

**В. П. Процак, В. О. Кашпаров, В. К. Кириченко, І. Л. Колябіна*, О. В. Марініч*,
І. М. Малоштан, С. Є. Левчук, Н. М. Прокопчук**

*Український науково-дослідний інститут сільськогосподарської радіології
Національного університету біоресурсів і природокористування України, Київ*

** Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України, Київ*

ОЦІНКА ПАРАМЕТРІВ МІГРАЦІЇ РАДІОНУКЛІДІВ УРАНОВОГО РЯДУ У ХВОСТОСХОВИЩАХ ПРИДНІПРОВСЬКОГО ХІМІЧНОГО ЗАВОДУ

Представлено результати досліджень зразків шламу, відібраних у тілі п'яти хвостосховищ Придніпровського хімічного заводу ("Західне", "Центральний Яр", "Південно-східне", "Дніпровське", "Сухачівське"). Виявлено залежність коефіцієнтів розподілу радіонуклідів у хвостосховищах від рН середовища. Оцінено форми знаходження та ступінь окислення урану у хвостосховищах.

Ключові слова: хвостосховища уранового виробництва, коефіцієнт розподілу, міграція радіонуклідів, форми знаходження урану.

Вступ

Придніпровський хімічний завод (ПХЗ) (м. Дніпродзержинськ) був одним із найбільших підприємств у СРСР з переробки уранової сировини [1]. Завод орієнтувався на переробку уранової руди Жовторіченського родовища і шлаків Дніпровського металургійного заводу (доменна піч № 6), що утворювались від плавки уранвмісної залізної руди Первомайського родовища. Після 1963 р. солі урану видобували з уранової руди і концентратів, що надходили з республік Радянського Союзу, Східної Європи (НДР, Угорщини, Румунії), Франції та Іспанії. До кінця 80-х років на ПХЗ виробляли рідкоземельні елементи і благородні метали. У 1981 р. було розпочато виробництво металевого цирконію та гафнію. Із технологічних розчинів отримували мінеральні добрива та натрієву селітру. Нітратний та амонійний азот утилізувався в цеху № 3 ВО «Азот» для виробництва азотних добрив.

За період роботи підприємства (1948-1991 рр.) відходи виробництва були зосереджені у семи хвостосховищах («Західне», «Центральний Яр», «Південно-східне», «Дніпровське», «Сухачівське» (перша та друга секції) і «Лантанова фракція»), двох сховищах відходів уранового виробництва («ДП-6» та «База С») та цеху для отримання закису-окису урану з азотнокислих розчинів (будівля № 103). Накопичена маса відходів переробки уранової сировини 42 млн. т загальною активністю близько $3,1 \cdot 10^{15}$ Бк. Хвостосховища формувались на прилеглих територіях в ярах та балках без дотримання елементарних природоохоронних вимог. Після припинення на ПХЗ виробничої діяльності хвостосховища та

об'єкти уранового виробництва не були ліквідовані, законсервовані або перепрофільовані. На даний час вони є небезпечними джерелами розповсюдження радіонуклідів. У зв'язку з цим дослідження міграційних параметрів радіонуклідів у тілі хвостосховищ є вкрай актуальними для оцінки і прогнозування радіологічної ситуації на прилеглих територіях, моделювання процесів водного виносу радіонуклідів за межі хвостосховищ та мінімізації небезпечного впливу радіоактивних відходів на довкілля.

Матеріали та методи

Зразки шламу відбирались із різної глибини тіла хвостосховищ під час шнекового буріння й до початку досліджень зберігались у холодильній камері.

Визначення рН водної витяжки зразків (актуальна кислотність) проводилося відповідно до ДСТУ ISO 10390-2001, при співвідношенні в суспензії твердої і рідкої фаз 1:5.

Вміст вологи у зразках визначався за стандартною методикою. Бюкси з кришками і відомою масою заповнювались матеріалом хвостосховищ і зважувались з точністю до 0,001 г (А грамів). Потім зразки сушили при 105 °С протягом 12 год зі знятими кришками. Після сушки бюкси закривались кришками, охолоджувались в ексікаторі і зважувались (В грамів). Вміст вологи розраховувався як

$$\text{вологість, \%} = \frac{A - B}{B - m} \cdot 100,$$

де m – маса бюкса з кришкою.

© В. П. Процак, В. О. Кашпаров, В. К. Кириченко, І. Л. Колябіна, О. В. Марініч, І. М. Малоштан, С. Є. Левчук, Н. М. Прокопчук, 2013

Метод визначення щільності твердої фази шламу базувався на стандарті для визначення щільності цементу. Для цього використовувався прилад Ле-Шательє, що являє собою скляну колбу з мірною лінійкою. Прилад наповнювали зневодненим гасом до нижньої нульової риски і поміщали у скляний посуд з водою. Від зразка, що досліджувався, брали 50 г з точністю до 0,01 г попередньо висушеного й розтертого шламу. Наважку засипали у прилад невеликими порціями. Для видалення бульбашок повітря прилад періодично повертали в нахиленому положенні, після чого проводився замір рівня рідини у приладі та розрахунок щільності.

Насипна щільність зразків шламу визначалась шляхом утрясання висушених і подрібнених зразків у мірному циліндрі. Утрясання проводилось до припинення зменшення об'єму зразка.

Одним з основних параметрів, що впливає на виділення радону з хвостосховищ, є ефективна пористість, яка являє собою сукупність сполучених пор і порожнин, у межах яких можливий рух рідин і газів при коливанні тиску і температури. У даній роботі оцінка величини пористості (% від об'єму шламу) проводилася шляхом визначення об'єму газу, що поглинувся одиницею об'єму попередньо зневодненого зразка шламу.

Оцінка фільтраційних властивостей хвостосховищ проводилася шляхом визначення коефіцієнта фільтрації (K_f) води в колонках, заповнених шламом із хвостосховищ. У якості фільтрату використовувалась дистильована вода, як імітатор атмосферних опадів. Вимірювання швидкості фільтрації проводилось після встановлення динамічної рівноваги току води при гідравлічному градієнті = 1.

Для дослідження дисперсного складу шламу використовувався лазерний аналізатор розміру частинок Analysette 22 COMFORT виробництва Fritsch GmbH (Німеччина).

Оцінка коефіцієнтів розподілу (K_d) радіонуклідів між твердою фазою шламу і водним розчином проводилася за допомогою «in batch» методу [2] при співвідношенні фаз 1:5. Інкубація відбувалась протягом 24 год при 25 °С з періодичним перемішуванням електричною мішалкою. Після цього розчин фільтрувався через міліпорівські фільтри 0,22 мкм. Трасери урану (^{232}U) і торію (^{229}Th) вносились перед упарюванням розчинів до вологих солей. Сухий залишок обробляли концентрованою азотною кислотою з додаванням перекису водню. Уран і торій визначали альфа-спектрометричним методом після іонообмінного виділення. Розділення урану і торію виконували на іонообмінній колонці з аніонітом АВ-17 у СІ-формі з 9 моль/л розчину НСІ. У

даних умовах уран сорбується у вигляді хлоридних комплексів на аніоніті, при цьому торій не поглинається. Після промивки колонки уран елюювався розчином 0,1 моль/л НСІ. Очистку торію від рідкоземельних елементів проводили на колонці з аніонітом АВ-17 в NO_3^+ -формі. Зразки для альфа-спектрометрії готували електролітичним осадженням виділених фракцій урану і торію на диски полірованої нержавіючої сталі з розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при рН 2,3. Свинець виділяли на аніонообмінній смолі з 2 моль/л розчину НСІ. Після десорбції зі смоли свинець осаджували у вигляді хромату. Радіометричне визначення ^{210}Pb проводили за дочірнім ^{210}Bi . ^{226}Ra визначали в сухому залишку після упарювання аликвот екстрактів за допомогою гамма-спектрометрії.

K_d для кожного радіонукліда розраховувався за формулою

$$K_d^i = \frac{A_{\text{шлам}}^i}{A_{\text{вода}}^i} \frac{V}{m}, \text{ л} \cdot \text{кг}^{-1},$$

де $A_{\text{шлам}}^i$ – активність і-го радіонукліда у твердій фазі шламу після вилуговування, Бк; $A_{\text{вода}}^i$ – активність і-го радіонукліда у водному розчині, Бк; V – об'єм водного розчину; m – суха маса твердої фази.

Гамма-спектрометрія зразків проводилася із використанням НрGe-детектора (Canberra), модель 7229Р. Альфа-спектрометрія виконувалась на спектрометрі фірми EG&G ORTEC OSTETE PC з кремнієвими детекторами серії BU-017-450-100 ULTRA.

Форми знаходження урану у хвостосховищах ПХЗ оцінювались за допомогою методу термодинамічного моделювання, що базується на мінімізації енергії Гіббса і реалізований у програмному комплексі GEM [3, 4]. Даний комплекс дає змогу обчислювати кількісний склад геохімічної системи у стані термодинамічної рівноваги.

Результати та обговорення

Фізико-хімічні характеристики шламу у хвостосховищах ПХЗ

Швидкість вертикальної та горизонтальної міграції радіонуклідів значною мірою обумовлена механічними та фізико-хімічними характеристиками середовища (ємність поглинання, склад обмінних катіонів, рН, ефективна пористість, дисперсний склад, форми знаходження радіонуклідів, швидкість фільтрації та ін.). Використання при моделюванні експериментальних значень відповідних параметрів дає змогу достовірно оцінювати та прогнозувати небезпеку, пов'язану з розповсюдженням радіонуклідів. У рамках да-

ної роботи серед основних фізико-хімічних характеристик шламу визначалися: рН, щільність твердої фази, насипна щільність, пористість, природна вологість, коефіцієнт фільтрації води,

дисперсний склад та питома активність радіонуклідів. Частина отриманих результатів разом з координатами пробовідбору наведені в табл. 1 (K_f – коефіцієнт фільтрації).

Таблиця 1. Координати пробовідбору зразків шламу з хвостосховищ ПХЗ та їхні характеристики

Координати пробовідбору	Глибина відбору, м	рН	Щільність твердої фази, т/м ³	Насипна щільність, т/м ³	Пористість, %	Вологість, %	K_f , см/добу
«Дніпровське» N 48,51517° E 34,66710°	7 - 7,5	7,76	2,8	1,31	52	30	3,17
	8 - 8,5	7,86	2,7	0,85	44	62	
	10,5 - 11	7,26	1,9	0,73	59	83	
	11 - 11,5	7,77	2,4	0,77	63	74	
«Дніпровське» N 48,51378° E 34,67174°	8 - 8,5	6,02	2,5	0,95	54	62	
	9,5 - 10	7,35	2,4	0,73	64	81	
	12 - 12,5	7,62	2,2	0,92	57	73	
«Центральний Яр» N 48,49608° E 34,67159°	3,5 - 4	2,54	2,1	0,92	50	51	3,30
	9 - 9,5	3,12	1,9	0,84	53	70	
	16 - 16,5	3,15	2,0	0,76	58	70	
«Сухачівське» N 48,42197° E 34,72132°	2 - 3	7,62	2,2	0,96	56	57	3,24
	12 - 13	7,93	2,6	1,22	52	52	
	19 - 20	7,83	2,6	1,08	52	73	
	22 - 23	7,84	2,6	1,22	28	27	
	23 - 24	8,07	2,5	-	-	19	
«Південно-східне» N 48,49811° E 34,68892°	3,5 - 4	8,38	2,6	1,51	38	11	
«Південно-східне» N 48,49863° E 34,68927°	7 - 7,5	8,58	2,6	1,41	40	14	118
	8,5 - 9	8,52	2,4	1,17	46	17	
	11,5 - 12	8,78	2,6	1,40	43	13	
	16,5 - 17	8,96	2,5	1,23	46	15	
«Західне» N 48,49873° E 34,66511°	6,5 - 7	9,45	2,8	1,44	40	18	3,06
	10 - 10,5	9,33	2,8	1,22	47	22	
	12 - 12,5	8,87	2,9	1,20	51	30	

Усі зразки, крім тих, що були відібрані у хвостосховищі «Центральний Яр», характеризуються лужним середовищем (рН 7,3 ÷ 9,5). Кисле середовище хвостосховища «Центральний Яр» (рН 2,5 ÷ 3,2) може бути зумовлене як відмінностями в технологічному процесі при видобутку урану та формуванні хвостосховища, так і вмістом у відходах значної кількості мінералу піриту (FeS₂), який окислюючись утворював кислоти. Як відомо, рН середовища значною мірою визначає перебіг окислювально-відновних процесів, що у свою чергу має позначатись на формах знаходження та мобільності радіонуклідів.

Важливим процесом, що обумовлює радонову небезпеку хвостосховищ, є інтенсивність газообміну їхніх внутрішніх шарів з атмосферою (аерація). Переміщення радону в поровому просторі відбувається завдяки процесам дифузійного й конвективного переносу [5]. Швидкість і глибина аерації, незалежно від механізмів переносу, тісно пов'язані з умовами, що визначають газопроникність середовища – наявність сполучених пор та

ступінь їхнього заповнення водою [6]. Згідно з [7], при 70 %-ному заповненні вільного об'єму ґрунту водою рух повітря в порових каналах практично відсутній. При незначному зменшенні вологості макропори осушуються і газопроникність значно збільшується. Максимальних значень вона досягає при водонасиченості ґрунту менше 15 - 20 %. Експериментальні результати вказують, що матеріал усіх хвостосховищ є досить пористим (40 - 60 % об'єму), тому це має сприяти переміщенню радону. Оцінка ж вологості виявила суттєві відмінності серед хвостосховищ. Так, найбільш «сухими» виявилися хвостосховища «Південно-східне» та «Західне». Тому для цих хвостосховищ при рівних інших умовах (концентрація радію, ефективність верхнього захисного шару) слід очікувати більш інтенсивну ексаляцію радону. Слід зазначити, що варіації метеорологічних факторів суттєво впливають на потужність потоку радону з ґрунту і навіть можуть формувати «факельні» викиди [8, 9]. Тому миттєві значення ексаляції радону значною

мірою можуть бути обумовлені інтенсивністю процесів газообміну між хвостосховищем та атмосферою на момент проведення вимірювань.

Необхідно зазначити, що висока вологість та низька водовіддача шламу можуть створити суттєві складності в разі необхідності його перевезення. У цьому випадку матеріал хвостосховищ необхідно буде зневоднювати до 15 %, оскільки при більшій вологості слід очікувати залипання шламу в ковшах екскаваторів та кузовах транспортних засобів.

Дослідження гранулометричного складу зразків показало, що вони представлені, головним чином, піщаним матеріалом і містять велику кількість пилових частинок (рис. 1).

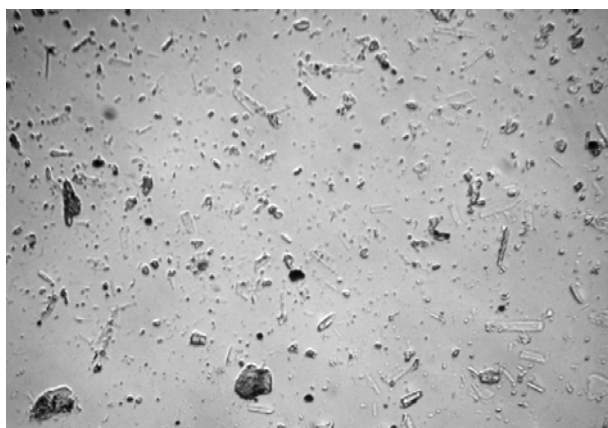


Рис. 1. Зовнішній вигляд частинок шламу під оптичним мікроскопом.

Для хвостосховищ «Сухачівське», «Західне» і «Дніпровське» дисперсний склад шламу виявився досить схожим, при цьому медіанний розмір частинок становив близько 10 мкм. Для зразків із хвостосховища «Центральний Яр» медіанний розмір частинок близько 30 мкм. У хвостосховищі «Південно-східне», у порівнянні з іншими хвостосховищами, кількісно переважають частинки більш великого розміру. Для цього хвостосховища медіанне значення розмірів частинок становить близько 50 мкм. У хвостосховищах «Дніпровське» та «Західне» до 10 % частинок мають розмір менше 1 мкм, що має проявлятися у здатності краще утримувати вологу та зменшенні швидкості фільтраційного потоку. Для всіх зразків, що аналізувалися, максимальний розмір частинок, як правило, не перевищував 300 - 500 мкм.

Оцінка фільтраційних властивостей хвостосховищ показала, що для матеріалу з хвостосховищ «Сухачівське», «Дніпровське», «Центральний Яр» та «Західне» коефіцієнт фільтрації є досить низьким (~ 3 см/добу), це значно збільшує час взаємодії рідкої та твердої фаз. Високою швидкістю фільтрації відрізняється матеріал із хвостосховища «Південно-східне» (118 см/добу).

Отримані результати узгоджуються з результатами дослідження гранулометричного складу частинок шламу – чим більший внесок у загальну кількість частинок < 1 мкм, тим нижча швидкість фільтрації.

Розподіл активності радіонуклідів уранового ряду по профілю свердловин представлено на рис. 2. Невідповідність вікової радіоактивної рівноваги дочірніх радіонуклідів уранового ряду, що характерна для закритої системи при селективному виділенні урану, може бути зумовлена суперпозицією таких факторів, як порушення вікової рівноваги між радіонуклідами в сировині, що надходила на переробку, комплексністю використання сировини (селективне виділення радю, виробництво мінеральних добрив та ін.) та динамікою виносу радіонуклідів за межі хвостосховищ упродовж часу їхнього існування.

Найбільша питома активність радіонуклідів уранового ряду міститься у зразках, відібраних із хвостосховища «Центральний Яр» (^{230}Th до 400 Бк/г, ^{226}Ra до 130 Бк/г, ^{238}U до 15 Бк/г), а найменша – з хвостосховища «Південно-східне» (^{230}Th до 16 Бк/г, ^{226}Ra до 1,3 Бк/г, ^{238}U до 3 Бк/г). Слід зауважити, що для хвостосховища «Південно-східне» активність ^{226}Ra у зразках менше активності ^{238}U . Зважаючи на його промивний режим ($K_f = 118$ см/добу), можна допустити, що ^{226}Ra є досить мобільним в умовах даного хвостосховища.

Різка зменшення питомої активності радіонуклідів у хвостосховищі «Сухачівське» пояснюється закінченням тіла хвостосховища і переходом у підстилаючі породи. У зразках, відібраних із глибини 20 м, уже спостерігалось вкраплення материнської породи. Відношення питомої активності радіонуклідів на глибинах 19 - 20 м і 23 - 24 м становить: для ^{238}U – 15, ^{230}Th – 60 і ^{226}Ra – 315. Відмінність градієнтів концентрацій радіонуклідів на межі розділу тіла хвостосховища і материнської породи свідчать, що найбільш інтенсивно мігрує з тіла хвостосховища уран, а найменше радій. Це має позначатися на відношенні концентрацій даних радіонуклідів у підземних водах.

Коефіцієнти розподілу радіонуклідів у хвостосховищах

Міграція радіонуклідів у хвостосховищах значною мірою визначається параметрами середовища. У зв'язку зі складністю врахування всіх факторів, що визначають сукупність елементарних актів сорбції та десорбції радіонуклідів на компонентах твердої фази, виникає необхідність створення спрощених моделей сорбційної взаємодії. Більшість радіонуклідів можуть затриму-

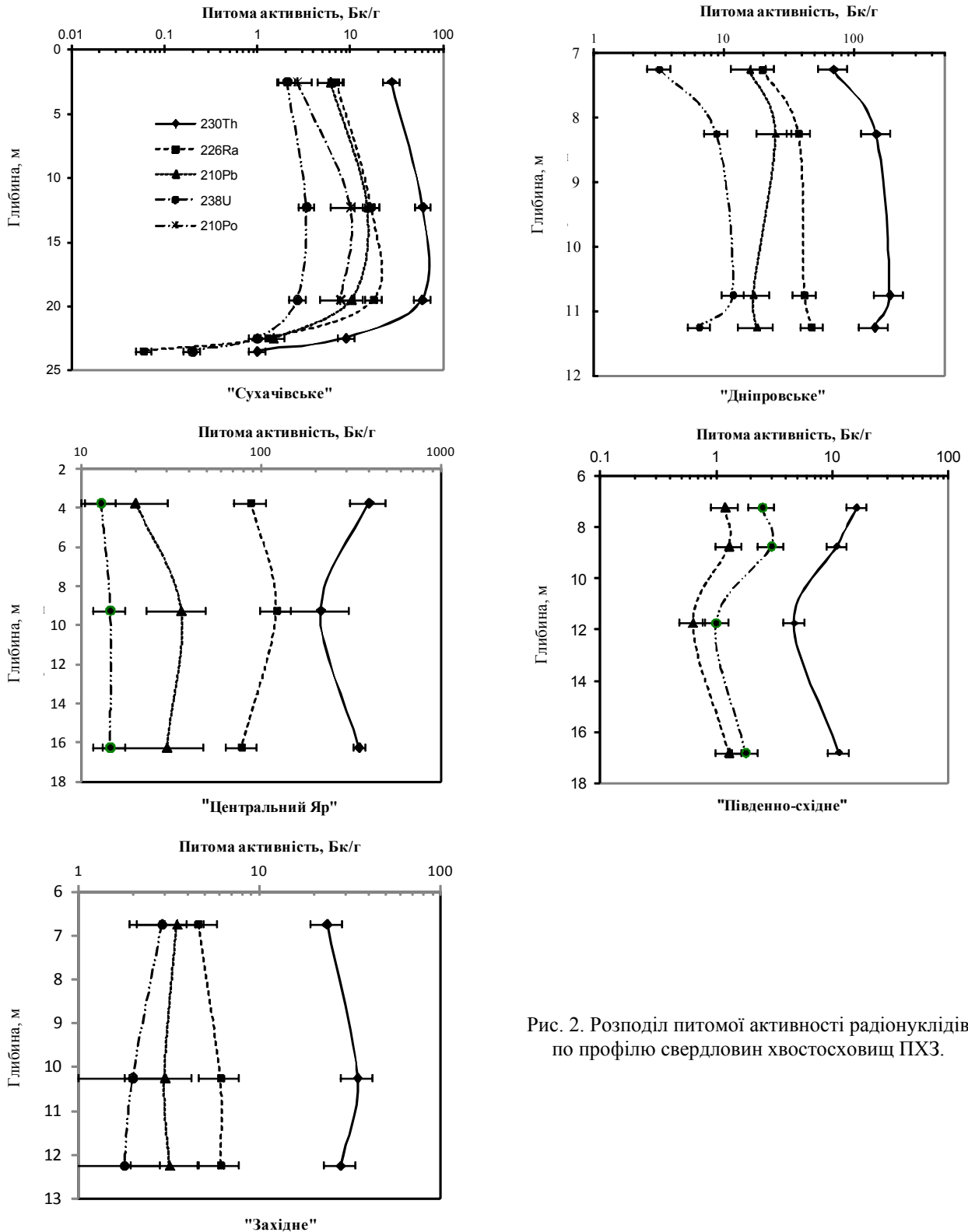


Рис. 2. Розподіл питомої активності радіонуклідів по профілю свердловин хвостосховищ ПХЗ.

ватися на твердій фазі за рахунок іонообміну. Інтенсивність цієї взаємодії можна визначити за допомогою K_d , який визначає співвідношення концентрації радіонуклідів, що адсорбовані на твердій фазі, та їхньою концентрацією в розчині після того, як система досягла рівноваги. Великі значення K_d означають, що радіонуклід міцно

зв'язаний із ґрунтом і його міграція буде повільною, а невеликі – навпаки. Константа розподілу є найбільш розповсюдженою моделлю для оцінки інтенсивності переміщення забруднюючих речовин у системі "тверда фаза – рідка фаза".

Отримані в даній роботі значення K_d радіонуклідів для хвостосховищ ПХЗ наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Значення K_d радіонуклідів по профілю хвостосховищ ПХЗ

Хвостосховище	Н, м	K_d , л/кг		
		^{238}U	^{230}Th	^{226}Ra
Дніпровське	7,25	37 ± 12	58300 ± 13400	
	8,25	55 ± 10	106500 ± 24500	290 ± 90
	10,75	149 ± 41	135700 ± 27200	750 ± 220
	11,25	49 ± 23	145000 ± 34800	
	8,25	82 ± 48	188500 ± 43300	
	9,75	550 ± 220	413300 ± 86800	
Сухачівське	12,25	304 ± 93	327300 ± 72000	
	2,5	140 ± 69	3200 ± 800	
	12,5	227 ± 61	8200 ± 1600	
	19,5	123 ± 28	6250 ± 1440	409 ± 123
	22,5	77 ± 25	4290 ± 1030	
Південно-Східне	23,5	316 ± 88	9090 ± 2360	
	7,25	490 ± 13	33060 ± 8260	7,7 ± 2,6
	8,75	250 ± 39	25000 ± 6000	
	11,75	77 ± 21	31300 ± 6300	19,1 ± 5,8
Західне	16,75	214 ± 39	45600 ± 9200	
	6,75	18,6 ± 4,5	1030 ± 260	
	10,25	29 ± 12	13380 ± 3080	
Центральний Яр	12,25	32 ± 15	16470 ± 3850	
	3,75	26 ± 4	32 ± 7	1910 ± 470
	9,25	19,1 ± 4,5	890 ± 180	2540 ± 610
	16,25	5,4 ± 1,3	290 ± 60	1450 ± 430

Статистичний аналіз отриманих результатів дав змогу виявити залежність K_d радіонуклідів (^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra) у хвостосховищах від рН середовища. Дані залежності задовільно апроксимуються поліноміальною функцією з відповідними параметрами. Аналітичний вигляд отриманих залежностей як функції $\text{Log}(K_d)$ від рН разом із рівняннями наведено на рис. 3. Отримані результати узгоджуються з даними інших авторів, що аналізували вплив кислотності на K_d [10, 11].

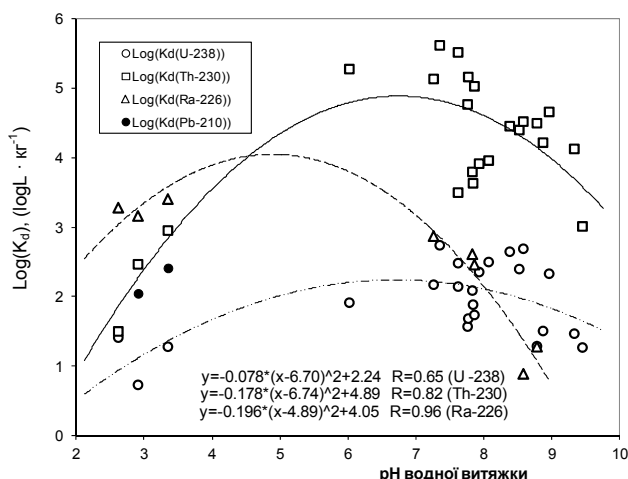


Рис. 3. Залежність $\text{Log}(K_d)$ радіонуклідів у хвостосховищах ПХЗ від рН.

Аналізуючи значення K_d для радіонуклідів в умовах хвостосховищ ПХЗ, можна припустити, що здатність до міграції ^{238}U у порівнянні з ^{230}Th

за рахунок конвективного переносу вологою є значно інтенсивнішою (до трьох порядків величини). Найменші значення K_d для ^{238}U та ^{230}Th були отримані для хвостосховища «Центральний Яр», середовище якого має кислу реакцію, при цьому для ^{226}Ra вони виявилися найвищими. Тому для цього хвостосховища у порівнянні з іншими слід очікувати на один-два порядки більш інтенсивну водну міграцію для урану та торію і меншу для радію. Досить мобільним в умовах даного хвостосховища є ^{210}Pb (див. рис. 3). Згідно з отриманими результатами ряд мобільності радіонуклідів для хвостосховища «Центральний Яр» виглядає як $^{238}\text{U} > ^{210}\text{Pb} > ^{230}\text{Th} > ^{226}\text{Ra}$. Найвищою мобільністю ^{226}Ra у своєму тілі характеризується хвостосховище «Південно-східне», для якого відповідні значення K_d виявилися найнижчими (8 - 19 Бк/л).

Визначення K_d для ^{238}U та ^{230}Th у зразках, відібраних безпосередньо під тілом хвостосховища «Сухачівське», показало, що їхні значення вищі. Це свідчить, що інтенсивність міграції цих радіонуклідів у підстилаючій породі менша, ніж у тілі хвостосховища.

Форми знаходження урану у хвостосховищах ПХЗ

Розрахунки форм знаходження урану проводились для хвостосховищ «Західне» і «Центральний Яр». Середовище першого характеризу-

ється лужною реакцією ($pH \approx 9$), а другого – кислотою ($pH \approx 3$). Результати рентгено-фазового аналізу та мікроскопічних досліджень показали, що мінеральна частина матеріалу хвостосховища «Західне» представлена кварцом, польовими шпатами, слюдами, гематитом, магнетитом, глинистими мінералами, каолінітом. Мінеральна частина матеріалу хвостосховища «Центральний Яр» представлена гіпсом, кальцитом та басанітом. Моделювання проводилось у системі Si – Al – Fe – K – Na – Ca – Mg – Cl – C – S – U – O – H. До модельної системи включено водну, газову та мінеральні фази. Концентрація урану обчислювалась із його середньої активності.

Хвостосховище «Західне». Згідно з [12], експериментальні значення pH води техногенного водоносного горизонту хвостосховища «Західне» коливаються в інтервалі $8,5 \div 9,8$, тому обчислення проводились для pH 9,8 і 8,5. Зміна pH досягала шляхом зміни кількості Cl^- у модельній системі. Обчислення виконувались для стандартних умов: $T = 25^\circ C$ і $P = 1$ бар. Оскільки ступінь окиснення урану значно залежить від окислювально-відновних умов, то обчислення форм знаходження урану у хвостосховищі «Західне» проводились для різних значень Eh : при $pH = 9,8$ в інтервалі від -370 до -260 мВ; для $pH = 8,5$ – від -270 до -175 мВ. Величина Eh

задавалась через зміну співвідношення $Fe(II)/Fe(III)$ у складі породи.

Результати обчислень показали, що основними мінералами хвостосховища «Західне» при $pH = 9,8$ є плагіоклаз та кварц (рис. 4). У значній кількості представлені оксиди та гідроксиди заліза (загалом до 13 %), у меншій – кальцит, глинисті мінерали та слюди. Аналогічний результат отриманий також для $pH = 8,5$.

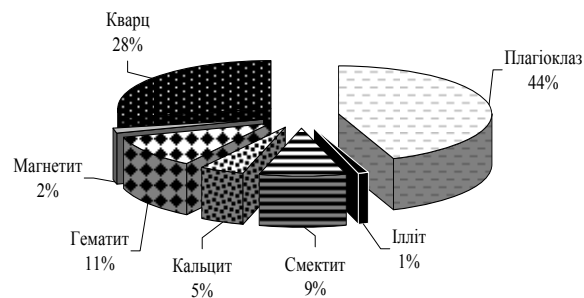


Рис. 4. Мінеральний склад матеріалів хвостосховища «Західне» при $pH = 9,8$.

Розрахунки показали, що при обох значеннях pH в інтервалі величин Eh $-370 \div -175$ мВ основна частина урану у хвостосховищі «Західне» заходиться у вигляді мінералу (важкорозчинної сполуки) кофініту ($USiO_4$) (рис. 5). У водному розчині лишається до 15 % загального урану.

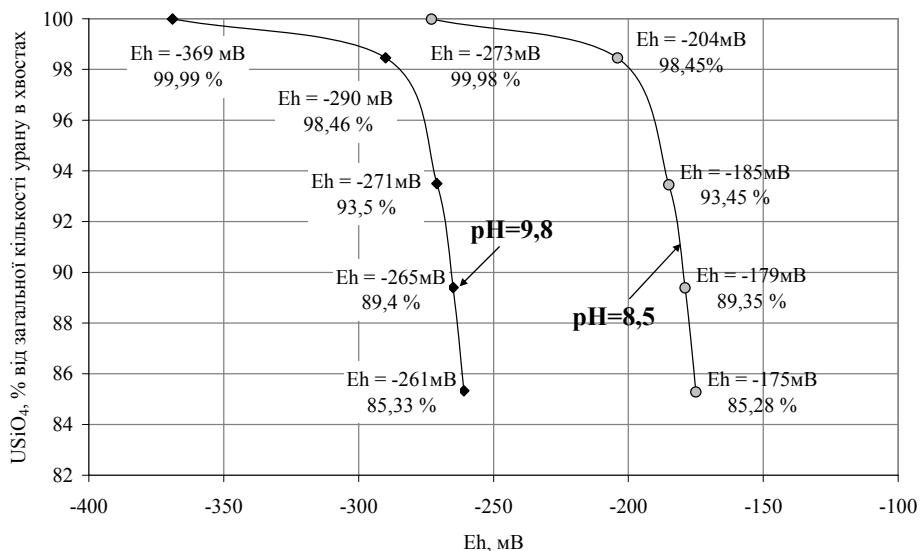


Рис. 5. Утворення важкорозчинних сполук урану в матеріалах хвостосховища «Західне» залежно від pH та Eh .

Слід зазначити, що утворення кофініту практично не залежить від величини pH , проте значно залежить від величини Eh . При одному значенні pH вміст урану у вигляді кофініту зменшується із збільшенням Eh від ~ 100 до ~ 85 %.

Обчислення показали, що у водному розчині уран практично повністю знаходиться у ступені окиснення $+6$ у вигляді карбонатних комплексів

($UO_2(CO_3)_3^{4-}$ - до 99,9 %, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ - до 0,1 %). Загальний вміст $U(IV)$ та $U(V)$ у водному розчині не перевищує 0,2 % в усьому розглянутому інтервалі величин pH та Eh .

Враховуючи високий вміст потенційних мінералів-сорбентів $U(VI)$ (оксидів/гідроксидів заліза - до 13 % та глинистих мінералів - до 10 %) у матеріалах хвостосховища «Західне», можна

припустити, що вірогідним механізмом вторинної фіксації урану є сорбція U(VI) оксидами, гідроксидами заліза та глинистими мінералами.

Хвостосховище «Центральний Яр». Оскільки хімічний склад водних витяжок для цього хвостосховища не визначався, експериментальна величина рН відповідного горизонту задавалась шляхом додавання до модельної системи аніонів Cl⁻, HCO₃⁻ та SO₄²⁻. Обчислення виконувались для різних величин показника Eh: при рН = 2,53 в інтервалі від 225 до 150 мВ; при рН = 3,12 – від 225 до 105 мВ, при рН = 3,15 – від 225 до 100 мВ.

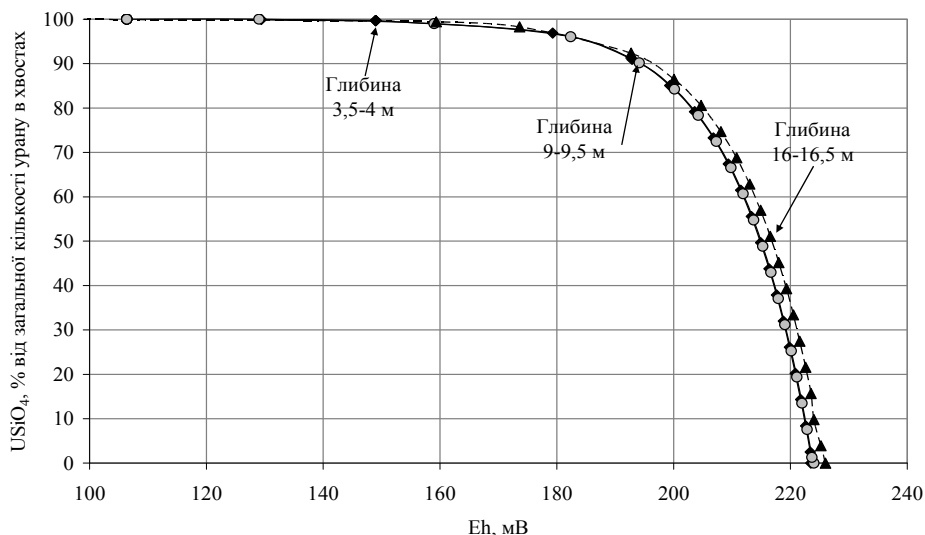


Рис. 6. Утворення важкорозчинних сполук урану в матеріалах хвостосховища «Центральний Яр».

У водному розчині уран практично повністю знаходиться у ступені окиснення +6 у вигляді UO₂²⁺ (> 65 %), хлоридних (> 8 %) та сульфатних (> 6 %) комплексів. Загальний вміст U(V) у водному розчині не перевищує 0,2 % в усьому розглянутому інтервалі величин рН та Eh.

Зважаючи на те, що потенційні мінерали-сорбенти U(VI) (оксиди, гідроксиди заліза та глинисті мінерали) у матеріалах хвостосховища «Центральний Яр» практично відсутні, можна припустити, що вторинна фіксація урану у верхніх шарах хвостосховища є маловірогідною і його рухливість буде визначатися швидкістю розчинення залишків урану, який не був вилугований у ході технологічного процесу. У нижньому шарі хвостосховища (глибина 16 - 16,5 м) вірогідна певна вторинна фіксація урану за рахунок сорбції на каолініті.

Оскільки при обчисленнях використовувались усереднені дані щодо хімічного складу мінеральної частини хвостів та складу води техногенного водоносного горизонту хвостосховища «Західне», наведені результати слід трактувати як якісну оцінку основних процесів, що визначають форми знаходження урану та його рухливість в умовах

Результати обчислень показали, що основними мінералами хвостосховища «Центральний Яр» є кварц (> 72 %) та гіпс (> 13 %). На глибині 16 - 16,5 м встановлено суттєвий вміст каолініту (6 %).

Утворення кофініту в матеріалах хвостосховища «Центральний Яр» починається при величині Eh > 223 мВ та швидко зростає із зменшенням Eh, і при Eh < 200 мВ основна частина урану (> 80 %) знаходиться у вигляді USiO₄ (рис. 6). Слід зазначити, що характер залежності утворення кофініту від величини Eh у матеріалах хвостосховища практично однаковий для всіх глибин.

хвостосховищ. Крім того, використаний для моделювання метод базується на припущенні встановлення в системі термодинамічної рівноваги, що в умовах хвостосховищ є маловірогідним.

Висновки

Виявлено залежність K_d радіонуклідів (²³⁸U, ²³⁰Th, ²²⁶Ra) у хвостосховищах ПХЗ від рН середовища.

Згідно з отриманими результатами, найвища інтенсивність міграції з тіла хвостосховищ характерна для урану.

Хвостосховище «Центральний Яр» вирізняється серед інших кислим середовищем, що сприяє більш інтенсивній водній міграції урану і торію та меншій радію у порівнянні з іншими хвостосховищами.

Найбільша мобільність радію спостерігається в умовах хвостосховища «Південно-Східне».

За результатами термодинамічного моделювання основна частина урану у хвостосховищах ПХЗ знаходиться у вигляді важкорозчинної сполуки кофініту (USiO₄) у ступені окиснення +4 (скоріше за все, залишки урану, які не було видобуто в ході технологічного процесу). У водних

розчинах уран знаходиться у ступені окиснення +6, для хвостосховища «Західне» (лужне середовище) у вигляді карбонатних комплексів, а для хвостосховища «Центральний Яр» (кисле середовище) – у вигляді уранініту, хлоридних та сульфатних комплексів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Voitsekhovich O., Lavrova T.* Remediation Planning of Uranium Mining and Milling Facilities: The Pridneprovsky Chemical Plant Complex in Ukraine // Remediation of Contaminated Environments / Eds. G. Voigt, S. Fesenko. – Elsevier, 2009. - P. 343 - 356.
2. *ASTM Designation: D 4646-03* (2004) Standard test method for 24-h batch-type measurement of contaminant sorption by soils and sediments.
3. *Karpov I.K., Chudnenko K., Kulik D.A. et al.* Minimization of Gibbs free energy in geochemical systems by convex programming // Geochemistry International. - 2001. - Vol. 39. - P. 1108 - 1119.
4. Інформація з сайту <http://gems.web.psi.ch/overview.html>
5. *Новиков Г.Ф.* Радиометрическая разведка. - Л.: Недра, 1989. - 407 с.
6. *Добровольский В.В.* Основы биогеохимии. - М.: Изд. центр «Академия», 2003. - 400 с.
7. *Шестаков В.М., Паишковский И.С., Сойфер А.М.* Гидрогеологические исследования на орошаемых территориях. - М.: Недра, 1982. - 248 с.
8. *Микляев П.С., Баннов Ю.А., Петрова Т.Б., Томашев А.В.* Проблемы оценки радоноопасности на территории Москвы // Сергеевские чтения. Вып. 8: Материалы годичной сессии научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. - М.: ГЕОС, 2006. - С. 187 - 190.
9. *Гулябянц Л.А., Заболотский Б.Ю.* Сезонная вариация потока радона из грунта и оценка радоноопасности площади застройки // АНРИ. - 2004. - № 4. - С. 46 - 50.
10. *Keum D.K., Choi B.J., Baik M.H., Hahn P.S.* Uranium (VI) adsorption and transport in crushed granite // Environ Eng. Res. - 2002. - No. 7. - P. 103 - 111.
11. *Vandenhove H., Gil-Garcia C., Rigol A., Vidal M.* New best estimates for radionuclide solid-liquid distribution coefficients in soils. Part 2. Naturally occurring radionuclides // J. Env. Radioactivity. - 2009. - No. 100. - P. 697 - 703.
12. *Исследование и разработка технологии хранения РАО на ГП «Барьер».* Анализ безопасности ведения деятельности по хранению РАО. Хвостохранилище «Западное». Кн. 1. Оценка условий хранения РАО. 2001. Отчет УкрНИПИПромтехнологии 2001. Министерство топлива и энергетики Украины. - ГР № А-15969. Договор 3032. - 38 с.

**В. П. Процак, В. А. Кашпаров, В. К. Кириченко, И. Л. Колябина, О. В. Маринич,
И. М. Малоштан, С. Е. Левчук, Н. Н. Прокопчук**

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ МИГРАЦИИ РАДІОНУКЛІДІВ УРАНОВОГО РЯДА В ХВОСТОХРАНИЛИЩАХ ПРИДНЕПРОВСКОГО ХІМІЧЕСКОГО ЗАВОДА

Представлены результаты исследований образцов шлама, отобранного в теле пяти хвостохранилищ Приднепровского химического завода («Западное», «Центральный Яр», «Юго-Восточное», «Днепровское», «Сухачевское»). Выявлена зависимость коэффициентов распределения радионуклидов в хвостохранилищах от pH среды. Оценены формы нахождения и степень окисления урана в хвостохранилищах.

Ключевые слова: хвостохранилища уранового производства, коэффициент распределения, миграция радионуклидов, формы нахождения урана.

**V. P. Protsak, V. O. Kashparov, V. K. Kirichenko, I. L. Kalyabina, O. V. Marinich,
I. M. Maloshtan, S. E. Levchuk, N. M. Prokopchuk**

EVALUATION OF THE PARAMETERS OF MIGRATION OF THE URANIUM SERIES RADIONUCLIDES IN THE TAILINGS OF THE PRIDNEPROVSKIY CHEMICAL PLANT

Results of investigations of sludge samples collected from the body of five tailings of the Pridneprovskiy chemical plant ("West", "Central Yar", "South-East", "Dniprovsk", "Suhachivsk") are presented. The dependence of the radionuclides distribution coefficients in the tailings on pH was revealed. Form and degree of epy oxidation of uranium in the tailings were estimated.

Keywords: tailings of uranium production, distribution coefficient, migration of radionuclides, forms of uranium.

Надійшла 05.09.2012

Received 05.09.2012