

УДК 550.424.4

О.В. Марініч, К.Є. Перкатий, І.Л. Колябіна, Г.М. Бондаренко

ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"

03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34а

E-mail: marinich2010@ukr.net

ФАКТОРИ МІГРАЦІЇ ^{226}Ra , ^{210}Pb ТА ^{210}Po У ХВОСТОСХОВИЩАХ КОЛИШНЬОГО ВО "ПРИДНІПРОВСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЗАВОД"

Визначено фізико-хімічні форми знаходження ^{226}Ra , ^{210}Pb і ^{210}Po та фактори, що обумовлюють їхній розподіл у хвостосховищах колишнього Виробничого об'єднання "Придніпровський хімічний завод". Встановлено, що основними факторами, які впливають на міграцію ^{226}Ra , є загальна вологість матеріалу, вміст барію, марганцю та розчинних сульфатів. Міграція ^{210}Pb залежить від величини рН водної витяжки матеріалів та вмісту сірки у них. Рухливість ^{210}Po залежить від величини рН водної витяжки матеріалів і вмісту пилуватої фракції у матеріалах хвостосховищ.

Ключові слова: хвостосховища, відходи уранопереробної промисловості, радіонукліди уранового ряду, фізико-хімічні форми знаходження радіонуклідів, міграційна здатність радіонуклідів.

Вступ. У результаті переробки уранових руд колишнім Виробничим об'єднанням "Придніпровський хімічний завод" (ВО "ПХЗ") накопичений значний обсяг відходів. Підприємство припинило роботу, але хвостосховища є постійним джерелом радіонуклідного забруднення ґрунтів, повітря, поверхневих та підземних вод. На даний час у м. Дніпродзержинськ та його околицях розміщено сім хвостосховищ ВО "ПХЗ" — надзвичайно складних об'єктів з особливими фізико-хімічними умовами, які сформувалися внаслідок тривалого перебування на денній поверхні відходів, представлених переважно рудною пульпою з іншими промисловими, будівельними та побутовими відходами. Складність вивчення цих об'єктів зумовлена й відсутністю аналогів у природному середовищі, оскільки "хвости" тут є продуктом технологічного процесу переробки уранової руди. Рудна пульпа, так звана пішана фракція, збіднена на уран, однак містить значну кількість продуктів його розпаду, що не були вилучені під час вилуговування урану з руди. Серед радіонуклідів природних рядів

розпаду суттєвий внесок у радіаційне забруднення навколишнього середовища належить ^{226}Ra та його дочірнім радіонуклідам — ^{210}Pb і ^{210}Po внаслідок здатності їх до водної та повітряної міграції. Їхня міграційна здатність у водному середовищі значною мірою визначена фізико-хімічними формами знаходження, що є функцією низки чинників, у тому числі хімічного складу матеріалів хвостосховищ. Таким чином, дослідження впливу хімічного складу відходів на фізико-хімічні форми знаходження природних радіонуклідів у хвостосховищах колишнього ВО "ПХЗ" є необхідним для оцінки і прогнозування радіоекологічної ситуації на прилеглих територіях.

Метою даного дослідження є встановлення параметрів хімічного складу відходів хвостосховищ ВО "ПХЗ", що впливають на розподіл та міграційну здатність ^{226}Ra , ^{210}Pb та ^{210}Po .

Методика досліджень. Для досліджень були відібрані зразки відходів чотирьох хвостосховищ ВО "ПХЗ": Західне, Центральний яр, Дніпровське та Сухачівське (І секція). Було пробурено по одній свердловині на кожному хвостосховищі та відібрано по три-чотири зразка з кожного ядра з різної глибини масою близько 5 кг кожен.

© О.В. МАРІНІЧ, К.Є. ПЕРКАТИЙ,
І.Л. КОЛЯБІНА, Г.М. БОНДАРЕНКО, 2013

Підготовка зразків до експерименту з визначення фізико-хімічних форм знаходження ^{226}Ra , ^{210}Pb та ^{210}Po полягала у висушуванні за температури $105\text{ }^\circ\text{C}$ до незмінної маси, подрібненні великих уламків конгломератів та просіюванні крізь сито з діаметром отворів 2 мм.

Визначення фізико-хімічних форм знаходження ^{226}Ra , ^{210}Pb та ^{210}Po у зразках матеріалів хвостосховищ виконували за методикою послідовного вилуговування дистильованою водою та 1 N розчином ацетату амонію [7]. Частку активності радіонуклідів, що переходила у водний розчин, вважали приналежною до водорозчинної форми. До іонообмінних (обмінних) форм радіонуклідів відносили сполуки, вилуговані розчином ацетату амонію. Ці дві форми пов'язані між собою обмінним коефіцієнтом розподілу і в сумі складають мобільну форму, схильну до водної міграції [4].

Визначення активності ^{226}Ra , ^{210}Pb та ^{210}Po у зразках відходів та витяжках виконували із застосуванням, відповідно, γ -, β - та α -спектрометричних методів, детально описаних у [1, 3].

Визначення показників хімічного складу відходів хвостосховищ та їхніх водних витяжок здійснювали з використанням методів силікатного аналізу, емісійної спектроскопії, комплекснометричного методу визначення сульфат-іона у водних розчинах та потенціо-

метричного методу визначення водневого показника водних розчинів. Вміст пилюватої фракції ($<0,05\text{ мм}$) та загальну вологість зразків визначали згідно з [2].

Результати та обговорення. Для зразків хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ" визначено частки водорозчинної та іонообмінної форм знаходження ^{226}Ra , ^{210}Pb та ^{210}Po (табл. 1; рис. 1–3).

Максимальний вміст водорозчинних і обмінних форм ^{226}Ra був встановлений у хвостосховищі Західне і складав, відповідно, 1,62 та 7,87 % від валового вмісту для зразка з глибини 6,5–7 м. Найнижчі значення частки водорозчинних форм ^{226}Ra характерні для хвостосховищ Дніпровське, Сухачівське (І секція) та Центральний яр: у водних витяжках деяких зразків відходів цих хвостосховищ вміст ^{226}Ra був нижчий, ніж межа виявлення за методикою. Мінімальні значення частки обмінної форми ^{226}Ra спостережено у хвостосховищі Центральний яр ($<0,12\text{ \%}$ від валового вмісту).

Максимальний вміст водорозчинних форм ^{210}Pb був встановлений у зразку відходів зі хвостосховища Дніпровське з глибини 8–8,5 м і становив 0,35 % від валового вмісту. Найнижче значення частки водорозчинних форм ^{210}Pb одержано для зразків відходів з хвостосховища Сухачівське (І секція). У водних витяжках двох зразків відходів цього хвостосхо-

Таблиця 1. Активність та фізико-хімічні форми знаходження ^{226}Ra , ^{210}Pb та ^{210}Po у зразках матеріалів хвостосховищ
Table 1. Activity and physicochemical forms of ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po in samples of uranium mill tailings of PA "PCP"

Хвостосховище	Глибина, м	^{226}Ra			^{210}Pb		
		1	2	3	1	2	3
Дніпровське	7–7,5	$12,1 \pm 1,2$	Н. м. в.	$0,79 \pm 0,23$	$15,9 \pm 6,3$	Н. м. в.	$<6,86$
	8–8,5	$27,5 \pm 2,7$	$<0,044$	$0,14 \pm 0,04$	$28,95 \pm 7,49$	$0,35 \pm 0,09$	$0,69 \pm 0,18$
	10,5–11	$26,2 \pm 2,3$	—	$1,09 \pm 0,23$	$<16,7$	—	$<6,89$
	11–11,5	31 ± 3	$<0,13$	$0,48 \pm 0,1$	18 ± 12	$<3,21$	$<6,94$
Центральний яр	3,5–4	$44,6 \pm 4,0$	$0,014 \pm 0,003$	$0,12 \pm 0,05$	<26	$<0,035$	$<0,39$
	9–9,5	71 ± 6	$<0,03$	$<0,1$	36 ± 13	$0,24 \pm 0,087$	$0,64 \pm 0,23$
	16–16,5	$41,8 \pm 3,9$	$0,023 \pm 0,005$	$<0,22$	$26,6 \pm 16,6$	$0,16 \pm 0,099$	$0,55 \pm 0,34$
Сухачівське (І секція)	2–3	$5,1 \pm 0,5$	$<0,49$	$1,31 \pm 1,01$	$7,29 \pm 1,96$	Н. м. в.	$0,731 \pm 0,19$
	12–12,5	$13,3 \pm 1,3$	$<0,02$	$1,6 \pm 0,7$	$26,7 \pm 6,93$	"	$0,108 \pm 0,028$
	19–20	$12,1 \pm 1,3$	Н. м. в.	$2,53 \pm 0,93$	$43,9 \pm 11,23$	$0,014 \pm 0,0036$	$0,151 \pm 0,038$
Західне	6,5–7	$3,8 \pm 0,4$	$1,62 \pm 1,11$	$7,87 \pm 1,87$	$8,3 \pm 2,23$	$0,086 \pm 0,023$	$0,639 \pm 0,17$
	10–10,5	$3,8 \pm 0,4$	$<0,081$	$3,67 \pm 0,87$	$11,08 \pm 2,95$	$0,096 \pm 0,026$	$0,86 \pm 0,23$
	12–12,5	$3,5 \pm 0,04$	$<0,6$	$6,09 \pm 1,29$	$55,66 \pm 14,13$	Н. м. в.	$0,275 \pm 0,069$

Примітка. Н. м. в. — нижче межі виявлення за методикою; 1 — активність у відходах, Бк/г; 2 — частка водорозчинної форми. Н. м. в. — below the revealing boundary by the method; 1 — activity in wastes, Bq/g; 2 — part of water-soluble

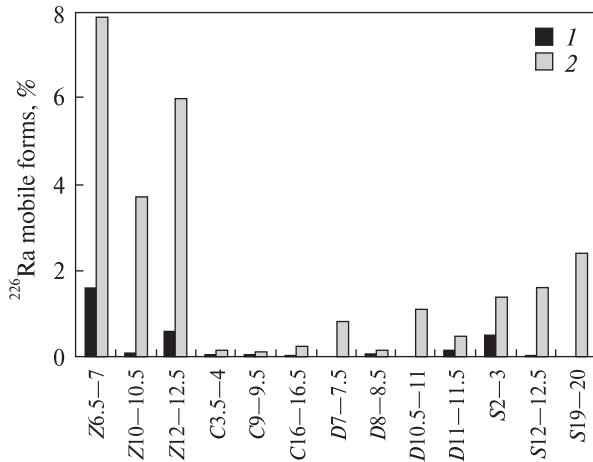


Рис. 1. Вміст мобільних форм ²²⁶Ra у відходах хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ" (тут і на рис. 2, 3): 1 — водорозчинні, 2 — іонообмінні; у підписах по осі абсцис літерами позначені хвостосховища (тут і на рис. 2, 3): Z — Західне, C — Центральний яр, D — Дніпровське, S — Сухачівське (I секція), цифрами — інтервал глибини відбору зразка в метрах

Fig. 1. Content of ²²⁶Ra mobile forms in PA "PCP" tails (here and Fig. 2, 3): 1 — water-soluble, 2 — ion-exchange; in legend: on X-axis the tailing dumps (here and Fig. 2, 3): Z — Zahidne, C — Centralny Yar, D — Dniprovskie, S — Sukhachivske (I section) and the sampling depth interval in meters is marked by figures

вища (з глибини 2—3 та 12—12,5 м) вміст ²¹⁰Pb був нижчий, ніж межа виявлення за методикою. Найбільша частка обмінних форм ²¹⁰Pb була встановлена для зразків відходів з хвостосховища Західне і становила 0,86 % від ва-

колишнього ВО "ПХЗ"

²¹⁰ Po		
1	2	3
5,52 ± 0,64	5,6E-3 ± 1,5E-3	0,0156 ± 0,0038
7,52 ± 0,73	3,76E-4 ± 1,1E-4	0,0439 ± 0,0095
—	—	—
—	—	—
41 ± 2,96	—	—
37,76 ± 2,83	—	—
—	—	—
2,68±0,19	1,2E-3 ± 4,4E-4	0,065 ± 0,0088
10,27±0,92	3E-3 ± 4,14E-4	0,0167 ± 0,0024
7,85±0,62	1,18E-3 ± 3,2E-4	0,127 ± 0,023
2,07±0,21	7,92E-3 ± 2E-3	0,161 ± 0,031
2,82±0,27	0,019 ± 0,004	0,039 ± 0,0093
3,07 ± 0,29	0,025 ± 0,0056	0,079 ± 0,018

чинних форм, %; 3 — частка іонообмінних форм, %.
forms, %; 3 — part of ion-exchange forms, %.

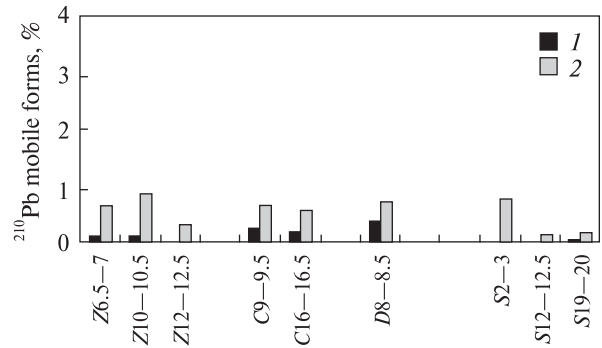


Рис. 2. Вміст мобільних форм ²¹⁰Pb у відходах хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 2. Content of ²¹⁰Pb mobile forms in PA "PCP" tails

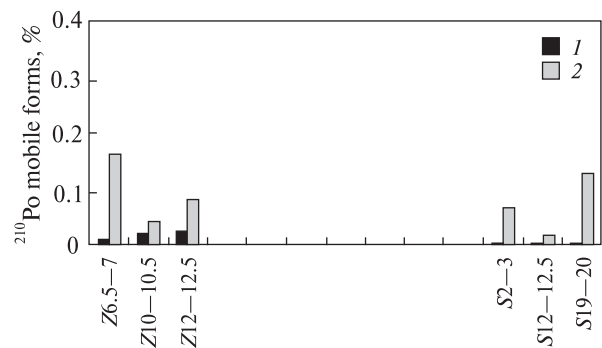


Рис. 3. Вміст мобільних форм ²¹⁰Po у відходах хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 3. Content of ²¹⁰Po mobile forms in PA "PCP" tails

лового вмісту для зразка з глибини 10—10,5 м. Мінімальне значення частки обмінної форми ²¹⁰Pb зафіксовано для хвостосховища Сухачівське (I секція) (0,11 % від валового вмісту).

Визначення фізико-хімічних форм знаходження ²¹⁰Po виконали лише для зразків відходів хвостосховищ Західне та Сухачівське (I секція). Загалом, для умов хвостосховища Західне встановлено вищий вміст водорозчинних форм ²¹⁰Po, максимальна частка була одержана для зразка з глибини 10—10,5 м і становила 0,019 % від валового вмісту. Найнижчі значення вмісту водорозчинних форм ²¹⁰Po було встановлено для умов хвостосховища Сухачівське (I секція), мінімальне — близько 0,0012 % у зразку з глибини 19—20 м. Найбільший вміст обмінних форм ²¹⁰Po, зафіксований у зразках відходів хвостосховища Західне, становить 0,16 % від валового вмісту для зразка з глибини 6,5—7 м. Мінімальне значення вмісту частки обмінної форми ²¹⁰Po визначено у зразку з глибини 12—12,5 м з хвостосховища Сухачівське (I секція) (0,0167 % від валового вмісту).

Таким чином, згідно з результатами визначення фізико-хімічних форм ^{226}Ra , ^{210}Pb і ^{210}Po у зразках відходів досліджуваних хвостосховищ ВО "ПХЗ", вміст мобільних форм помітно зменшується у ряду $^{226}\text{Ra} > ^{210}\text{Pb} > ^{210}\text{Po}$. Згідно з узагальненими даними [7], вміст рухомих форм цих радіонуклідів в умовах ґрунтів практично не відрізняється, вміст іонообмінної складової для них змінюється у межах 0—23 %. Однією з відмінностей відходів хвостосховищ від ґрунту є відсутність або низький вміст ґрунтової органічної речовини (її вміст може бути пов'язаний зі штучним розміщенням на поверхні хвостосховища ґрунтового шару). Відомо, що органічна речовина ґрунту відіграє значну роль у міграції цих радіонуклідів, а отже, відмінність їхньої міграційної здатності за умов хвостосховищ від поведінки у ґрунті може бути пов'язана саме з низьким вмістом органічної складової у досліджуваних об'єктах.

Незважаючи на контрастність умов, виявлених у хвостосховищах (табл. 2), були встановлені зв'язки між розподілом ^{226}Ra , ^{210}Pb і ^{210}Po , їхніх фізико-хімічних форм і деякими параметрами хімічного та гранулометричного складу матеріалів. Ці тенденції притаманні і природним об'єктам. Зокрема, для ^{226}Ra виявлено зв'язок між його активністю у відходах, вмістом його мобільних форм та вмістом барію у відходах хвостосховищ (рис. 4) і концен-

трацією сульфат-іона у водних витяжках матеріалів хвостосховищ (рис. 5).

За збільшення вмісту барію у зразках збільшується вміст ^{226}Ra та зменшується частка його мобільних форм. Такі тенденції цілком закономірні: у присутності барію (носія) радію поводить відповідно до його геохімічних особливостей [6]. Зменшення частки мобільних форм зі збільшенням вмісту барію у зразках можна пояснити фіксацією радію у складі радіобариту.

Аналогічна тенденція спостерігається зі зміною вмісту сульфат-іона у водних витяжках зразків, що обумовлено наявністю розчинних сульфатів у відходах хвостосховищ. Зі збільшенням вмісту SO_4^{2-} збільшується активність ^{226}Ra та зменшується частка його мобільних форм. Така поведінка радію в описаних умовах подібна до його поведінки у природних водах: сульфатний тип вод сприяє фіксації ^{226}Ra за рахунок співосадження з сульфатами хімічних аналогів [7].

Для зразків матеріалів хвостосховищ ВО "ПХЗ" виявлено тенденцію до зменшення частки мобільних форм ^{226}Ra зі збільшенням значень загальної вологості зразків (рис. 6). Імовірно, це пов'язано зі слабкою фіксацією радію матеріалом: за вищої вологості відбувається інтенсивніше винесення міграційно здатних форм, внаслідок чого у відходах залишаються тільки міцно зв'язані форми знаходження ^{226}Ra .

Таблиця 2. Деякі властивості матеріалів хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Table 2. Brief characteristics of PA "PCP" tailings

Хвостосховище	Глибина, м	Загальна вологість, % [12]	Вміст пилюватої фракції (<0,05 мм), %	рН водної витяжки	SO_4^{2-} у водній витяжці, мг/дм ³	Вміст, %		
						SO_3	MnO	Ba
Дніпровське	7—7,5	29,8	—	7,18	3451	2,74	0,18	0,015
	8—8,5	62	—	7,68	4003	2,05	0,45	0,03
	10,5—11	83,4	—	6,68	4051	5,99	1,44	0,04
	11—11,5	74,2	—	7,5	5537	9,1	1,08	0,05
Центральний яр	3,5—4	50,5	—	2,53	5650	8,72	0,02	0,04
	9—9,5	69,5	—	3,12	4449	6,7	0,02	—
	16—16,5	70	—	3,15	3728	6,87	0,08	0,05
Сухачівське (І секція)	2,0—3	57	73,33	7,38	5056	11,71	0,02	0,015
	12—12,5	52,1	74,7	7,48	3007	21,83	0,24	0,03
	19—20	72,5	76,6	7,46	3488	19,8	0,38	0,03
Західне	6,5—7	18	50,97	7,95	277	0,02	0,06	0,01
	10—10,5	22,2	50,04	9,76	205	0,02	0,03	0,01
	12—12,5	23,9	51,79	9,78	253	0,02	0,02	0,01

Примітка. Ва — за даними емісійного спектрального аналізу.

Note. Ba — by the data of emission spectral analysis.

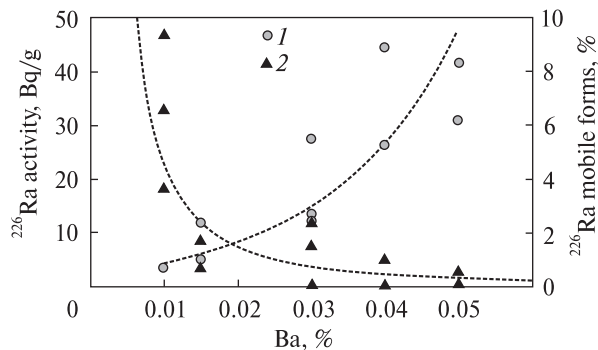


Рис. 4. Залежність активності ^{226}Ra (1) та вмісту його мобільних форм (2) від вмісту барію у матеріалах хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 4. Total ^{226}Ra activity (1) and content of its mobile forms (2) as a function of barium content in PA "PCP" tails

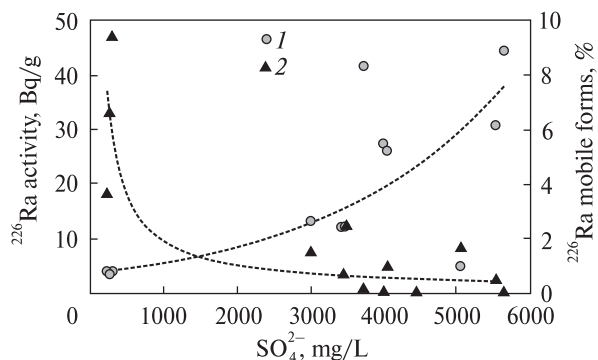


Рис. 5. Залежність активності ^{226}Ra (1) та вмісту його мобільних форм (2) від концентрації сульфат-іонів у водних витяжках матеріалів хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 5. Total ^{226}Ra activity (1) and content of its mobile forms (2) as a function of SO_4^{2-} content in water extracts of PA "PCP" tails

Для зразків матеріалів хвостосховищ Дніпровське, Сухачівське (І секція) та Західне виявлено тенденцію до збільшення активності ^{226}Ra зі збільшенням вмісту марганцю у відходах. Відомо, що ^{226}Ra схильний до сорбції двооксидом марганцю [11]. Проте, за даними рентгенівського фазового аналізу, у досліджуваних зразках не було виявлено самостійних фаз двооксиду марганцю: за даними хімічного та спектрального досліджень вміст марганцю дуже низький (табл. 2). Аналогічний зв'язок між вмістом ^{226}Ra та марганцю для зразків матеріалу хвостосховища Центральний яр не вкладався у цю тенденцію. Скоріш за все, високий вміст радію у зразках цього хвостосховища пов'язаний із іншим походженням уранової руди, відходи від переробки якої складавали у цьому хвостосховищі. Однак це не

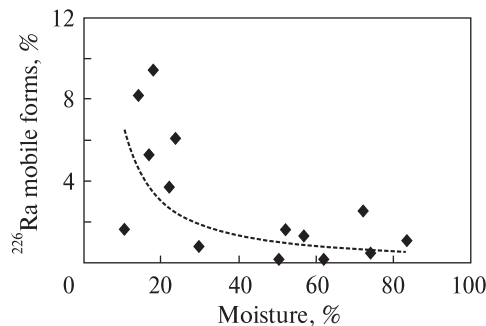


Рис. 6. Залежність вмісту мобільних форм ^{226}Ra від загальної вологості матеріалів хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 6. Content of ^{226}Ra mobile forms as a function of total moisture content in PA "PCP" tails

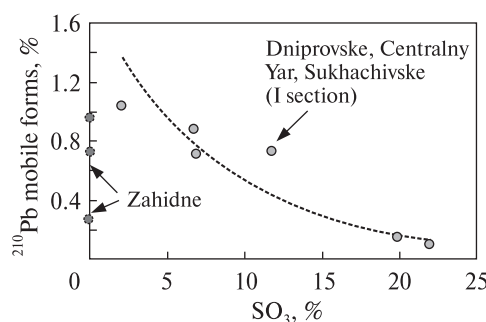


Рис. 7. Залежність частки мобільних форм ^{210}Pb від вмісту SO_3 у матеріалах хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 7. Content of ^{210}Pb mobile forms as a function of SO_3 content in PA "PCP" tails

єдине можливе пояснення даного відхилення. Відомо, що до хвостосховищ скидали й інші відходи, зокрема фосфогіпс, який в залежності від походження вихідної фосфатної руди може містити багато природних радіонуклідів [10].

Вміст мобільних форм ^{210}Pb у зразках із хвостосховищ Дніпровське, Сухачівське (І секція) та Центральний яр зменшується зі збільшенням вмісту SO_3 у відходах (рис. 7). Численні дослідження показали, що за окиснювальних умов фази PbSO_4 , $\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2 \times (\text{OH})_2$ і $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{SO}_4$ можуть контролювати концентрацію свинцю у природних системах (наприклад [13]). Для зразків матеріалу хвостосховища Західне не виявлено залежності вмісту мобільних форм ^{210}Pb від вмісту SO_3 , оскільки наявність останнього зумовлена переважно наявністю гіпсу у матеріалі інших хвостосховищ (у матеріалах із Західного хвостосховища, за даними рентгенофазового аналізу, гіпс не виявлено). Тому розподіл фізико-хімічних форм ^{210}Pb в умовах хвостосховища

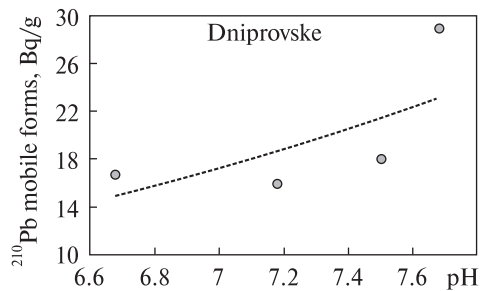


Рис. 8. Залежність валового вмісту ^{210}Pb від величини рН водної витяжки матеріалів хвостосховища Дніпровське колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 8. Total ^{210}Pb activity as a function of water extract pH of Dniprovsk tailing dump of PA "PCP"

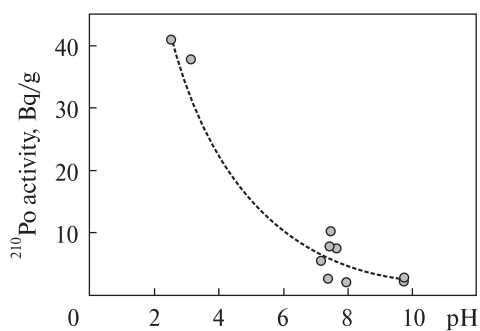


Рис. 9. Залежність активності ^{210}Po від величини рН водних витяжок матеріалів хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 9. Total ^{210}Po activity as a function of water extracts pH of PA "PCP" tails

Західне контролюється, скоріш за все, іншими факторами.

У хвостосховищі Дніпровське спостережено певну тенденцію до збільшення активності ^{210}Pb у відходах зі збільшенням величини рН водної витяжки (рис. 8). Це добре узгоджується з численними даними, одержаними в результаті досліджень розподілу свинцю у ґрунтах [9, 13]. Зі збільшенням значень рН збільшується ступінь адсорбції свинцю ґрунтом. Однак виявлений зв'язок між активністю ^{210}Pb та величиною рН водної витяжки відходів не є спільним для всіх досліджуваних хвостосховищ. Це дає змогу припускати, що міграцію ^{210}Pb визначають інші, впливовіші фактори, а збільшення величини рН лише сприяє його фіксації.

Для ^{210}Po було виявлено тенденцію до зменшення його активності у зразках відходів хвостосховищ зі збільшенням величини рН водної витяжки (рис. 9). Водночас збільшення значень рН призводить до зменшення співвідношень активності ^{210}Po і ^{210}Pb (рис. 10),

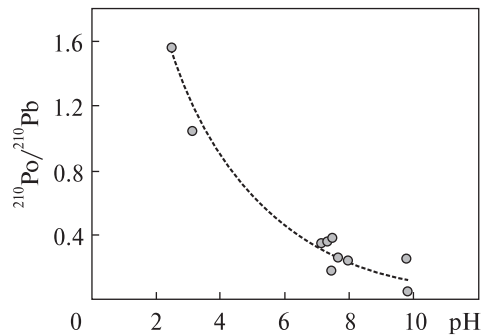


Рис. 10. Залежність співвідношення $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ від значення водневого показника водних витяжок матеріалів хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 10. Ratio of $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ activities as a function of pH of water extracts of PA "PCP" tails

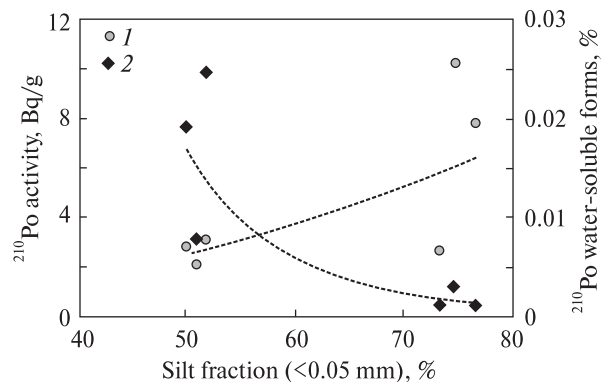


Рис. 11. Залежність активності ^{210}Po (1) та частки його водорозчинних форм (2) від вмісту пилюватої фракції (<0,05 мм) у зразках матеріалів хвостосховищ Сухачівське (I секція) та Західне

Fig. 11. Total ^{210}Po activity (1) and content of its water-soluble forms (2) as a function of silt fraction (<0.05 mm) content in Sukhachivsk (I section) and Zahidne tailings dumps of PA "PCP"

що свідчить про винесення полонію з матеріалу хвостосховищ зі збільшенням їхньої лужності. Як відомо, поведінка полонію у розчинах значною мірою визначена величиною рН [7]. За значень рН 2—3 полоній перебуває у гідролізованій катіонній формі, а гідролізовані форми взагалі схильні до адсорбції. Тому в цій області значень рН ступінь сорбції полонію досить висока. За подальшого підвищення рН (понад 7) полоній утворює від'ємно заряджені радіоколіди, утворені продуктами гідролізу. Тому адсорбція знижується до мінімуму за рН 8—10 [5, 8].

Для зразків матеріалів із хвостосховищ Сухачівське (I секція) та Західне було виявлено тенденцію до збільшення загального вмісту ^{210}Po та зменшення вмісту його водорозчин-

них форм зі збільшенням вмісту пилюватої фракції у відходах (рис. 11). Відомо, що наявність дрібнодисперсної фракції у ґрунтах відіграє значну роль у геохімії полонію [7]. Для умов хвостосховищ встановлено, що зі збільшенням її вмісту ступінь вилуговування полонію зменшується. Однак варто врахувати, що матеріали досліджуваних хвостосховищ суттєво розрізняються за величиною рН водної витяжки. Тому, враховуючи обмеженість даних, ми не можемо остаточно визначити, котрий з цих двох чинників відіграє більшу роль у розподілі ^{210}Po та його фізико-хімічних форм. Цілком ймовірно, що ці фактори діють протилежно.

Висновки. 1. Визначено фізико-хімічні форми знаходження ^{226}Ra , ^{210}Pb і ^{210}Po в умовах хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ". Вміст мобільних форм зменшується у ряду $^{226}\text{Ra} > ^{210}\text{Pb} > ^{210}\text{Po}$, що відображає різницю у інтенсивності міграції цих радіонуклідів за умов досліджуваних хвостосховищ.

2. Встановлені основні чинники, що зумовлюють розподіл та вміст фізико-хімічних форм знаходження ^{226}Ra , ^{210}Pb і ^{210}Po в умовах хвостосховищ ВО "ПХЗ". Вміст ^{226}Ra та частка його мобільних форм визначені вмістом барію та розчинних сульфатів у відходах хвостосховищ. Зі збільшенням вмісту барію та розчинних сульфатів вміст ^{226}Ra зростає, а частка його мобільних форм зменшується. Це свідчить про фіксацію радію у складі радіобариту. Вміст мобільних форм ^{226}Ra зменшується також зі збільшенням значень загальної вологості матеріалів хвостосховищ, що може свідчити про інтенсивніше винесення слабо зв'язаних форм радію.

3. Виявлено, що вміст мобільних форм ^{210}Pb залежить від вмісту оксиду сірки у відходах. За кислих та близьких до нейтральних умов середовища (рН 2,5–7,7) вміст мобільних форм ^{210}Pb зменшується зі збільшенням вмісту сірки у відходах.

4. Вміст водорозчинних форм ^{210}Po залежить від масової частки пилюватої фракції (<0,05 мм) та величини рН водної витяжки відходів хвостосховищ. Зі збільшенням вмісту пилюватої фракції вміст водорозчинних форм ^{210}Po зменшується, що свідчить про міцнішу фіксацію полонію на пилюватій фракції. Зі збільшенням величини рН водної витяжки матеріалів збільшується вміст водорозчинних форм ^{210}Po . Це зумовлено тим, що за лужних

умов середовища полоній перебуває у аніонній формі, отже практично не фіксується мінеральною складовою відходів.

5. Встановлено, що зі збільшенням значення рН водної витяжки матеріалів хвостосховищ співвідношення $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ зменшується, тобто в умовах лужного середовища ^{210}Po виноситься інтенсивніше, ніж ^{210}Pb . Це пояснюється різною геохімічною поведінкою свинцю та полонію.

*Роботу виконано за підтримки ДП "Бар'єр".
Автори вдячні с. н. с. В.П. Процаку (Національний університет біоресурсів і природокористування України) за надання доступу до об'єктів досліджень, с. н. с. В.В. Гудзенку (Інститут геологічних наук НАН України), пров. інж. В.І. Власенку (ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"), гол. н. с. А.І. Самчуку (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України) та с. н. с. С.Є. Левчуку (Національний університет біоресурсів і природокористування України) за допомогу у виконанні аналітичних робіт.*

ЛІТЕРАТУРА

1. Бондаренко Г.Н., Маринич О.В., Гудзенко В.В., Колябина И.Л. Новый поход к совместному определению ^{210}Po , ^{210}Pb , $^{235,238}\text{U}$, $^{230,232}\text{Th}$, ^{226}Ra в одном образце породы // Материалы VI Междунар. науч.-практ. конф. "Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде". — Семей-Казахстан, 2010. — Т. 2. — С. 199–202.
2. Ломтадзе В.Д. Методы лабораторных исследований физико-механических свойств горных пород: Руководство к лаборатор. занятиям по инженер. геологии. — Л.: Недра, 1972. — 312 с.
3. Маринич О.В., Бондаренко Г.Н., Колябина И.Л., Гудзенко В.В. Миграционная способность радионуклидов уранового ряда в хвостохранилище "Днепровское": 36. наук. пр. ІГНС. — К., 2009. — Вип. 17. — С. 10–19.
4. Радиогеохимия в зоне влияния Чернобыльской АЭС / Под ред. Э.В. Собоновича. — Киев: Наук. думка, 1992. — 146 с.
5. Старик Е.И. Основы радиохимии. — Л.: Наука, 1969. — 647 с.
6. Титаева Н.А. Ядерная геохимия: Учеб. — 2-е изд. испр. и доп. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 2000. — 336 с.
7. Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере. Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы / Под ред. Р.М. Алексахина. — М.: Наука, 1990. — 368 с.
8. Figgins P.E. The Radiochemistry of Polonium // National Technical Information Service. — U.S. Dep. of Commerce, Springfield, Virginia, 1961.
9. Jain C.K., Ram D. Adsorption of metal ions on bed sediments // Hydrol. Sci. J. — 1997. — 42 (5). — P. 713–723.

10. *Naturally occurring radionuclides in phosphogypsum*: Ref. material IAEA 434 // IAEA. — Vienna, 2010.
11. *Oana A.R., Robert C.B., Liviu D.B. et al.* Determination of long-lived radionuclides in water by alpha spectrometry // AES Bioflux. — 2011. — 3, Is. 2. — P. 148—155.
12. *Protsak V., Kasparov V., Maloshtan I. et al.* Assessment of distribution coefficients (K_d) of radionuclides of the uranium-thorium chain in the uranium manufacturing tailing dumps // The New Uranium Mining Boom. — 1st ed. — 2011. — P. 143—150.
13. *Understanding variation in partition coefficient, K_d , values. Vol. II: Rev. of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (3H), and Uranium* // Rep. of US Environmental Protection Agency. — Washington, 1999.

Надійшла 18.03.2013

*О.В. Маринич, К.С. Перкатий,
И.Л. Колябина, Г.М. Бондаренко*

**ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ^{226}Ra , ^{210}Pb
И ^{210}Po В ХВОСТОХРАНИЛИЩАХ
БЫВШЕГО ПО "ПРИДНЕПРОВСКИЙ
ХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД"**

Определены физико-химические формы нахождения ^{226}Ra , ^{210}Pb и ^{210}Po , а также факторы, обуславливающие их распределение в хвостохранилищах бывшего Производственного объединения "Приднепровский химический завод". Установлено, что основными факторами, ограничивающими миграцию ^{226}Ra , служат общая влажность материала, содержание бария, марганца и растворимых сульфатов в отходах хвостохранилищ. Миграционная способность ^{210}Pb зависит от величины pH водной вытяжки материалов и содержания серы в отходах. Подвижность ^{210}Po в условиях хвостохранилищ обусловлена величиной pH водной вытяжки материалов и содержанием пылеватой фракции в отходах хвостохранилищ.

Ключевые слова: хвостохранилища, отходы ураноперерабатывающей промышленности, радионуклиды уранового ряда, физико-химические формы нахождения радионуклидов, миграционная способность радионуклидов.

*O.V. Marinich, K.Ye. Perkaty,
I.L. Koliabina, G.M. Bondarenko*

**FACTORS AFFECTING ^{226}Ra , ^{210}Pb AND ^{210}Po
MIGRATION IN TAILINGS DUMPS
OF THE FORMER PRODUCTION ASSOCIATION
"PRYDNIPROVSKY CHEMICAL PLANT"**

Physicochemical forms of ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po as well as factors affecting their distribution under conditions of uranium mill tailings dumps of Production Association "Prydniprovsky Chemical Plant" have been determined. Tails samples of different depths from four dumps were analyzed for content of mobile forms (water-soluble and ion-exchangeable) using sequential extraction technique. Distilled water and 1 N ammonium acetate were used as extractants. It was determined that the content of mobile forms decreases in order $^{226}\text{Ra} > ^{210}\text{Pb} > ^{210}\text{Po}$ which reflects difference in their migration ability under considered conditions. The chemical composition and other characteristics of samples from different dumps were far different. These differences cause the difference in ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po behavior. The activity of ^{226}Ra in tails increases and content of its mobile forms decreases with the increase of barium and soluble sulfates content. It indicates that ^{226}Ra fixation in radiobarite occurs. The content of mobile forms decreases with the increase of total humidity of tails. The increasing of ^{226}Ra activity with manganese content was detected in samples from some tailings dumps. The content of ^{210}Pb mobile forms decreases with the increase of sulphur content in acid and near neutral medium (pH 2.5—7.7). The content of ^{210}Po water-soluble forms decreases with the increase of silt fraction content (<0.05 mm) that indicates predominant fixation of ^{210}Po on fine fraction. The increase of water extract pH leads to the increase of content of ^{210}Po water-soluble forms that is due to polonium presence in anionic form under alkaline conditions. It results in ^{210}Po low sorption on tails of mineral constituent in alkaline medium. The $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ activity ratio decreases in such medium that indicates more intense removal of ^{210}Po under alkaline conditions. It can be explained by different geochemical behavior of lead and polonium.

Keywords: tailings dumps, uranium processing wastes, ^{238}U series radionuclides, physicochemical speciation of radionuclides, migration ability of radionuclides.