

**Бондаренко Г.М.<sup>1</sup>, Марініч О.В.<sup>1</sup>, Колябіна І.Л.<sup>1</sup>, Левчук С.Є.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України

<sup>2</sup> Національний університет біоресурсів і природокористування України

## **ПОРУШЕННЯ РАДІОАКТИВНОЇ РІВНОВАГИ В РЯДІ РОЗПАДУ УРАНУ-238 У ХВОСТОСХОВИЩАХ УРАНОВОГО ВИРОБНИЦТВА**

*Встановлено залежність порушення радіоактивної рівноваги в ряді розпаду урану-238 в матеріалах хвостосховищ уранопереробної промисловості від фізико-хімічних умов. Інтенсивному вилуговуванню <sup>238</sup>U сприяють окисне середовище та наявність сульфат-іону у поровому розчині. Виявлено відмінності у міграційній здатності <sup>210</sup>Pb і <sup>210</sup>Po для умов хвостосховищ ВО «Придніпровський хімічний завод», що значною мірою зумовлено відмінністю у величинах рН середовища, характерних для різних хвостосховищ.*

### **Вступ**

Основною складовою твердих відходів хвостосховищ є так звана піщана фракція, яка утворюється після вилуговування урану з руди та нейтралізації рудного залишку. Піщана фракція збіднена на уран, однак містить значну кількість радіоактивних продуктів його розпаду, які залишились після вилуговування урану з руди та можуть спричинити радіонуклідне забруднення довкілля у зоні впливу хвостосховищ. На даний час в Дніпродзержинську та його околицях розміщено сім хвостосховищ колишнього виробничого об'єднання «Придніпровський хімічний завод» (ВО «ПХЗ»). Більшість хвостосховищ не були забезпечені інженерними засобами ізоляції від навколишнього середовища і тому є постійними джерелами радіонуклідного забруднення довкілля. Окрім відходів уранового виробництва, до хвостосховищ надходили відходи виробництва мінеральних добрив (фосфогіпс) та інші промислові і побутові відходи. У зв'язку з цим хвостосховища – це надзвичайно складні об'єкти з особливими фізико-хімічними умовами, які значною мірою визначають особливості поведінки та міграційну здатність природних радіонуклідів.

Усі члени радіоактивних рядів пов'язані послідовними незворотними перетвореннями. Якщо система, у якій знаходяться радіонукліди того чи іншого ряду закрита, тобто не відбувається вносу чи надходження окремих його членів, то в ній з часом настає радіоактивна рівновага. Основними причинами порушення радіоактивної рівноваги у відкритій системі є відмінності хімічних властивостей елементів, ізотопами яких є радіонукліди і дифузія атомів віддачі [1]. Останнє явище збільшує вірогідність надходження дочірніх радіонуклідів у рідку фазу [2]. Висока ймовірність значного забруднення довкілля внаслідок водної міграції урану та продуктів його розпаду має місце у зв'язку з відкритістю системи: на більшості хвостосховищ відсутній організований збір зливних вод з їхньої поверхні та гідроізоляційний екран в основі хвостосховищ. Важливим фактором міграції природних радіонуклідів (ПРН) є також вихідний стан відходів, обумовлений особливостями технології вилучення урану з руди. Останній фактор відіграє значну роль у розподілі ізотопів між твердою і рідкою фазами та спричиняє виникнення відмінностей у зміщенні радіоактивної рівноваги порівняно з природними системами.

Таким чином, метою даної роботи є виявлення водної міграції ПРН уранового ряду з хвостосховищ уранового виробництва у підземні води за допомогою нерівноважного ізотопного методу, який полягає у визначенні відхилень ізотопних співвідношень від рівноважного значення.

### **Вибір методу та його обґрунтування**

Якщо система, що створилась в результаті господарської діяльності людини, характеризується підвищеним, відносно природного, вмістом природних радіонуклідів, то виникає висока ймовірність порушення стану радіоактивної рівноваги. Однією з причин

цього порушення для випадку хвостосховищ є інтенсивне вилуговування слабо зв'язаних радіонуклідів внаслідок значної хімічної агресивності порового розчину, що формується в результаті інфільтрації атмосферних опадів крізь товщу відходів. Найчастіше порушення радіоактивної рівноваги спостерігаються на межі розділу фаз.

Швидкість встановлення радіоактивної рівноваги в ряду розпаду залежить від періоду напіврозпаду найбільш довгоіснуючого члена ряду, а для пари генетично пов'язаних радіонуклідів – періоду напіврозпаду дочірнього. З точністю до 0,8% рівновага настає через 7 періодів його напіврозпаду [1].

За час існування хвостосховищ радіоактивна рівновага між материнськими і дочірніми радіонуклідами може відновитися, якщо період напіврозпаду дочірнього нукліда не перевищує 7 років. Такою парою є, наприклад,  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ , радіоактивна рівновага між членами якої може встановитися за 3 роки. Рівновага для такої пари як  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$  може встановитися за сотні тисяч років, для пари,  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  – за 150 років.

Із співставлення часу протікання ядерно-фізичних і геохімічних процесів у хвостосховищі можна чекати зміну відношення активності генетично пов'язаних радіонуклідів на шляхах їх міграції як наслідок відмінності їх хімічних властивостей. І лише для відношення активностей у парі  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  мають конкурувати ядерно-фізичні і геохімічні процеси.

В основу використаної в роботі методології покладено відкритий В.В.Чердинцевим та П.І.Чаловим ефект розділення ізоотопів  $^{234}\text{U}$  та  $^{238}\text{U}$  в природних умовах [3], який нами адаптується для радіонуклідів ряду  $^{238}\text{U}$  в умовах природно-техногенних систем.

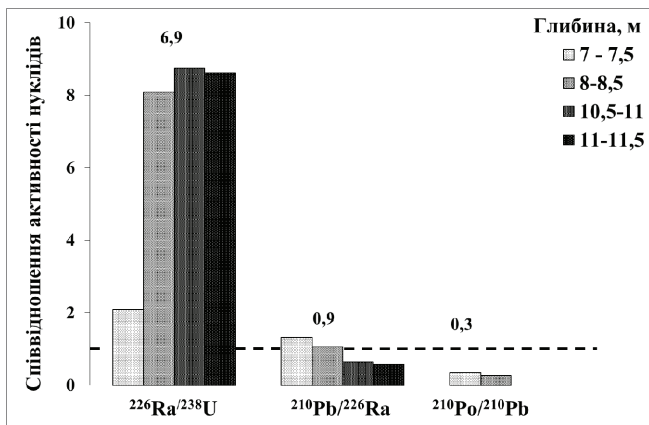
Використання нерівноважного ізоотопного методу для дослідження інтенсивності міграції ПРН передбачає визначення ступеню нерівноважності, який найчастіше розраховується як відношення активності дочірнього та материнського радіонуклідів. Зазвичай використовують пари генетично пов'язаних між собою радіонуклідів:  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$  та ін. У випадку радіоактивної рівноваги, співвідношення їх активностей будуть рівні одиниці [1]. Для комплексної оцінки порушення радіоактивної рівноваги у рядах розпаду авторами [4] запропоноване використання радіонуклідних спектрів – рядів активностей генетично пов'язаних радіонуклідів, нормованих по активності родоначальника ряду розпаду. Очевидно, що для випадку хвостосховищ уранового виробництва відношення активностей дочірніх ізоотопів до активності  $^{238}\text{U}$  більше одиниці, тому у даній роботі порушення стану радіоактивної рівноваги серед кінцевих членів ряду урану визначалося через відношення їх активностей до активностей материнських ізоотопів.

Для виявлення міграції урану та продуктів його розпаду з хвостосховищ колишнього ВО «ПХЗ» у підземні води проведено зіставлення ступенів нерівноважності серед членів уранового ряду для матеріалів хвостосховищ «Західне», «Центральний яр», «Дніпровське» та підземних вод техногенного горизонту цих хвостосховищ. Значення активності радіонуклідів у відходах визначалися з використанням методів  $\alpha$ -,  $\beta$ - та  $\gamma$ -спектрометрії [5] у зразках, відібраних у літній період 2009 року, під час буріння свердловин на хвостосховищах. Для дослідження порушення радіоактивної рівноваги у підземних водах були використані значення активності радіонуклідів у підземних водах техногенного горизонту з даних фондових матеріалів [6]. Для аналізу були обрані дані по підземним водам зі свердловин «16Д» («Дніпровське»), «6593» («Центральний яр») та «2-3П» («Західне»), одержані в осінній період 2008 року. Вибір даних саме по цим свердловинам пояснюється тим, що вони розміщені найближче до свердловин, пробурених у 2009 році для відбору зразків твердих відходів.

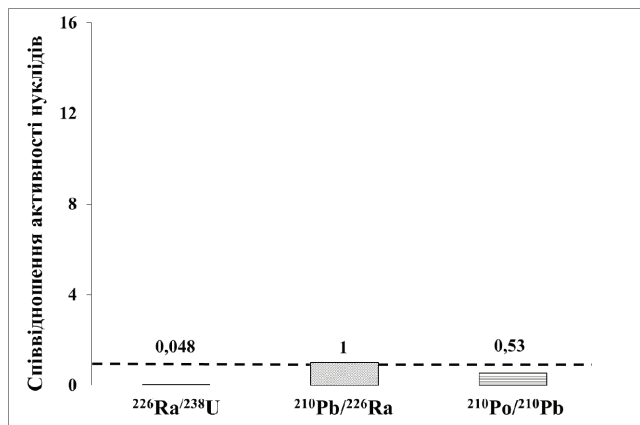
### **Результати та їх обговорення**

Результати розрахунків співвідношень активності дочірніх та материнських радіонуклідів уранового ряду для зразків відходів хвостосховищ «Дніпровське», «Центральний яр» та «Західне» та аналогічні значення для зразків підземних вод цих

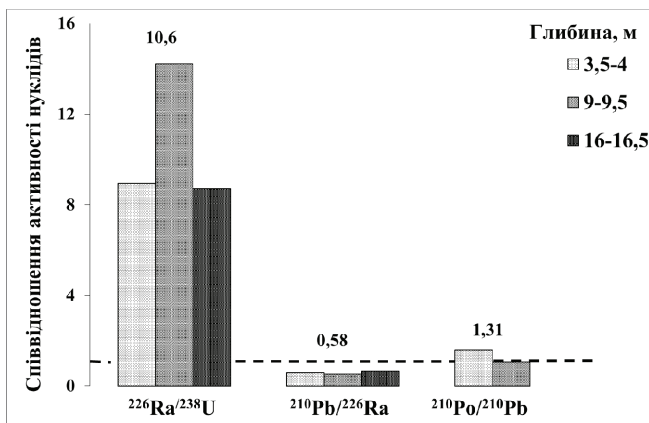
хвостосховищ наведені на рис.1–6. На рисунках 1, 3, 5 показано розраховані середні по профілю значення співвідношень активностей нуклідів у твердих відходах хвостосховищ.



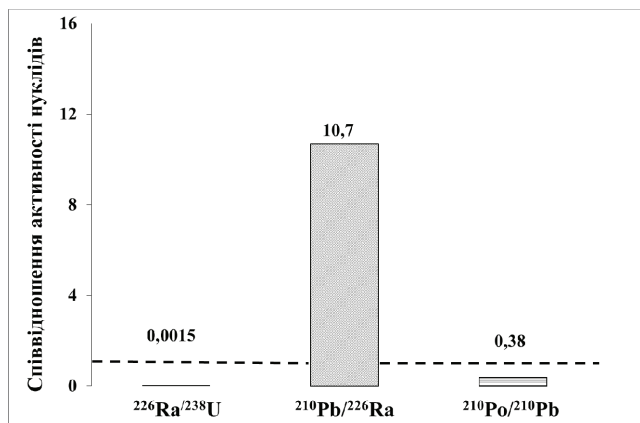
**Рис. 1.** Відношення активностей генетично пов'язаних радіонуклідів у зразках відходів хвостосховища «Дніпровське»



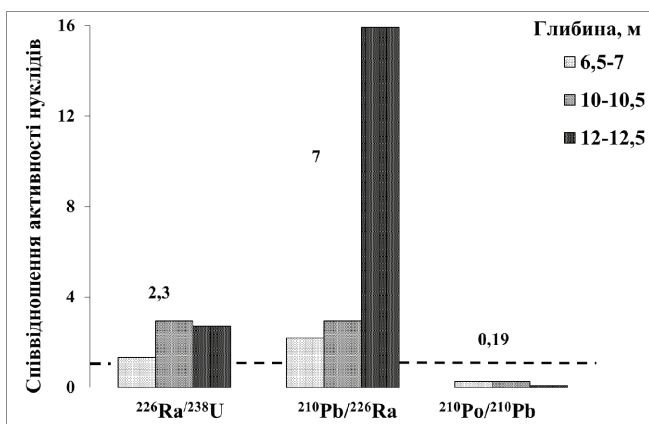
**Рис. 2.** Відношення активностей генетично пов'язаних радіонуклідів у зразках підземних вод хвостосховища «Дніпровське»



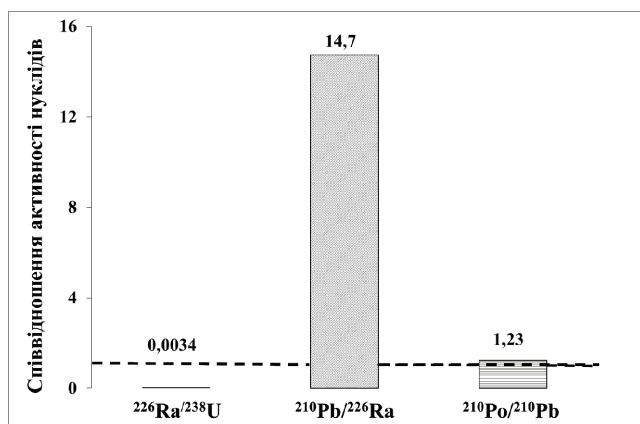
**Рис. 3.** Відношення активностей генетично пов'язаних радіонуклідів у зразках відходів хвостосховища «Центральний яр»



**Рис. 4.** Відношення активностей генетично пов'язаних радіонуклідів у зразках підземних вод хвостосховища «Центральний яр»



**Рис. 5.** Відношення активностей генетично пов'язаних радіонуклідів у зразках відходів хвостосховища «Західне»



**Рис. 6.** Відношення активностей генетично пов'язаних радіонуклідів у зразках підземних вод хвостосховища «Західне»

### Співвідношення $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$

Високі значення співвідношень  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ , одержані для зразків відходів досліджуваних хвостосховищ, є очікуваними, оскільки більша частина урану була вилучена при вилуговуванні його з руди, тоді як продукти розпаду урану, в тому числі і  $^{226}\text{Ra}$ , залишилися переважно у «піщаній фракції», а за час існування хвостосховищ рівновага між  $^{238}\text{U}$  і  $^{226}\text{Ra}$  не може бути досягнена. Разом з цим, значення аналогічних даних для підземних вод свідчать про більш інтенсивне, порівняно з радієм, винесення урану, який не вилучився при збагаченні. Таке явище може пояснюватись високим вмістом сульфат-іону у підземних водах хвостосховищ ( $1,5 - 1,8 \text{ г/дм}^3$  [6]) досить високими значеннями окисно-відновного потенціалу. Як відомо, такі умови сприяють водній міграції урану. Крім того, наявність сульфат-іону сприяє співосажденню радію з сульфатами інших лужноземельних елементів.

### Співвідношення $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$

Характер порушення рівноваги у парі  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  у відходах та підземних водах відрізняється для досліджуваних хвостосховищ. Так, для хвостосховища «Дніпровське» характерні близькі за значеннями активності  $^{210}\text{Pb}$  та  $^{226}\text{Ra}$  як у твердому матеріалі, так і в підземних водах, що може свідчити про однакову поведінку цих радіонуклідів за умов хвостосховища.

Для умов хвостосховища «Центральний яр» відмічається переважне, порівняно з  $^{226}\text{Ra}$ , вилуговування  $^{210}\text{Pb}$  у підземні води. Таку відмінність у поведінці  $^{210}\text{Pb}$  для цих двох хвостосховищ можна пояснити контрастними фізико-хімічними умовами: водні витяжки зразків відходів, а також підземні води хвостосховища «Дніпровське» характеризуються близькими до нейтральних значеннями величини рН, тоді як водні витяжки та води хвостосховища «Центральний яр» мають дуже кислу реакцію ( $\text{pH} = 2,62 - 3,35$ ) [7]. Хоча за умов високої кислотності порового розчину вилуговування свинцю і радію має бути вищим, однак, висока концентрація сульфат-іону і наявність колекторів (сульфатів кальцію і, особливо, барію) лімітує перехід радію у розчин. Рухливість свинцю також обмежується наявністю сульфат-іона, проте цей вплив за низьких значень величин рН проявляється у меншій мірі, ніж для барію.

Порушення рівноваги  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  у відходах та, особливо, у підземних водах хвостосховища «Західне» проявляється у значному перевищенні активності дочірнього  $^{210}\text{Pb}$  над активністю  $^{226}\text{Ra}$  (рис.5, 6). При цьому відмічається збільшення активності  $^{210}\text{Pb}$  у твердих відходах вниз по профілю, тоді як активність  $^{226}\text{Ra}$  змінюється у межах лише  $3,5 - 3,8 \text{ Бк/г}$  [7]. Вірогідно за умов хвостосховища відбувається низхідна міграція свинцю, оскільки він, як продукт розпаду газоподібного  $^{222}\text{Rn}$ , перебуває у менш міцно зв'язаному стані, ніж радій. Розміщення свердловини, з якої відбиралися проби підземної води, ймовірно, також відіграло значну роль у формуванні зони підвищеної активності  $^{210}\text{Pb}$  відносно материнського  $^{226}\text{Ra}$ . Свердловина 2-3П пробурена крізь товщу намитих відходів від виробництва урану, розміщених у «чаші» з супіску та лесовидних суглинків (див. геолого-гідрогеологічний розріз у [8]).  $^{210}\text{Pb}$  з інфільтраційними водами мігрує в основу хвостосховища, де накопичується та розподіляється між твердою фазою і поровим розчином, а менш проникні підстилаючі породи створюють певний механічний геохімічний бар'єр для міграції радіонуклідів, в тому числі і свинцю.

### Співвідношення $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$

На відміну від розглянутих вище пар генетично зв'язаних радіонуклідів, рівновага у парі  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  встановлюється за час існування хвостосховищ. Помітна різниця у зміщенні рівноваги у парі  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  для твердої та водної фази трьох досліджуваних хвостосховищ зумовлена контрастністю їх фізико-хімічних умов. Так, для твердої фази відходів хвостосховища «Центральний яр» виявлене значення відношення  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  вище рівноважного (рис.3), тоді як для рідкої фази це відношення менше одиниці (рис.4). Для

хвостосховища «Західне» спостерігається протилежна ситуація: значення відношення  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  перевищує рівноважне у водній фазі (рис.6) та значно нижче за одиницю у твердій фазі (рис.5). Враховуючи те, що розподіл полонію між твердою та рідкою фазою значною мірою визначається величиною рН середовища, описані явища цілком закономірні. Згідно з [2], в області значень величини рН 2–3 полоній перебуває у гідролізованій катіонній формі. Як відомо, гідролізовані форми взагалі схильні до адсорбції. Тому в цій області величин рН ступінь сорбції полонію досить високий. При подальшому підвищенні величини рН (більше 7) полоній утворює істинні від'ємно заряджені радіоколоїди, утворені продуктами гідролізу. Тому адсорбція знижується до мінімуму в області величин рН 8–10.

Для водних витяжок матеріалів хвостосховища «Центральний яр» значення величин рН становило 2,62–3,35. Для матеріалів хвостосховища «Західне» ці значення становили 8,87–9,45 [7]. Результати визначення рН водних витяжок матеріалів хвостосховищ «Центральний яр» та «Західне» пояснюють отримані дані по зміщенню рівноваги  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  у твердій та рідкій фазі і підтверджують можливість фіксації полонію за умов хвостосховища «Центральний яр» та його вилуговування підземними водами за умов хвостосховища «Західне».

Для хвостосховища «Дніпровське» відношення  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  менше одиниці як у твердому матеріалі, так і у підземних водах (рис.1, 2). Проте, для вод це значення дещо вище, ніж для твердої фази. Значення величин рН водних витяжок хвостосховища «Дніпровське» становило 7,26–7,86 [7]. Враховуючи наведені вище відомості щодо впливу кислотно-лужних умов на сорбцію полонію, є вірогідність його вилуговування підземними водами за умов хвостосховища «Дніпровське». Однак, значення співвідношення  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  для підземних вод вказує на переважання фіксації полонію твердою фазою, що обумовлено наявністю сорбентів у складі матеріалу хвостосховищ, наприклад, оксидів заліза та марганцю [7].

## Висновки

1. З використанням нерівноважного ізотопного методу виявлено схильність радіонуклідів уранового ряду до водної міграції з хвостосховищ уранового виробництва ВО «ПХЗ» в залежності від фізико-хімічних умов, що мають місце у хвостосховищах.
2. Встановлено, що за умов хвостосховищ «Дніпровське», «Центральний яр» та «Західне» інтенсивність вилуговування  $^{238}\text{U}$  значно перевищує інтенсивність вилуговування  $^{226}\text{Ra}$ . Цьому сприяє окислювальне середовище та наявність сульфат-іону у поровому розчині.
3. Інтенсивність вилуговування  $^{210}\text{Pb}$  значно більша, ніж  $^{226}\text{Ra}$  в умовах кислого середовища порового розчину, що характерно для хвостосховища «Центральний яр». За умов нейтрального середовища інтенсивність міграції цих радіонуклідів приблизно однакова.
4. Міграційна здатність полонію, на відміну від свинцю, нижча за умов кислого середовища, характерного для хвостосховища «Центральний яр». За умов лужного середовища (хвостосховище «Західне») інтенсивність вилуговування  $^{210}\text{Po}$  більша, ніж  $^{210}\text{Pb}$ , що узгоджується з геохімією цих ізотопів.

1. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. М.: МГУ, 2000. - 336с
2. Старик Е.И. Основы радиохимии. – Л.: Наука, 1969. – 647с.
3. Чердинцев В.В. Уран-234., М., 1969.
4. Титаева Н.А., Векслер Т.И. Состояние радиоактивного равновесия в рядах распада - индикатор миграции радиоактивных элементов и активного взаимодействия фаз в природных условиях. // Геохимия, 1977, N 8, С. 1111 -1119 .
5. Г.Н. Бондаренко, О.В. Маринич, В.В. Гудзенко, И.Л. Колябина. 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» Том 2. Семей-Казахстан.- 2010, С. 199-202.

6. “Виконання робіт згідно з програмами і регламентами радіаційного моніторингу”, звіт про НДР. Войцехович О.В, Костеж О.Б., Скальський О.С. та ін. Центр моніторингових досліджень і природохоронних технологій. Київ. – 2008.
7. «Вивчення фізико-хімічних форм і прогнози трансформації радіонуклідів уран-торієвого ряду у хвостосховищах». Звіт про НДР. Бондаренко Г.М., Колябіна І.Л., Гудзенко В.В. та ін. Національний університет біоресурсів і природокористування України.– Київ. – 2009.
8. «Прогнозна оцінка виносу радіонуклідів із хвостосховищ водними шляхами з метою обрання технології приведення хвостосховищ в екологічно-безпечний стан». Звіт про НТП. Скальський О.С., Бугай Д.О., Давидов С.В. та ін. ПП “Гео-Еко-Консалтинг”.– Київ. – 2009.

**Бондаренко Г.Н., Маринич О.В., Колябіна І.Л., Левчук С.Е. НАРУШЕНИЕ РАДИОАКТИВНОГО РАВНОВЕСИЯ В РЯДЕ РАСПАДА УРАНА-238 В ХВОСТОХРАНИЛИЩАХ УРАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

*Установлена зависимость нарушения радиоактивного равновесия в ряду урана-238 в материалах хвостохранилищ ураноперерабатывающей промышленности от физико-химических условий. Интенсивному выщелачиванию  $^{238}\text{U}$  способствуют окислительная среда и присутствие сульфат-иона в поровом растворе. Выявлены отличия в миграционной способности  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  для условий хвостохранилищ ПО «Приднепровский химический завод», которые в значительной степени обусловлены отличием в величинах pH среды, характерных для различных хвостохранилищ.*

**Bondarenko G.N., Marinich O.V., Kolyabina I.L., Levchuk S.E. RADIOACTIVE DISEQUILIBRIUM IN URANIUM-238 CHAIN IN URANIUM MINING TAILING DUMPS**

*The effect of physiochemical conditions on disequilibrium in uranium-238 chain in uranium mining tailing dumps has been established. An intensive  $^{238}\text{U}$  leaching is encouraged by oxidizing environment and presence of sulphate in the pore solution. The differences in migration ability of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$ , which are largely caused by differences in pH conditions, have been identified for the tailing dumps of «Prydniprovsky chemical plant».*