7 Бк/л). Для остальных радионуклидов установлены следующие концентрации. Значения ^{226}Ra достигают 71×10^{-5} (среднее значение – 14×10^{-6}), содержание ^{210}Pb варьируется до 0,3 мкг/л (среднее – 0,15 мкг/л), для ^{210}Po максимальная концентрация достигает 0,21 мкг/л (среднее значение 0,06 мкг/л), для ^{230}Th и ^{234}Th концентрации доходят до 84×10^{-4} мкг/л (среднее значение 4×10^{-3} мкг/л и 3×10^{-9} мкг/л (при среднем значении $2,5 \times 10^{-10}$ мкг/л) соответственно.

Центрально-Казахстанский регион приурочен к Центрально-Казахстанской складчатой области, сложенной в основном каледонидами с подчиненными блоками герцинид. Складчатая область включает выступы древних докаледонских блоков. Максимальный уровень загрязнения радиоактивными элементами наблюдается на территории Скифско-Туранского и Центрально-Казахстанского регионов, где зафиксированы максимальные значения по ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{230}Th и ^{234}Th . Центрально-Казахстанский гидрогеологический регион характеризуется высокими значениями концентраций ^{230}Th и высокой активностью ^{222}Rn . Значения радона достигают 5550 Бк/л, что является наивысшим показателем в пределах южных районов Казахстана. Максимальная концентрация ^{230}Th равняется 22×10^{-3} мкг/л (среднее значение – 12×10^{-3} мкг/л). Для ^{238}U установлено значения до 8000 мкг/л при среднем показателе 107,5 мкг/л; для ^{226}Ra – 46×10^{-6} (среднее – 44×10^{-7}), для ^{210}Pb – до 5,7 мкг/л (среднее – 2,5 мкг/л); для ^{210}Po – 0,15 мкг/л (среднее – 0,1 мкг/л); для ^{234}Th – 62×10^{-10} (среднее – 13×10^{-10}).

На западе выделяется Скифско-Туранский регион, выделенный в периферийной части древней Восточно-Европейской платформы. В пределах Скифско-Туранского региона активность ^{222}Rn в отдельных точках возрастает до 5400 Бк/л (среднее значение – 123,7 Бк/л). По сравнению с другими гидрогеологическими регионами исследуемой территории, на данной площади фиксируются максимальные

значения ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{234}Th . ^{226}Ra доходит до значения 12×10^{-4} мкг/л (среднее значение 22×10^{-6} мкг/л), ^{210}Pb – 12,05 мкг/л (среднее значение 0,6 мкг/л), ^{210}Po – 8,3 мкг/л (среднее значение 0,68 мкг/л), ^{234}Th – 3,7 мкг/л (среднее значение – 1,6 мкг/л). Значения концентрации ^{230}Th не превышают 0,015 мкг/л, его среднее значение по региону – 45×10^{-4} мкг/л. Значения ^{238}U достигают 2600 мкг/л (среднее значение по региону – 45,9 мкг/л).

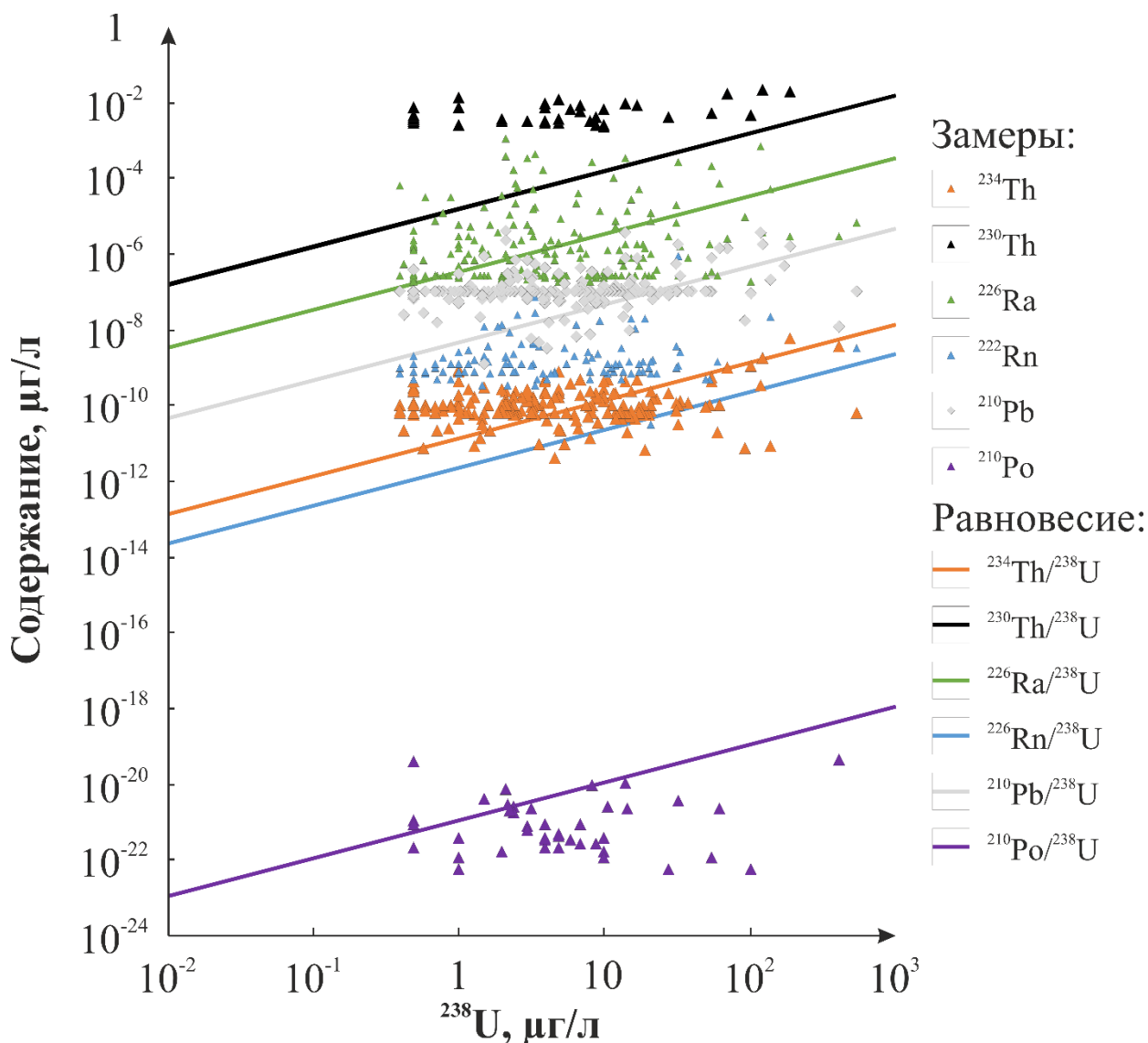


Рис. 1. Распределение содержаний дочерних изотопов по отношению к урану-238 в природных водах южных районов республики Казахстан.

Такие различия содержания обусловлены различной подвижностью радионуклидов одного ряда. Уран достаточно широко распространен в природе, его содержание в земной коре составляет 10^{-4} % масс., при этом основная часть содержится в изверженных породах. Уран обладает высокой активностью (Brown et al., 2012), реагирует практически со всеми химическими элементами (за исключением инертных газов) и образует соединения со степенями окисления +3, +4,

+5 и +6. В процессе распада ^{238}U образуется торий (^{234}U - ^{234}Th - ^{234}Pa (короткоживущий нуклид)- ^{230}Th), миграционная способность которого в сравнении с ураном значительно ниже. В кислых водах торий может образовывать соединения со степенью окисления +4, но при контакте с нейтральными водами осаждается и мигрирует преимущественно в виде коллоидных частиц или сорбированных на взвешных форм. При этом практически полностью (98,3–99,9%) и очень прочно сорбируется из растворов почвами, прочно связывается с оксидами железа и марганца, глинами, органическим веществом и др. (Moore, 1981; Рачкова и др., 2010). При нормальных условиях Th/U отношение в природных водах всегда меньше единицы. В природных водах южного Казахстана отношение ^{234}Th к ^{238}U меняется в широком диапазоне (рис. 1). При этом отмечается тенденция его уменьшения при росте содержаний ^{238}U , что обуславливается различными геохимическими обстановками. Во всех проанализированных объектах содержания ^{230}Th превышают равновесное, но также прослеживается тенденция приближения к равновесию с увеличением концентраций ^{238}U .

Следующим членом радиоактивного ряда является ^{226}Ra , содержащийся во всех урановых рудах. Равновесным состоянием в руде на 1 г ^{238}U принято считать $3,4 \times 10^{-7}$ г ^{226}Ra (Радиохимия ..., 1978). По своим химическим свойствам радий сходен с барием и другими щелочноземельными металлами. Он обладает значительно большей миграционной способностью чем уран и торий (Knauss et al., 1978), активно вымывается из руд и формирует вторичные минералы, изоморфно заменяя барий, кальций и др. В поверхностных условиях важным способом накопления является «биоаккумуляция» – замещение кальция в живых организмах. В природных водах южных районов республика Казахстан отношение ^{226}Ra к ^{238}U изменяется в широком диапазоне, зависимости не выявлены.

Вследствие радиоактивного распада ^{226}Ra образуется ^{222}Rn , единственный газообразный член ряда, являющийся типичным представителем подгруппы инертных газов. Радон содержится в природных водах в виде газа, а его растворимость определяется физическими параметрами среды (главным образом температурой). В радиевом ряду радон обладает наивысшей миграционной способностью, преодолевая значительные расстояния в проницаемых породах (например, в песчаниках) и в тектонически нарушенных зонах. На основе этих свойств основан метод радоновой съемки для оконтуривания рудных тел и разломов. В южных районах республики Казахстан практически во всех пробах природных вод отношение ^{222}Rn к ^{238}U закономерно превышает равновесное.

В результате распада радона образуется ^{218}Po , период полураспада которого составляет чуть более трех минут. Далее в цепочке радиоактивных превращений происходит быстрая последовательность α - и β -распадов до долгоживущего ^{210}Pb . Свинец достаточно широко распространен в природе, его содержание в земной коре составляет $1,6 \times 10^{-3}$ % масс., и он встречается как в осадочных, так и в магматических породах (Химия... 1982; Clulow et al., 1998). В содержащих уран и торий минералах свинец чаще всего имеет радиогенную природу и может быть вынесен кислыми дренажными водами. Сформировавшийся в растворе в ходе радиоактивного превращения радона свинец может находиться в растворенной

(в ионной форме, в виде неорганических и органических комплексов) и коллоидной формах, а также во взвешенном состоянии. Свинец относится к малоподвижным элементам, его миграция контролируется сорбцией, осаждением труднорастворимых фаз и комплексообразованием. В открытых гидрогеологических системах секулярное равновесие не достигается вследствие различных миграционных способностей отдельных членов ряда и значительной потери ^{222}Rn из системы (Asikainen..., 1981). В природных водах южного Казахстана отношение ^{210}Pb к ^{238}U меняется в широком диапазоне (рис. 1). При этом отмечается тенденция уменьшения этого отношения при росте содержаний ^{238}U . Далее в цепочке радиоактивных превращений, с вероятностью 99%, образуется ^{210}Bi , с периодом полураспада около пяти суток. Его содержание представляет значительную аналитическую сложность из-за короткого периода полураспада, ультранизких концентраций, химического сходства с другими металлами и многое другое (Еникеев, 1973; Запорожец и др., 1995). В пределах территории исследования определения не проводились. Висмут – один из наименее подвижных элементов в природных водах из-за интенсивного гидролиза, низкой растворимости соединений и высокой сорбции. В кислых дренажных водах он может находиться в формах Bi^{3+} , BiO^+ либо образовывать хлоридные комплексы. При переходе от кислых к нейтральным водам быстро осаждается в форме BiOОН или Bi(ОН)_3 . При контакте с сероводородными водами образует практически нерастворимый сульфид Bi_2S_3 , а также сорбируется на глинах и песках, содержащих железо и марганец. Дочерний нуклид ^{210}Po также имеет достаточно низкую миграционную способность. В водных средах его перенос осуществляется преимущественно в коллоидной форме или в составе взвешенных частиц. В природных водах республики Казахстан практически во всех водах отношение ^{210}Po к ^{238}U не превышает равновесное. Заканчивается радиевый ряд образованием стабильного изотопа ^{206}Pb , имеющего такие же химические свойства, как и ^{210}Pb . В замкнутой системе (например, минералы) количество накопленного ^{210}Pb прямо пропорционально времени и исходному содержанию родоначальника радиевого ряда – ^{238}U . В природных водах секулярное равновесие обычно не достигается.

Заключение

На территории исследования максимальный уровень загрязнения радиоактивными элементами наблюдается на территории Скифско-Туранского и Центрально-Казахстанского регионов, где зафиксированы максимальные значения всех нуклидов радиоактивного ряда радия. Несколько ниже концентрации всех членов радиактивного ряда зафиксированы в Центрально-Казахстанском и Жетысу-Алатау-Тянь-Шаньском регионах. наименьшая активность радионуклидов радиевого ряда установлена в пределах Енисей-Саяно-Алтайского региона. Изучение активности нуклидов относительно материнского изотопа позволило установить ряд закономерностей. В гидрогеологических системах Южного Казахстана величина отношения $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ варьируется в значительных пределах. Характерно, что при низких содержаниях урана активность изотопов тория существенно преобладает ($^{234}\text{Th}/^{238}\text{U} > 1$), тогда как рост концентрации родительского изотопа сопровождается снижением удельной

активности ^{234}Th и отношение становится менее единицы. Аналогичный тренд прослеживается для ^{230}Th , ^{210}Pb и ^{210}Po . В отличие от них, ^{226}Ra демонстрирует хаотичное распределение без явных зависимостей. Повсеместное перенасыщение подземных вод ^{222}Rn является следствием интенсивной миграции данного газа из эманулирующего коллектора при распаде материнских нуклидов.

Благодарности

Исследования выполнены при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан грант ИРН АР26195333 «Минеральные воды Жетысу-Алатау-Балхашского бассейна: изотопно-геохимические особенности, механизмы формирования и бальнеологическая ценность» (№ 2025–2027ГФ/398 от 06.10.2025 г).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гидрогеология СССР. Т. XXXVI. Южный Казахстан. – М.: Недра, 1970.
2. Кикоин И. К. Таблицы физических величин. – Рипол Классик, 1976.
3. Гидрогеология СССР. Т. XXXVI. Южный Казахстан. – М.: Недра, 1970.
4. Medeshova, N. A., Novikov, D. A., Zhinak, K. O., Makyzhanova, A. T., Zapparov, M. R., Orynbeke, A. M., Dultsev, F. F. Uranium in the groundwaters of the Republic of Kazakhstan. Groundwater for Sustainable Development, 2025, Vol. 31, Article 101527.
5. Brown M.A., Paulenova A., Gelis A.V. Aqueous Complexation of Thorium(IV), Uranium(IV), Neptunium(IV), Plutonium(III/IV), and Cerium(III/IV) with DTPA // Inorganic Chemistry. 2012. V. 51. PP. 7741–7748
6. Moore, W. S. The thorium isotope content of ocean water. Earth and Planetary Science Letters, 1981, Vol. 53, No. 3, pp. 419–426.
7. Рачкова Н.Г., Шуктомова И.И. Состояние в почвах естественных радионуклидов урана, радия и тория (обзор) // Почвоведение, 2010. № 6. С. 698
8. Несмеянов Ан. Н. Радиохимия. — 2-е изд., перераб.- М.: Химия, 1978. —560 с.
9. Knauss, K.G., Ku, T.L. and Moore, W.S. (1978). Radium and Thorium Isotopes in Surface Waters of East Pacific and Coastal Southern-California. Earth and Planetary Science Letters 39(2): 235-249.
10. Ред. Бокрис Дж. О. М.Химия окружающей среды: пер. с англ. 1982. 672 с.
11. Clulow F.V., Davé N.K., Lim T.P., Avadhanula R. Radionuclides (lead-210, polonium-210, thorium-230, and-232) and thorium and uranium in water, sediments, and fish from lakes near the city of Elliot Lake, Ontario, Canada // Environmental Pollution. 1998. V. 99. PP. 199–213.
12. Asikainen M. State of disequilibrium between ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra and ^{222}Rn in groundwater from bedrock //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1981. – Т. 45. – №. 2. – С. 201-206.
13. Еникеев Н. И. К миграции висмута в природных водах //Узбекский геологический журнал, 1973. № 2. - с. 23 - 26.
14. Запорожец О.А., Зинченко Н.М., Наджафова О.Ю., Сухан В.В. Твердофазный реагент для определения микроколичеств висмута (III) в воде // Химия и технология воды, 1995.- т.17.-N 6.-с.588 592.

© Ф. Ф. Дульцев, В. А. Завалей, Н. Э. Медешова, Қ. О. Жинақ, Б. Т. Тұрдалі, 2026