

Маринич О.В.<sup>1</sup>, Бондаренко Г.Н.<sup>1</sup>, Колябина И.Л.<sup>1</sup>, Гудзенко В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт геохимии окружающей среды

<sup>2</sup> Институт геологических наук

## МИГРАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ РАДИОНУКЛИДОВ УРАНОВОГО РЯДА В ХВОСТОХРАНИЛИЩЕ «ДНЕПРОВСКОЕ»

*Определены физико-химические формы нахождения природных радионуклидов семейства урана в материалах хвостохранилища «Днепровское». Установлено, что в условиях хвостохранилища из радионуклидов  $^{235}, ^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ , наиболее подвижным является  $^{235}, ^{238}\text{U}$ , а наименее подвижный —  $^{226}\text{Ra}$ .*

### Введение

Техногенный радиационный фон формируется естественными радионуклидами, поступающими в окружающую среду в результате использования в производстве природных материалов. Одним из подобных источников загрязнения среды природными радионуклидами являются твердые отходы, образующиеся при переработке урановой руды. Основная часть урана переходит в раствор в процессе его выщелачивания из руды. Вместе с ним в раствор поступает часть дочерних радиогенных элементов, а также некоторые нерадиоактивные компоненты сопутствующих пород. При разделении фаз образуется «песчаная фракция», составляющая основную часть твердых отходов, которая после промывки поступает на хвостохранилище вместе с остатком не выщелоченного урана и природными радионуклидами уран-ториевого ряда, которые не были изъятые в урановый концентрат.

В Днепродзержинске расположено 7 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. Поэтому они представляют собой значительную долгосрочную экологическую проблему. Кроме выделения газообразного радона, значительную опасность представляет выход радионуклидов из хвостохранилищ в водную среду и их дальнейшая миграция с природными водами.

Для радиогеохимических исследований нами было выбрано наиболее мощное хвостохранилище «Днепровское», содержащее 12 млн. т «песчаной фракции», накопившейся за период с 1954-по 1968 год.

### Методика исследований

Для определения физико-химических форм нахождения естественных радионуклидов в хвостохранилищах отходов производства урана после переработки руд использован метод последовательного выщелачивания радионуклидов водой, 1N раствором ацетата аммония, 1N раствором соляной кислоты. Ранее подобная методика была разработана и использована для определения форм нахождения техногенных радионуклидов в объектах окружающей среды [1]. Для определения содержания  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{235}, ^{238}\text{U}$  нами разработана и опробована радиохимическая методика последовательного анализа нуклидов ряда урана [2]. Предложенная схема позволяет проводить измерение активности всех изотопов из одной навески породы или раствора.

Образцы пород высушивали, измельчали и просеивали сквозь сито. Для исследований отбиралась фракция <2 мм. Навеску пробы массой 100 г заливали дистиллированной водой в соотношении 1:5, и оставляли в контакте на сутки при периодическом перемешивании. После фильтрации раствора через бумажный фильтр твердый остаток вместе с фильтром заливали 1N раствором ацетата аммония в том же соотношении. По окончании выщелачивания раствор фильтровали, а твердый остаток вместе с фильтром заливали

раствором HCl и через сутки снова фильтровали. Приготовление всех вытяжек осуществлялось в полиэтиленовой посуде.

Активность  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{235, 238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$  и  $^{226}\text{Ra}$  в образцах определяли  $\gamma$ -спектрометрическим методом. Определение активности  $\gamma$ -излучателей в растворе, оставшемся после удаления полония и свинца, проводилось для водных вытяжек путем определения их  $\gamma$ -активности на осажденном пиролюзите в геометрии «псевдо-точка». Активность радионуклидов в других вытяжках определялась путем определения объемной  $\gamma$ -активности в геометрии «дента» или в геометрии сосуда Маринелли.

Методика определения  $^{210}\text{Pb}$  по  $\beta$ -активности основана на анионообменном выделении свинца из 2 М солянокислого раствора на анионит ЭДЭ-10П, после чего его активность измеряли  $\beta$ -спектрометрическим методом. Измерение скорости счета  $\beta$ -частиц выполнялось сразу после нанесения хромата свинца и еще 3 раза с интервалом в 7 дней. Массовую активность свинца-210 рассчитывали по формуле:

$$A_{210\text{Pb}} = N \cdot P \cdot K/g,$$

где N — скорость счета с вычетом фона, имп./с; K — коэффициент пересчета от имп./с до Бк; g — поправка на выход носителя — свинца; P — масса пробы, г.

Для определения коэффициента пересчета K использовали активность  $^{40}\text{K}$  в навеске KCl. Для измерения  $\alpha$ -активности  $^{210}\text{Po}$  его выделяли путем электроосаждения на никелевом диске из раствора 1N по HCl в присутствии лимонной и аскорбиновой кислот при температуре 60° С в течение шести часов. Полнота выделения контролировалась путем последовательных электроосаждений.

### **Содержание и формы нахождения радионуклидов $^{235, 238}\text{U}$ , $^{230}\text{Th}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{210}\text{Pb}$ , $^{210}\text{Po}$ , в хвостохранилище**

Способность радионуклидов переходить в водную среду, а соответственно и их потенциальная способность к водной миграции, определяется начальными физико-химическими формами их нахождения в хвостохранилищах и теми физико-химическими условиями, которые сложились в хвостохранилищах в результате трансформации физико-химических форм в процессе химического выветривания песчаной фракции. Путем последовательного выщелачивания определялись фракции радионуклидов с различной способностью к водной миграции (табл. 1).

**Таблица 1.** Характеристика физико-химических форм радионуклидов при последовательном выщелачивании.

Экстрагент	Соединения, которые переходят в раствор
вода дистиллированная	водорастворимые соли неорганических кислот и органические соединения
ацетат аммония 1N	легкорастворимые и легко обменные соединения
HCl 1N	карбонаты, которые непрочно адсорбированы оксидами железа, алюминия, глинистыми минералами и свежесажённые гидроксиды

Экспериментальные данные по определению активности радионуклидов  $^{235, 238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и их физико-химических форм нахождения по вертикальному разрезу хвостохранилища «Днепровское», полученные нами в 2009 году, представлены на рис. 1–4 и в табл. 2.

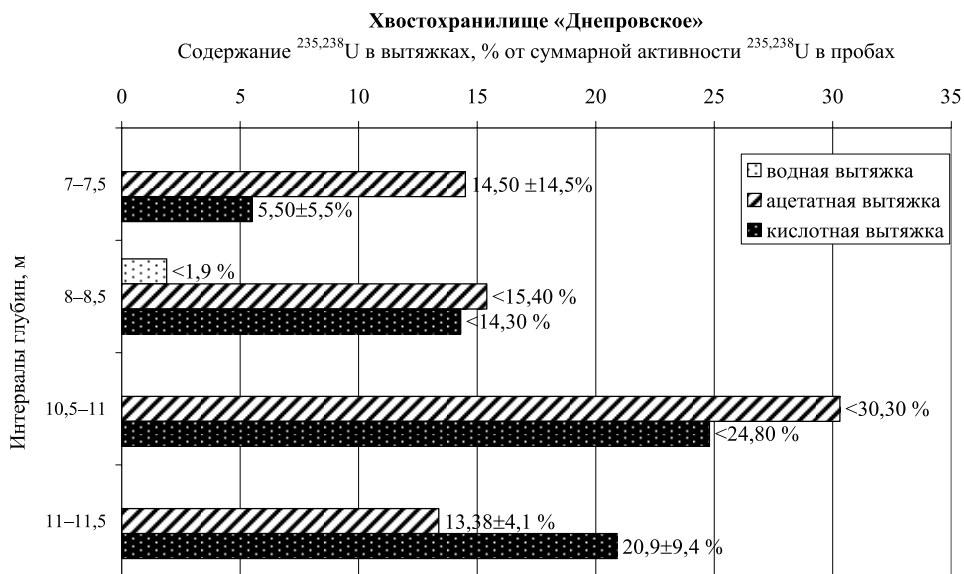


Рис. 1. Формы нахождения  $^{235,238}\text{U}$  в разрезе хвостохранилища «Днепровское»

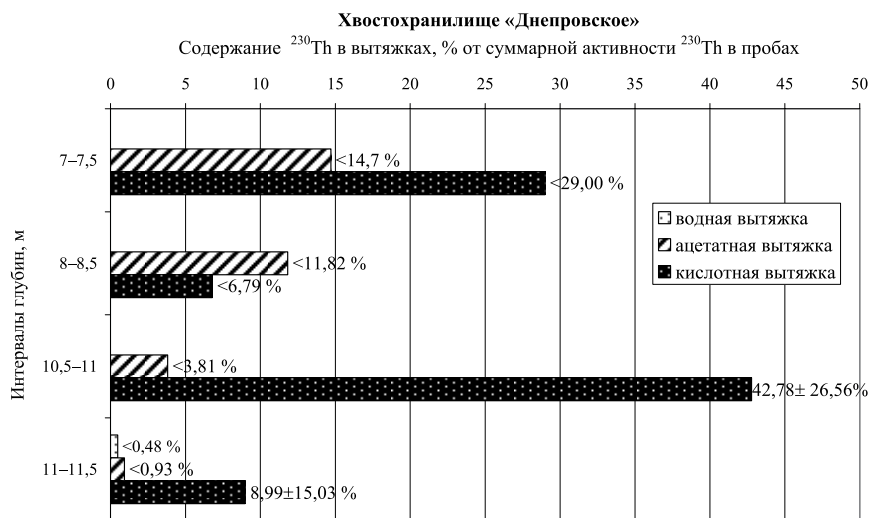


Рис. 2. Формы нахождения  $^{230}\text{Th}$  в разрезе хвостохранилища «Днепровское»

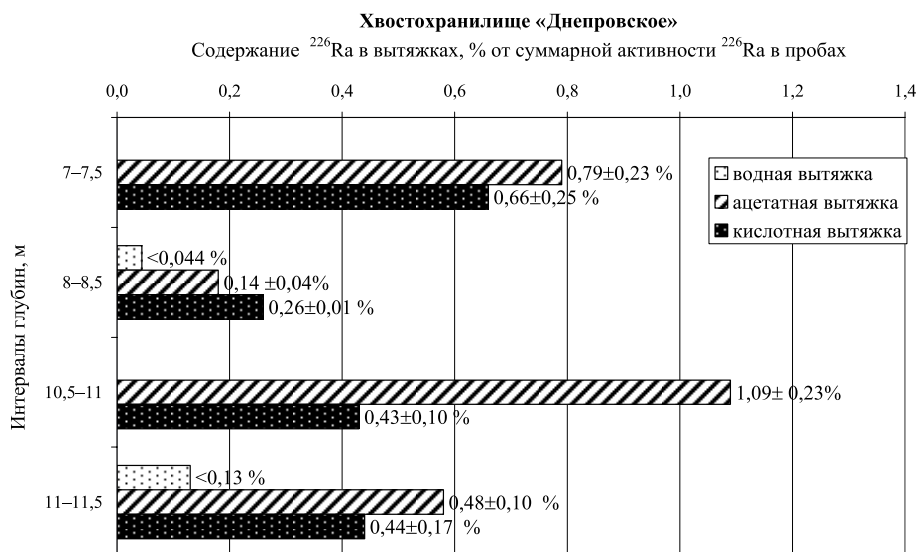


Рис. 3. Формы нахождения  $^{226}\text{Ra}$  в разрезе хвостохранилища «Днепровское»



Рис. 4. Формы нахождения  $^{210}\text{Pb}$  в разрезе хвостохранилища «Днепровское»

Таблица 2. Суммарная активность  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  в образцах по вертикальному профилю хвостохранилища «Днепровское»

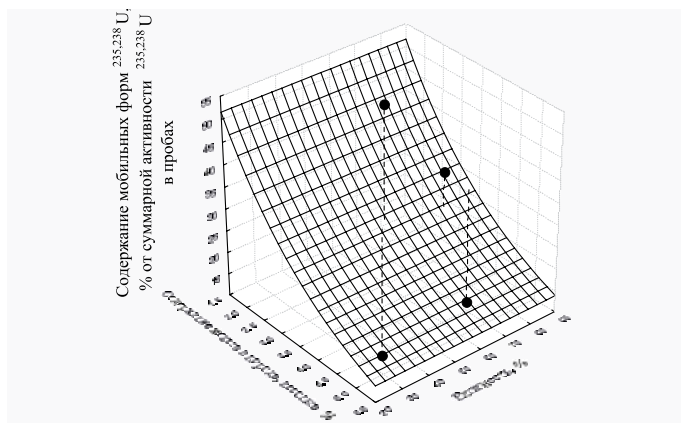
Глубина, м	$^{238}\text{U}$ , Бк/г	$^{230}\text{Th}$ , Бк/г	$^{226}\text{Ra}$ , Бк/г	$^{235}\text{U}$ , Бк/г	$^{210}\text{Pb}$ , Бк/г
7–7,5	5,8±4,4	<30	12,1±1,2	0,27±0,20	15,9±6,3
8–8,5	<3	57±6	27,5±2,7	<0,2	28,95*
10,5–11,0	<3	125±52	26,2±2,3	<0,2	<17
11–11,5	3,6±0,7	539±145	31±3	0,12±0,03	18±12

\* величина, полученная путем измерения  $\beta$ -активности  $^{210}\text{Pb}$

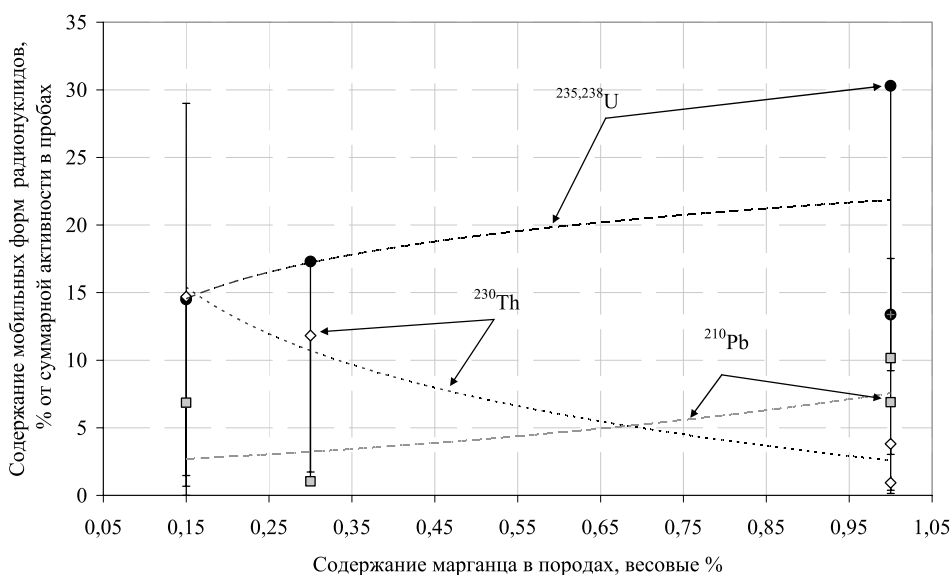
Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что содержание мобильных форм радионуклидов (суммарное содержание в водной и ацетатной вытяжках) уменьшается в порядке  $^{235,238}\text{U} > ^{230}\text{Th} \geq ^{210}\text{Pb} > ^{226}\text{Ra}$ . То есть в условиях хвостохранилища наиболее подвижным является  $^{235,238}\text{U}$ , а наименее подвижным —  $^{226}\text{Ra}$ .

Содержание мобильных форм  $^{235,238}\text{U}$  с глубиной увеличивается от 14,5% на глубине 7–7,5 м до 43% на глубине 11–11,5 м (рис. 1). При этом в нижнем горизонте наблюдается инверсия соотношения содержания урана в водной и ацетатной вытяжках в сторону увеличения содержания в водной вытяжке. Однако анализ зависимости содержания мобильных форм от химического состава образцов и их влажности показал (рис. 5), что с уменьшением содержания железа в материалах хвостохранилища и увеличением влажности содержание мобильных форм растет. Поэтому инверсию соотношения содержания урана в водной и ацетатной вытяжках по глубине можно объяснить именно увеличением влажности с глубиной.

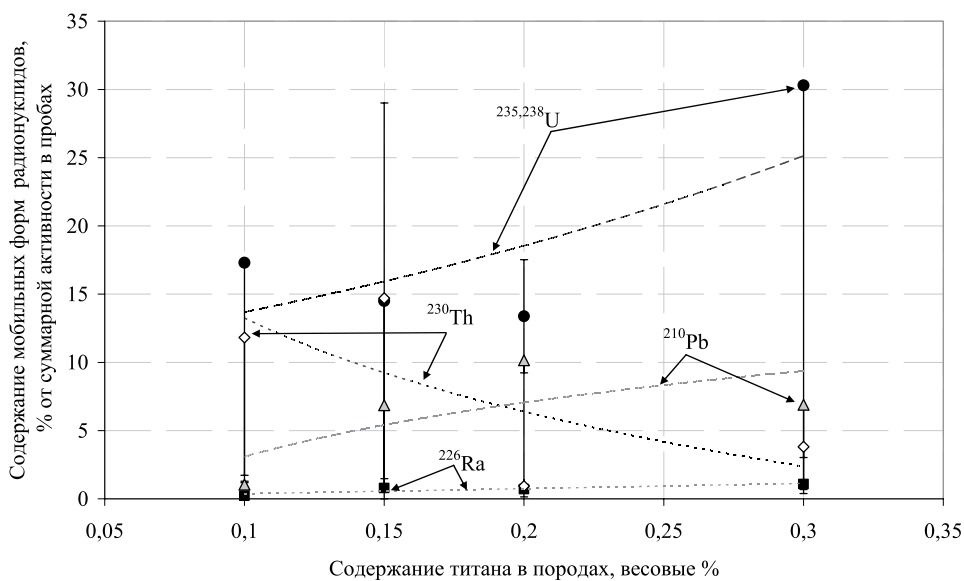
Поскольку в полиминеральных породах наличие оксидов/гидрооксидов железа играет значительную, если не ключевую роль в распределении урана [5–7], можно допустить, что и в условиях хвостохранилища «Днепровское» основным фактором, который определяет задержку урана в верхних слоях, есть сорбция  $\text{U(VI)}$  из поровых вод на оксидах/гидрооксидах железа. Определенный рост содержания мобильных форм наблюдается с увеличением содержания в материалах хвостохранилища марганца (рис. 6) и титана (рис. 7).



**Рис. 5.** Зависимость содержания мобильных форм <sup>235, 238</sup>U в образцах материалов хвостохранилища «Днепровское» от влажности и содержания железа

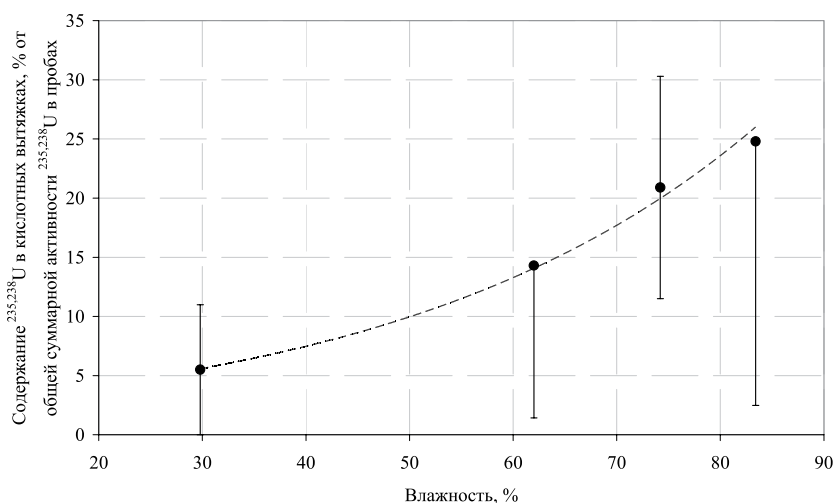


**Рис. 6.** Зависимость содержания мобильных форм <sup>230</sup>Th, <sup>235, 238</sup>U, <sup>210</sup>Pb от содержания марганца в образцах материалов хвостохранилища «Днепровское»



**Рис. 7.** Зависимость содержания мобильных форм <sup>210</sup>Pb, <sup>230</sup>Th, <sup>226</sup>Ra, <sup>235, 238</sup>U от содержания титана в образцах материалов хвостохранилища «Днепровское»

Таким образом, можно допустить, что подвижность  $^{235,238}\text{U}$  в хвостохранилище «Днепровское» определяется, главным образом, наличием в материалах хвостохранилища оксидов / гидроксидов железа, а также минералов (вероятно оксидов) титана и марганца. Содержание  $^{235,238}\text{U}$  в кислотных вытяжках возрастает с увеличением глубины и влажности (рис. 8).



**Рис. 8.** Зависимость содержания  $^{235,238}\text{U}$  в кислотных вытяжках от влажности образцов материалов хвостохранилища «Днепровское»

Результаты определения содержания  $^{230}\text{Th}$  в водных вытяжках показали, что его наличие в водорастворимом состоянии наблюдается лишь в нижнем горизонте (рис. 2). Это может свидетельствовать об отсутствии водорастворимых форм тория в верхних слоях за счет их выноса за время существования хвостохранилища.

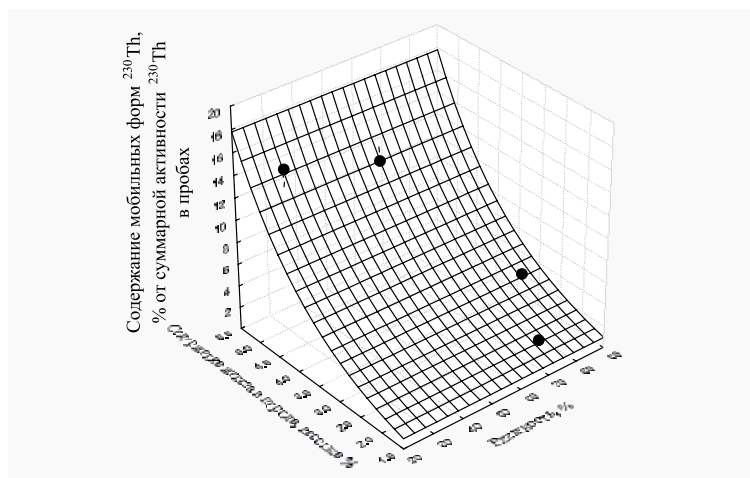
С увеличением глубины отбора проб содержание  $^{230}\text{Th}$  в ацетатных вытяжках уменьшается (от ~15% в верхнем слое до ~1% в нижнем). С увеличением содержания железа в материалах хвостохранилища и уменьшением влажности содержание мобильных форм  $^{230}\text{Th}$  растет (рис. 9). Это может свидетельствовать о сорбционном поглощении  $^{230}\text{Th}$  оксидами/гидроксидами железа и об ограниченной его способности к миграции. Некоторое уменьшение содержания мобильных форм  $^{230}\text{Th}$  наблюдается с увеличением содержания в материалах хвостохранилища марганца и титана (рис. 6, 7).

Содержание  $^{230}\text{Th}$  в кислотных вытяжках практически не зависит от влажности и химического состава материалов хвостохранилища. Однако наблюдается уменьшение содержания тория в кислотных вытяжках с уменьшением pH водной вытяжки (рис. 10), что соответствует тенденции к увеличению сорбции тория на глинистых минералах с увеличением pH [8] и может свидетельствовать о достаточно прочной его фиксации на них. Другим фактором, который может объяснить эту тенденцию, может быть фиксация тория в составе твердых растворов с минералами железа, например, образование твердых растворов торианит-гетита или торианит-магнетита [9].

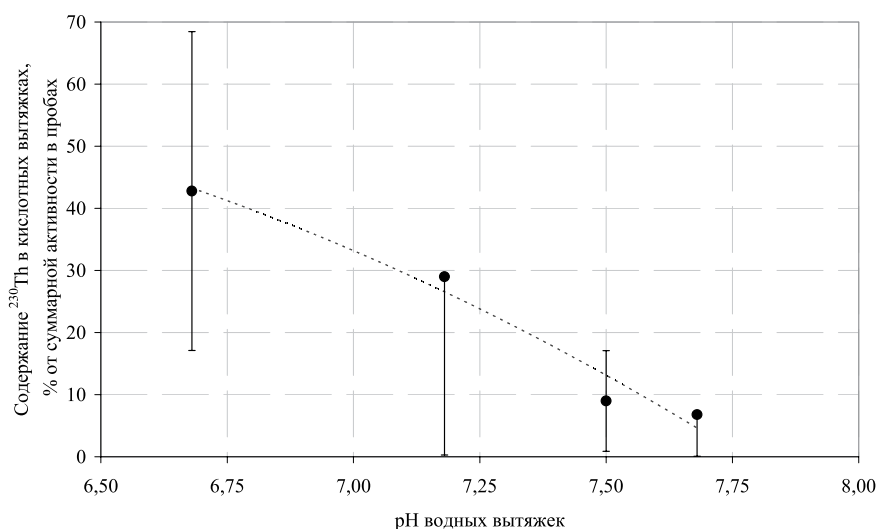
Таким образом, предварительно можно допустить, что подвижность  $^{230}\text{Th}$  в хвостохранилище «Днепровское» определяется, главным образом, наличием в материалах хвостохранилища оксидов, гидроксидов железа, а также глинистых минералов.

Результаты определения содержания мобильных форм  $^{226}\text{Ra}$  в образцах материалов хвостохранилища «Днепровское» показали, что в условиях хвостохранилища он является практически неподвижным (содержание мобильных форм <1%, табл. 2). Очевидной зависимости содержания мобильных форм и содержания радия в кислотных вытяжках от влажности и химического состава материалов хвостохранилища не наблюдается. Содержание мобильных форм зависит только от pH — с увеличением pH уменьшается содержание мобильных форм (рис. 11). Незначительная зависимость содержания мобильных форм обнаружена лишь от содержания титана (рис. 7). Полученные результаты

свидетельствуют о сложном механизме фиксации  $^{226}\text{Ra}$  в условиях хранилища — от образования твердых растворов сульфатных и карбонатных минералов щелочноземельных элементов (например, радиобарита) до сорбции на поверхности глин и минералов железа, марганца и титана.

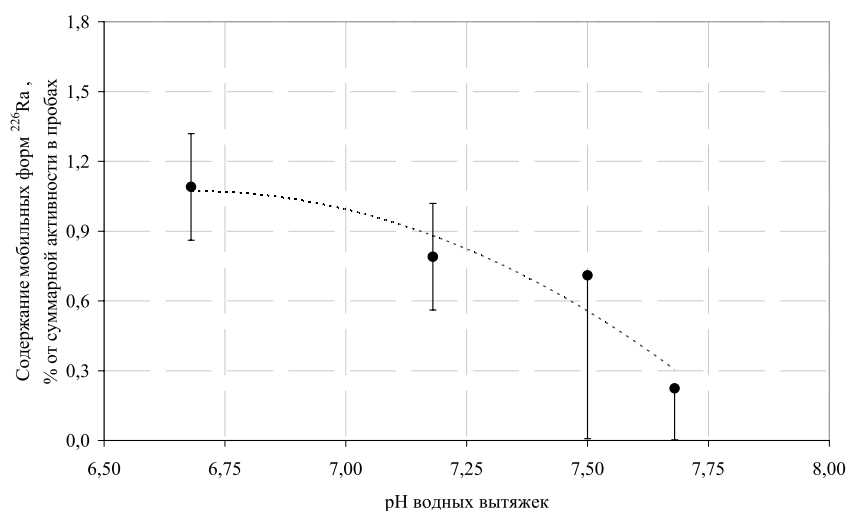


**Рис. 9.** Зависимость содержания мобильных форм  $^{230}\text{Th}$  от влажности и содержания железа в материалах хвостохранилища «Днепровское»

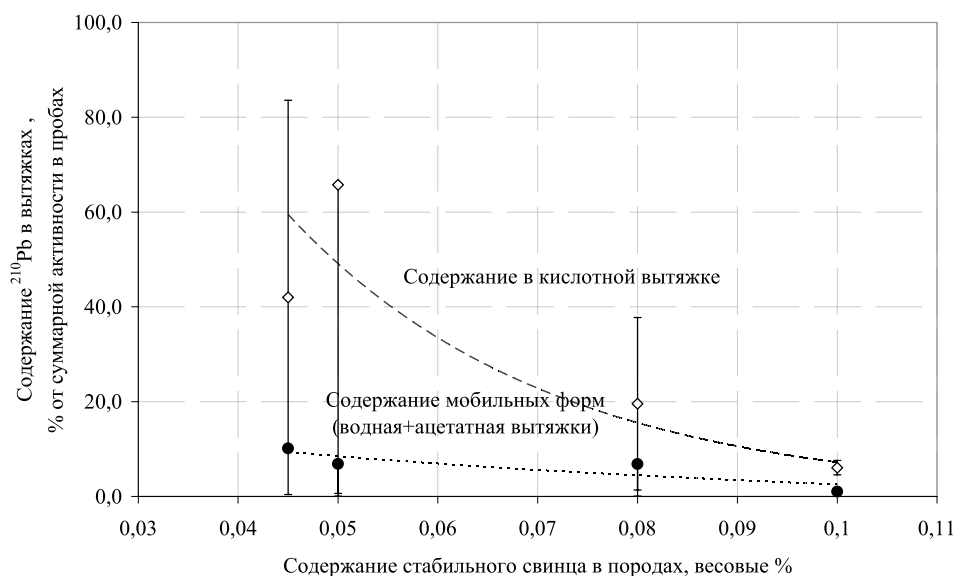


**Рис. 10.** Зависимость содержания  $^{230}\text{Th}$  в кислотных вытяжках из материалов хвостохранилища «Днепровское» от рН водных вытяжек

Содержание мобильных форм  $^{210}\text{Pb}$  в образцах материалов хвостохранилища «Днепровское» может достигать 10% (табл. 2, рис. 4). Значимой зависимости содержания мобильных форм и содержания свинца в кислотных вытяжках от влажности, рН и содержания железа в материалах хвостохранилища не наблюдается. Незначительная зависимость содержания мобильных форм обнаружена лишь от содержания титана и марганца в материалах хвостохранилища (рис. 6, 7). Наблюдается уменьшение содержания  $^{210}\text{Pb}$  в вытяжках при увеличении содержания стабильного свинца в материалах хвостохранилища (рис. 12), что свидетельствует об их одинаковых тенденциях к миграции. Полученные результаты свидетельствуют о сложном механизме фиксации  $^{210}\text{Pb}$  в условиях хранилища — от образования труднорастворимых соединений до сорбции на поверхности глин и минералов железа, марганца и титана.



**Рис. 11.** Зависимость содержания мобильных форм  $^{226}\text{Ra}$  в материалах хвостохранилища «Днепровское» от pH водных вытяжек



**Рис. 12.** Зависимость содержания  $^{210}\text{Pb}$  в вытяжках материалов хвостохранилища «Днепровское» от содержания стабильного свинца в материалах песчаной фракции

При отсутствии сопряженных данных по формам нахождения  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Pb}$  в хвостохранилище «Днепровское» для оценки накопления и выноса  $^{210}\text{Po}$  использованы наши данные для трех горизонтов хвостохранилища «Сухачевское» (табл. 3).



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

Глубина	Форма	$^{210}\text{Pb}$		$^{210}\text{Po}$		$^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$
		Бк/г	%	Бк/г	%	
2–3 м	Исходный образец	7,29	100	2,81	100	0,36
	Водная вытяжка	н/о	0	3,34E-05.	1,19E-03	-
	Ацетатная вытяжка	0,053	0,73	1,84E-03	6,53E-02	0,035
	Кислотная вытяжка	2,153	29,54	4,61E-0,1.	16,4	0,214
12–12,5 м	Исходный образец	26,68	100	10,63	100	0,398
	Водная вытяжка	н/о	0	3,18E-04	2,99E-03	-
	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
	Водная вытяжка	н/о	0	8,85E-05	1,1E-03	-
	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

*Примечание:* н/о — не обнаружено.

Равновесие  $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 22$  года) и  $^{210}\text{Po}$  ( $T_{1/2} = 0,38$  года) на 98% устанавливается за 2,3 года. По мере накопления  $^{210}\text{Po}$  отношение  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  возрастает от 0 до 1. В открытой системе хвостохранилища одновременно происходят разновекторные процессы накопления, распада и выноса полония из хранилища. Результирующее отношение  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  отражает соотношение скоростей этих процессов.

Судя по данным табл. 3, наибольшие отношения  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  обнаружены в исходных образцах, наименьшие — в водорастворимой форме, что свидетельствует о более высокой миграционной способности  $^{210}\text{Po}$  относительно  $^{210}\text{Pb}$ .

### Выводы

1. Определено содержание и распределение физико-химических форм  $^{235,238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$  в хвостохранилище отходов производства урана, что дает количественное представление о миграционной способности естественных радионуклидов уранового ряда.

2. Содержание мобильных форм уменьшается в порядке  $^{235,238}\text{U} > ^{230}\text{Th} \geq ^{210}\text{Pb} > ^{226}\text{Ra}$ , то есть в условиях хвостохранилища «Днепровское» наиболее подвижным является  $^{235,238}\text{U}$ , а наименее подвижным —  $^{226}\text{Ra}$ .

1. Бондаренко Г.Н., Кононенко Л.В. Кинетика трансформации форм нахождения стронция-90 и цезия-137 в почвах // Минералогический журнал. — 1996. — т.18. — № 3. — С.48
2. Бондаренко Г.М., Маринич О.В., Гудзенко В.В., Колябина И.Л. Новый подход к совместному определению  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{235,238}\text{U}$ ,  $^{230,232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  в одном образце породы. — Материалы VI-Международной

- научно-практической конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде» г. Семипалатинск, 4–7 февраля 2010 года. Т. I. с. 199–202.
3. Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере: Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы / Р.М. Алексахин, Н.П. Архипов, Р.М. Бархударов и др. — М.: Наука, 1990. — 368 с. — ISBN5-02-004725-2.
  4. Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах внешней среды / Под ред. А.Н. Марья, А.С. Зыковой. М.: Ин-т биофизики, 1980. 336 с.
  5. Ames L.L., McGarrath J.E., Walker B.A., Salter P.F. Sorption of uranium, cesium by Hanford basalts, associated secondary smectite // Chemical Geology. — 1982. — Vol.35, №3–4. — P. 205–225.
  6. Payne T.E. Uranium (VI) interactions with mineral surfaces: controlling factors, surface complexation modeling: PhD Thesis for degree of Doctor of philosophy / School of Civil, Environmental Engineering. — 1999. — 390 p.
  7. Моніторинг природного середовища після добування урану способом підземного вилуговування / В. Шумлянський, М. Макаренко, І. Колябіна та ін. — К.: Логос, 2007. — 212 с.
  8. Bradbury M. and Baeyens B. Near Field Sorption Data Bases for Compacted MX-80 Bentonite for Performance Assessment of a High-Level Radioactive Waste Repository in Opalinus Clay Host Rock. PSI Bericht, Paul Scherrer Institute, Villigen, Nagra Technical Report. NTB 02-18, Nagra, Wettingen, Switzerland.
  9. 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.

*Робота виконана при фінансовій підтримці Государственного предприятия «Барьер», г. Днепродзержинск.*

**Марініч О.В., Бондаренко Г.М., Колябіна І.Л., Гудзенко В.В. МІГРАЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ РАДІОНУКЛІДІВ УРАНОВОГО РЯДУ У ХВОСТОСХОВИЩІ «ДНІПРОВСЬКЕ»**

*Визначено фізико-хімічні форми знаходження природних радіонуклідів сімейства урану в матеріалах хвостосховища «Дніпровське». Встановлено, що в умовах хвостосховища найбільш рухомим є  $^{235, 238}U$ , а найменш рухомий —  $^{226}Ra$ .*

**Marynych O.V., Bondarenko G.M., Koliabina I.L., Gudzenko V.V. MIGRATION ABILITY OF RADIONUCLIDES OF URANIUM SERIES IN “DNIPROVSKE” TAILING DUMP**

*Physico-chemical forms of being of natural radionuclides of uranium series were determined in the material of “Dniprovsk” tailing dump. It was found that under the tailing dump’s conditions the most mobile nuclides are  $^{235, 238}U$ , while  $^{226}Ra$  is less mobile.*