

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

Институт геохимии окружающей среды

ОЦЕНКА ДИНАМИКИ ВЫНОСА ПРИРОДНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ХВОСТОХРАНИЛИЩ ПРОИЗВОДСТВА УРАНА

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

Введение

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

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

Физико-химические формы радионуклидов в материалах хвостохранилищ

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

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

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

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

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

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

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

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

Оценка скорости выноса продуктов распада ^{226}Ra

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В соответствии с уравнением (2), за 50 лет вынос ^{210}Pb за пределы обследованного профиля хвостохранилища должен составить примерно 20% первоначальной активности $^{210}\text{Pb}_0$ в «песчаной фракции». Если допустить, что современный вынос продуктов распада ^{226}Ra остается на уровне предыдущего периода, то в дальнейшем можно ожидать годовую нерадиоактивную убыль активности ^{210}Pb в хранилище, составляющую около 0,07 Бк/г·год. Если допустить, что обследованный профиль хранилища «Днепровское» может представлять все 12 млн. тонн отходов, тогда годовой вынос активности мог бы составить около $1 \cdot 10^{12}$ Бк.

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

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

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

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

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

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

исходная матрица > кислотнорастворимая форма > мобильная форма

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

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

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

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

Выводы

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

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

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

Бондаренко Г.М., Маринич О.В., Колябіна І.Л. ОЦІНКА ДИНАМІКИ ВІНОСУ ПРИРОДНИХ РАДІОНУКЛІДІВ З ХВОСТОСХОВИЩ ВИРОБНИЦТВА УРАНУ

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

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

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