

**Бондаренко Г.Н., Маринич О.В., Колябина И.Л.**

*Институт геохимии окружающей среды*

## **ОЦЕНКА ДИНАМИКИ ВЫНОСА ПРИРОДНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ХВОСТОХРАНИЛИЩ ПРОИЗВОДСТВА УРАНА**

*Показано, что дефицит  $^{210}\text{Pb}$  в хвостохранилище «Днепровское», г. Днепропетровск, эквивалентный его нерадиоактивным потерям около  $1 \cdot 10^{12}$  Бк/год, отражает динамику выноса продуктов радиоактивного распада  $^{226}\text{Ra}$ .*

### **Введение**

При выщелачивании урана из руды основная его часть переходит в раствор, а твердый остаток, так называемая «песчаная фракция», после промывки поступает на хвостохранилище вместе с остатком урана и природными радионуклидами уран-ториевого ряда, которые не были изъяты в урановый концентрат.

В Днепропетровске расположен ряд хвостохранилищ, в которых накоплено в общей сложности 42 млн. т подобных отходов производства урана. С точки зрения соблюдения радиационной безопасности, хвостохранилища не были достаточно обеспечены инженерными средствами изоляции от окружающей среды. Кроме выделения газообразного радона и распыления шлама, определенную опасность представляет вынос радионуклидов из хвостохранилищ в водную среду и их дальнейшая миграция с природными водами.

### **Физико-химические формы радионуклидов в материалах хвостохранилищ**

При длительном хранении твердого остатка производства урана происходят процессы ядерных превращений радионуклидов, процессы химического выветривания и трансформации физико-химических форм радионуклидов, их вынос за пределы хвостохранилища. Таким образом, содержание природных радионуклидов в хвостохранилище может определяться следующими факторами:

- исходным содержанием радионуклидов ряда урана в «песчаной фракции»;
- процессами радиоактивного распада материнских и образования дочерних нуклидов;
- процессами трансформации физико-химических форм радионуклидов;
- выносом радионуклидов за пределы хвостохранилища.

В 2009 году нами были определены содержания физико-химических форм радионуклидов семейства урана по вертикальным профилям хвостохранилищ «Днепровское» и «Сухачевское» [1]. Выделение отдельных форм радионуклидов проводилось методом последовательного выщелачивания в соответствии с методикой, которая использовалась ранее для определения соотношений форм нахождения техногенных радионуклидов в объектах окружающей среды [2]. При выщелачивании дистиллированной водой из твердой фазы в раствор переходят водорастворимые соли неорганических кислот и органические соединения. 1N раствором ацетата аммония выщелачиваются ионообменные формы. Эти две физико-химические формы связаны между собой обменным коэффициентом распределения и в сумме составляют мобильную форму, подверженную водной миграции. Раствором HCl 1N выщелачиваются радионуклиды, связанные с карбонатами, оксидами железа, алюминия, глинистыми минералами, а также их свежесажженные гидроксиды.

Содержание мобильных форм урана по вертикальному разрезу хвостохранилища «Днепровское» практически не изменяется и составляет 13-15 %, а содержание кислоторастворимых форм увеличивается от 5,5 в верхних горизонтах до 20-25% — в нижних. Эти данные свидетельствуют о том, что в результате процессов химического выветривания из твердой фазы в поровую воду переходит ионная форма недоизвлеченного урана, которая включается в процессы миграции и трансформации.

Содержание мобильного  $^{230}\text{Th}$ , напротив, уменьшается с увеличением глубины отбора проб (от ~15% в верхнем слое до ~1% в нижнем), что может свидетельствовать о накоплении и фиксации тория в глубинных слоях. Переход подвижных форм тория в фиксированные возможно обусловлен образованием твердых растворов с оксидами-гидроксидами железа [3].

Содержание мобильных форм  $^{226}\text{Ra}$  в образцах материалов хвостохранилища «Днепровское» составляет менее 1%, и оно уменьшается с увеличением рН. Эти результаты указывают на то, что в условиях хвостохранилища «Днепровское»  $^{226}\text{Ra}$  является практически неподвижным.

Содержание мобильных форм  $^{210}\text{Pb}$  в образцах материалов хвостохранилища «Днепровское» может достигать 10%. Наблюдается уменьшение содержания  $^{210}\text{Pb}$  в вытяжках при увеличении содержания стабильного свинца в породах, что свидетельствует об их идентичной тенденции к миграции.

В целом на момент проведения исследований (2009 г.) содержание мобильных форм в хвостохранилище «Днепровское» уменьшается в таком порядке:  $^{238}\text{U} > ^{230}\text{Th} \geq ^{210}\text{Pb} > ^{226}\text{Ra}$ . То есть в условиях хвостохранилища наиболее подвижным является  $^{235,238}\text{U}$ , а наименее подвижным —  $^{226}\text{Ra}$ .

### Оценка скорости выноса продуктов распада $^{226}\text{Ra}$

Влияние хвостохранилищ Приднепровского химического завода на окружающую среду изучалось многими авторами по выделению радона в атмосферу, радиоактивной пыли, содержанию естественных радионуклидов в почвах, подземных и поверхностных водах примыкающей территории. В отличие от оценок выноса радионуклидов по их содержанию за пределами хранилища нами [4] предложена методика, позволяющая оценить скорость выноса продуктов распада  $^{226}\text{Ra}$  —  $^{222}\text{Rn}$  и  $^{210}\text{Pb}$  по отклонению от равновесия отношений дочерних радионуклидов к материнским, находящимся в самом хвостохранилище.

Изменения отношений активности дочерних изотопов к материнским в ряду  $^{238}\text{U}$  —  $^{230}\text{Th}$  —  $^{226}\text{Ra}$  —  $^{222}\text{Rn}$  —  $^{210}\text{Pb}$  —  $^{210}\text{Po}$  обусловлены, с одной стороны, нарушением векового радиоактивного равновесия, свойственного закрытым системам при селективном химическом выделении урана из руд. С другой стороны — процессами радиоактивного распада и геохимическими процессами, протекавшими за время экспозиции твердого материала в хвостохранилище.

**Таблица 1.** Соотношение активностей изотопов ряда  $^{238}\text{U}$  —  $^{230}\text{Th}$  —  $^{226}\text{Ra}$  —  $^{210}\text{Pb}$  в хвостохранилище «Днепровское» по состоянию на 2009 год.

Горизонт, м	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$	$^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$
7 – 7,5	5,17	0,4	1,31
8 – 8,5	16,7	0,48	1,05
10,5 – 11	41,6	0,2	0,59
11 – 11,5	150		0,58

Нарушенное равновесие между  $^{238}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$  лет),  $^{234}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 2,48 \cdot 10^5$  лет) и  $^{230}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 75$  тыс. лет) в хвостохранилище может восстановиться лишь через сотни тысяч лет, т.е. потеряно практически навсегда. Поэтому на изменение отношения активностей  $^{230}\text{Th}$  и  $^{238}\text{U}$  в хвостохранилище за время его существования ядерные процессы влиять не могут, а наблюдаемое перераспределение по профилю может происходить лишь вследствие геохимических процессов. Так, отношение  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  в профиле хвостохранилища «Днепровское» увеличивается от ~5 в верхней части до ~150 — в нижней (табл. 1), что соответствует представлениям о различии миграционной способности этих нуклидов.

Изменение отношений активностей по профилю хранилища для пар  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  и  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  менее контрастно. Равновесие между  $^{230}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 75$  тыс. лет) и  $^{226}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 1602$  года) может установиться лишь за тысячи лет, что на два порядка превышает время

существования хвостохранилищ. Учитывая ограниченную подвижность этих радионуклидов в условиях хвостохранилища, наблюдаемые их современные отношения вероятно близки к первоначальным в «песчаной фракции». Таким образом, в ряду радиоактивного семейства  $^{238}\text{U}$  изменению активности радионуклидов вследствие ядерных превращений за время существования хвостохранилища подвержены лишь продукты распада  $^{226}\text{Ra}$ .

Для оценки скорости выноса продуктов распада  $^{226}\text{Ra}$  используем уравнение переходного радиоактивного равновесия между материнским и дочерним радионуклидами. Для  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{210}\text{Pb}$  оно может быть представлено в виде:

$$A_{\text{Pb}} = A_{\text{Pb}(0)} \exp(-\lambda_{\text{Pb}} \cdot t) + A_{\text{Ra}} [1 - \exp(-\lambda_{\text{Pb}} \cdot t)], \quad (1)$$

где  $A_{\text{Pb}}$ ,  $A_{\text{Ra}}$  — активность радионуклидов  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{226}\text{Ra}$  в момент времени  $t$ , Бк/г;  $A_{\text{Pb}(0)}$  — начальная активность  $^{210}\text{Pb}$  в хвостохранилище, Бк/г;  $\lambda_{\text{Pb}}$  — постоянная распада  $^{210}\text{Pb}$ ,  $\text{с}^{-1}$ ;  $t$  — период протекания ядерных превращений, с.

Первое слагаемое уравнения (1) представляет распад  $^{210}\text{Pb}$ , второе — его накопление в результате распада  $^{226}\text{Ra}$ .

Равновесие  $^{226}\text{Ra}$  —  $^{210}\text{Pb}$  (через ряд промежуточных короткоживущих радионуклидов) устанавливается за 150 – 200 лет при условии отсутствия выноса и привноса радионуклидов, т.е. в закрытой системе. Иначе говоря, при распаде  $^{226}\text{Ra}$  до  $^{210}\text{Pb}$  время, необходимое для приближения к равновесию, сопоставимо со временем существования хвостохранилища, которое заполнялось твердыми отходами с 1954 по 1968 годы. Из дочерних, промежуточных продуктов распада  $^{226}\text{Ra}$ , наибольшее влияние на изменение отношения  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  может оказывать  $^{222}\text{Rn}$ , который подвергается воздушному и водному выносу из хранилища.

Для экспертной оценки выноса  $^{222}\text{Rn}$  и  $^{210}\text{Pb}$  по отношению  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  примем следующие допущения:

- усредненные данные активности по натурным измерениям 2009 г., в четырех горизонтах хвостохранилища «Днепровское» отражают радиоактивность твердой массы той части хранилища, которая представлена пробами вертикального разреза;
- среднее время радиоактивных превращений в обследованной части хранилища к моменту опробования в 2009 году составляет 50 лет;
- скорость выноса  $^{222}\text{Rn}$  и  $^{210}\text{Pb}$  в период существования хранилища была постоянной.

В табл. 2 представлены результаты сопоставления рассчитанного по уравнению (1) гипотетического содержания  $^{210}\text{Pb}$  с экспериментальными данными по вертикальному профилю хвостохранилища «Днепровское». Для расчетов накопления  $^{210}\text{Pb}$  принимается современное содержание в хвостохранилище  $^{226}\text{Ra}$  на том основании, что за 50 лет распадается лишь 2,2%  $^{226}\text{Ra}$ , а его миграционная способность в хвостохранилище, как показано выше, характеризуется как низкая.

Из результатов расчетов равновесия между  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{210}\text{Pb}$  (табл. 2) следует, что к 2009 году, т.е. за 50 лет распалось около 80% начального (неизвестного) количества  $^{210}\text{Pb}(0)$ . В то же время, за этот период в среднем по профилю должно образоваться около 18,8 Бк/г  $^{210}\text{Pb}$ , при современной активности  $^{210}\text{Pb}$  около 18,2 Бк/г (по усредненным анализам 2009 года).

Приведенные данные позволяют экспертно оценить динамику выноса из хвостохранилища продуктов распада радия в виде  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ . Для этого оценим активность  $^{210}\text{Pb}$ , вынесенного из хвостохранилища за 50 лет, которую можно определить из равенства:

$$A_{\text{Pb вынес.}} = [A_{\text{Ra}} (1 - \exp(-\lambda_{\text{Pb}} t) + 0,2 A_{\text{Pb}(0)})] - A_{\text{Pb}(2009)}, \quad (2)$$

где  $A_{\text{Pb}(2009)}$  — активность  $^{210}\text{Pb}$  по усредненным анализам 2009 г, Бк/г, остальные индексы аналогичны уравнению (1).

**Таблица 2.** Переходное радиоактивное равновесие между  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{210}\text{Pb}$  за 50 гипотетических лет существования хвостохранилища «Днепровское».

Глубина отбора проб, м	Результаты натуральных измерений 2009 г., Бк/г		Результаты расчетов активности $^{210}\text{Pb}$		Сопоставление значений расчетной и измеренной активности $^{210}\text{Pb}$
	$^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}$	Остаток $^{210}\text{Pb}$ от $\text{Pb}(0)$ , %	Накопление $^{210}\text{Pb}$ , Бк/г	Накопление/ фактическое содержание
7–7,5	12,1	15,9	20	9,44	0,6
8–8,5	27,5	22,0	20	21,4	0,97
10,5–11	26,2	16,7	20	20,4	1,22
11–11,5	31,0	18,2	20	24,2	1,33
Среднее	24,2	18,2	20	18,8	1,03

В соответствии с уравнением (2), за 50 лет вынос  $^{210}\text{Pb}$  за пределы обследованного профиля хвостохранилища должен составить примерно 20% первоначальной активности  $^{210}\text{Pb}(0)$  в «песчаной фракции». Если допустить, что современный вынос продуктов распада  $^{226}\text{Ra}$  остается на уровне предыдущего периода, то в дальнейшем можно ожидать годовую нерадиоактивную убыль активности  $^{210}\text{Pb}$  в хранилище, составляющую около 0,07 Бк/г·год. Если допустить, что обследованный профиль хранилища «Днепровское» может представлять все 12 млн. тонн отходов, тогда годовой вынос активности мог бы составить около  $1 \cdot 10^{12}$  Бк.

Следует подчеркнуть, что полученная величина убыли активности  $^{210}\text{Pb}$ , рассчитанная по отношению  $^{210}\text{Pb}$  к  $^{226}\text{Ra}$ , является результатом выноса из хранилища  $^{210}\text{Pb}$  и промежуточных продуктов распада  $^{226}\text{Ra}$ , прежде всего  $^{222}\text{Rn}$ , миграция которого происходит как в газообразном, так и в растворенном состоянии.

Среди продуктов распада  $^{226}\text{Ra}$  радиоэкологический интерес представляет также  $^{210}\text{Po}$ . Уравнение переходного радиоактивного равновесия для  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Pb}$  имеет вид:

$$A_{\text{Po}} = A_{\text{Po}(0)} \exp(-\lambda_{\text{Po}} \cdot t) + A_{\text{Pb}} [1 - \exp(-\lambda_{\text{Po}} \cdot t)], \quad (3)$$

где  $A_{\text{Po}}$ ,  $A_{\text{Pb}}$  — активность радионуклидов  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Pb}$  в момент времени  $t$ , Бк/г;  $A_{\text{Po}(0)}$  — начальная активность  $^{210}\text{Po}$  в хвостохранилище, Бк/г;  $\lambda_{\text{Po}}$  — постоянная распада  $^{210}\text{Po}$ ,  $t$  — период протекания ядерных превращений.

Если при  $t = 0$  начальная активность  $^{210}\text{Po}(0) = 0$ , то по мере накопления  $^{210}\text{Po}$  отношение активностей  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  в закрытой системе возрастает от 0 до 0,5 за 0,38 года, равновесие материнского  $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 22$  года) и дочернего  $^{210}\text{Po}$  ( $T_{1/2} = 0,38$  года) на 99,9% устанавливается за 3,8 года.

Отношения активности  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Pb}$  в хвостохранилище «Сухачевское», приведенные в табл. 3, позволяют оценить меру достижения радиоактивного равновесия дочернего  $^{210}\text{Po}$  и материнского  $^{210}\text{Pb}$  для физико-химических форм этих радионуклидов. По вертикальному разрезу хвостохранилища «Сухачевское» они находятся в пределах от 0,014 до 0,4 и уменьшаются в ряду:

*исходная матрица > кислотнорастворимая форма > мобильная форма*

Равновесие дочернего  $^{210}\text{Po}$  с материнским  $^{210}\text{Pb}$  не достигается во всех случаях, что можно объяснить открытостью системы хвостохранилища, где одновременно происходят разновекторные процессы накопления, распада и выноса полония.

Поскольку результирующее отношение  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  отражает соотношение скоростей этих процессов, можно заключить, что скорость выноса полония опережает скорость его накопления во всех физико-химических формах, причем в наибольшей степени вынос наблюдается в мобильной форме. Высокая подвижность  $^{210}\text{Po}$  обусловлена, по-видимому, возможностью образования коллоидных форм.

**Таблица 3.** Формы нахождения  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  по профилю хвостохранилища «Сухачевское».

Глубина	Форма нахождения	$^{210}\text{Pb}$		$^{210}\text{Po}$		$^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$
		Бк/г	%	Бк/г	%	
2 — 3 м	Исходный образец	7,29	100	2,81	100	0,36
	Ацетатная вытяжка	0,053	0,73	1,84E-03	6,53E-02	0,035
	Кислотная вытяжка	2,153	29,54	4,61E-01	16,4	0,214
12 — 12,5 м	Исходный образец	26,68	100	10,63	100	0,398
	Ацетатная вытяжка	0,029	0,1	1,77E-03	1,66E-02	0,061
	Кислотная вытяжка	6,226	23,3	1,01E-01	9,54	0,016
19 — 20 м	Исходный образец	43,9	100	8,01	100	0,182
	Ацетатная вытяжка	0,066	0,15	9,01E-04	1,13E-02	0,0136
	Кислотная вытяжка	6,18	14,08	6,49E-01	8,1	0,105

### Выводы

Дефицит  $^{210}\text{Pb}$  в хвостохранилище «Днепровское», г. Днепропетровск, эквивалентный его нерадиоактивным потерям около  $1 \cdot 10^{12}$  Бк/год, отражает динамику выноса продуктов радиоактивного распада  $^{226}\text{Ra}$ .

Интенсивный вынос  $^{210}\text{Po}$  из хранилища «Сухачевское» препятствует установлению его равновесия с материнским  $^{210}\text{Pb}$  для всех форм нахождения  $^{210}\text{Po}$ .

1. Маринич О.В., Бондаренко Г.М., Колябина И.Л., Гудзенко В.В. Миграционная способность радионуклидов уранового ряда в хвостохранилище «Днепровское» // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. — Київ. — 2009. — № 17.
2. Радиогеохимия в зоне влияния Чернобыльской АЭС под ред Э.В. Соболевича — К. — Наукова думка — 1982, 146 с.
3. Шумлянський В.О., Колябіна І.Л., Кулік Д.О., Безугла М.В. Математичні моделі відкладення радію і торію з підземних вод нафтових родовищ Дніпровсько-Донецької западини / Наукові праці інституту фундаментальних досліджень. Київ, “Знання України”, 2002. с.40–57.
4. Бондаренко Г.Н. Радиогеохимические исследования хранилищ твердых отходов производства урана // VI Международ. науч.- практич. конф «Экологична безпека: проблеми і шляхи вирішення», 2010, г. Алушта, АР Крым, т. 1, с. 92-97.
5. Н.А. Титаева Ядерная геохимия — Изд-во МГУ, 2000, 336 с.

### Бондаренко Г.М., Маринич О.В., Колябина И.Л. ОЦЕНКА ДИНАМИКИ ВИНОСУ ПРИРОДНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ З ХВОСТОСХОВИЩ ВИРОБНИЦТВА УРАНУ

*Дефіцит  $^{210}\text{Pb}$  у хвостосховищі «Дніпровське», м. Дніпропетровськ, еквівалентний його нерадіоактивним втратам близько  $1 \cdot 10^{12}$  Бк/рік, відображає динаміку виносу продуктів радіоактивного розпаду  $^{226}\text{Ra}$ .*

### Bondarenko G.N., Marinich O.V., Kolyabina I.L. EVALUATION OF REMOVAL DYNAMICS OF NATURAL OCCURRING RADIONUCLIDES FROM URANIUM MILL TAILINGS DAMS

*The lack of  $^{210}\text{Pb}$  in the “Dniprovsk” tailing dam, Dneprodzerzhinsk, equivalent to its non-radioactive losses of about  $1 \cdot 10^{12}$  Bq/year, reflects the dynamics of  $^{226}\text{Ra}$  decay products removal.*