

УДК 550.42:504.06

Миграция урана в грунтовых водах района шламохранилищ Ангарского электролизного химического комбината

А. Е. БОГУСЛАВСКИЙ, О. Л. ГАСЬКОВА, О. В. ШЕМЕЛИНА

*Институт геологии и минералогии Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: boguslav@igm.nsc.ru*

(Поступила 20.03.12; после доработки 29.05.12)

Аннотация

Исследованы грунтовые воды района шламохранилищ низкоактивных отходов Ангарского электролизного химического комбината, производящего обогащенный уран. Установлено, что значения величины E_h изменяются от слабовосстановительных до окислительных, рН – от нейтральных до щелочных. Наличие гидродинамического купола в районе шламового поля обеспечивает энергичное растекание техногенного инфильтрационного стока, в результате чего в зоне техногенного гидродинамического купола могут наблюдаться локальные превышения ПДК по NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ . Щелочные нитратные натриевые растворы характеризуются более высокой минерализацией (до 9 г/л), но во всех пробах грунтовых вод (фоновых, в районе хранилищ твердых и жидких радиоактивных отходов) содержание урана ниже уровня ПДК. С помощью термодинамических расчетов подтвержден состав фаз, способных осаждаться из сбрасываемых шламовых вод при нейтрализации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и отстаивании. Показано возможное увеличение концентраций урана при взаимодействии уранатов кальция с $\text{CO}_2(\text{p-p})$. Рассчитаны предельные концентрации урана в растворах, которые определяются растворимостью урано-содержащих минералов, образующихся в зависимости от величины рН, парциального давления CO_2 и наличия катионов (Ca, Si, Al).

Ключевые слова: хранилища радиоактивных отходов, миграция урана, загрязнения грунтовых вод, формы миграции урана

ВВЕДЕНИЕ

Радиоактивные отходы конверсионного производства (РАО) занимают особое место в ряду разных видов технологических и бытовых отходов и выделены в отдельный класс с принципиально иными подходами к их консервации. Основную проблему, связанную с РАО, представляет обеспечение их радиационной и химической безопасности на протяжении всего периода хранения этих отходов.

Ангарский электролизный химический комбинат (АЭХК) – один из четырех центров по производству урана на территории СССР – выдал первую продукцию в 1960 г. В состав АЭХК входят два взаимосвязанных производства – сублиматное (производство фтора,

безводного фтористого водорода и конверсия урана – перевод его в форму гексафторида урана, ГФУ) и разделительное (разделение изотопов урана в газовых центрифугах, объединенных в многоступенчатые каскады, и увеличение концентрации изотопа ^{235}U в ГФУ). В настоящее время АЭХК получает исходное урановое сырье природного происхождения в виде оксида урана U_3O_8 и тетрафторида UF_4 , в которых содержание ^{235}U составляет около 0.7 %. В процессе обогащения его содержание возрастает до 3–5 %.

В результате нейтрализации кислых стоков сублиматного производства раствором гидроксида кальция (известковым молоком) на АЭХК образуются отходы, которые в виде

твердого осадка складироваться на специально отведенных площадках (шламохранилищах). В период до 1993 г. наряду с сырьем природного происхождения на АЭХК перерабатывалось и сырье вторичного происхождения (регенерированное сырье), которое в следовых количествах содержит трансураниевые и осколочные элементы. Из-за наличия этих элементов в осадках, накапливающихся на картах шламохранилищ, последние отнесены к категории радиоактивных отходов. Ввиду невысокой удельной активности общего урана в осадках, образующихся при переработке природного сырья, данные отходы относятся к токсичным отходам, а не к РАО. Таким образом, в процессе деятельности АЭХК образуются как твердые радиоактивные, так и токсичные отходы.

Гарантом эффективности экологической политики комбината служит ежегодно подтверждаемый сертификат соответствия системы экологического менеджмента требованиям международного стандарта ISO 14001:2004. Ученые Лимнологического института СО РАН (Иркутск) проводили независимый экологический аудит предприятия в 2007 г. и пришли к выводу, что АЭХК не представляет угрозы для окружающей среды, а концентрации урана в пределах промплощадки ниже уровня ПДК.

В настоящее время шламохранилища имеют статус пунктов временного хранения РАО. Принято считать, что жидкие и пастообразные РАО необходимо переводить в твердые формы, исключая выщелачивание и вынос радионуклидов за пределы хранилищ. Однако ввиду огромного количества отходов, накопленных к настоящему времени, реализация данного подхода пока сдерживается дефицитом технологических, энергетических и финансовых ресурсов. Для низкоактивных отходов в ФЗ РФ №190-ФЗ [1] вводится понятие “особые радиоактивные отходы”, и согласно этому документу, для обоснования необходимости извлечения, переработки и повторного захоронения отходов нужно установить пути и интенсивность выноса токсичных элементов за пределы хранилищ в текущий момент и определить изменение этих параметров со временем. Помимо мониторинга промышленных зон, требуется установить факторы, контролируемые интенсив-

ность развития процессов миграции, и определить возможные тренды их изменения.

Цель данного исследования – выявление факторов, влияющих на перераспределение радиоактивных элементов, прежде всего урана, в техногенно-природных системах грунтовых вод района шламохранилищ АЭХК. Впервые сделан акцент на поведение сопутствующих микроэлементов, выщелачиваемых из пород под действием нетипичных для региона грунтовых вод (испытывающих техногенное влияние).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служат грунтовые воды на территории шламового поля АЭХК, растворы и твердое вещество шламохранилищ, а также химический и минеральный состав вмещающих пород [2].

Шламоотстойники расположены в непосредственной близости от промплощадки АЭХК. Шламовое поле включает два участка, предназначенных для хранения твердых и жидких радиоактивных отходов (ТРО и ЖРО соответственно). На рис. 1 указаны номера скважин (сеть АЭХК), линия разреза А–Б и скважины С-1–С-6, пробуренные нами в 2011 г. Комплекс сооружений шламохранилищ состоит из шести карт и системы пульпопроводов. Карты представляют собой наземные открытые емкости прямоугольной формы размерами 100 × 70 м и вместимостью 17 000 (сооружения I–IV) и 18 000 м³ (сооружения V–VI). Сооружения I и II заполнены до проектных уровней (мощность слоя илов около 2.5 м) и рекультивированы. Сооружение III находится в стадии консервации: подача пульпы была прекращена в 2002 г., в настоящий момент проводятся работы по его окончательной рекультивации. Сооружения IV–VI действующие, расчетный срок прекращения эксплуатации сооружения IV – 2012 г. В шламоотстойники сливается пульпа, образующаяся при нейтрализации “известковым молоком” кислых стоков сублиматного производства. Технология переработки твердых продуктов основана на сернокислотном вскрытии урана и его последующей экстракции. Растворы предварительно обрабатываются

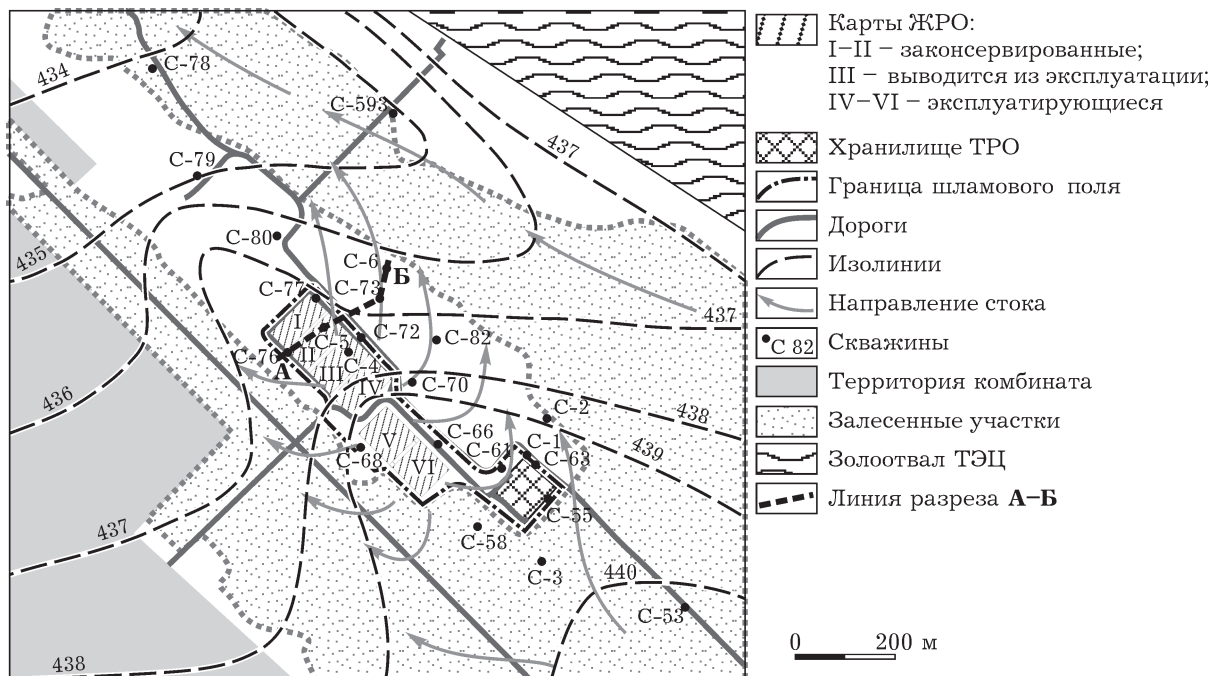


Рис. 1. Обзорная схема участка шламового поля.

серной кислотой, затем сульфат уранила осаждают аммиачной водой. При отстаивании пульпы происходит ее разделение на илы и высокоминерализованные растворы. В настоящее время в отстойники попадают нерастворимые соединения урана без трансурановых и осколочных элементов, поэтому γ -фон над отстойниками и на территории прилегающих ландшафтов практически одинаковый и составляет 10–15 мкР/ч. В табл. 1 приведены данные по составу грунтовых вод, полученные в ходе данной работы и предыдущих обследований [3, 4].

Хранилища ТРО представляют собой комплекс сооружений в виде монолитных железобетонных конструкций суммарным объемом около 11 000 м³ с толщиной стенок 160–360 мм, обвалованные сверху насыпью грунта (рис. 2). Состав отходов разнообразен: ТРО химического цеха сублиматного производства (шламы гидрометаллургического передела, зола от сжигания сгораемых РАО, шлаки, полученные после пирометаллургической дезактивации черного металлолома), значительное количество оксида железа, пластикат. Содержание урана в отходах варьирует от 0.84 до 2 %, преобладающая форма урана – оксиды.

Геологический разрез участка сложен комплексом юрских образований присаянской свиты (J_{2ps}), перекрытых среднечетверчными аллювиальными отложениями (Q₂) (см. рис. 2). Юрские образования представлены буровато-желтыми песчаниками, выветрелыми и разрушенными до состояния суглинка, супеси и песка пылеватого. Во вскрытых элювиальных образованиях сохранились структура материнских пород (от тонко- до толсто- плитчатых) и реликты в виде песчаников, алевролитов, редких линз и прослоев каменного угля. Песчаники слюдистые, от мелко- до среднезернистых с включениями гальки от 5 до 20 %, сцементированы глинистым материалом. Вскрытая мощность юрских образований составляет 1.3–4.5 м. Выше, под почвенно-растительным слоем и до глубины 4.5–10.2 м залегают аллювиальные пески и супеси среднечетверчного возраста. Песок буровато-желтый до охристо-желтого, мелко- и среднезернистый, с прослоями супеси пластичной и суглинка, консистенция от тугопластичной до текучепластичной.

Первый водоносный горизонт (см. рис. 2) представлен водами четвертных отложений, наиболее обводненных в пределах над-

ТАБЛИЦА 1

Химический состав грунтовых вод в районе шламового поля АЭХК

№ п/п	Номер пробы	рН	E_h , мВ	M, г/л	Содержание, мг/л											U								
					NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	Mn		Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Zr	Mo	V
1	C-1	7.28	19	0.13	0.79	19.2	0.007	H.o.	275	60	12.4	25.8	101	0.045	0.09	0.062	<0.001	0.001	<0.001	0.35	0.003	0.002	<0.001	H.o.
2	C-2	6.31	334	0.01	0.008	2.0	0.1	H.o.	153	20	84	7.5	26.9	0.026	0.24	<0.005	0.010	<0.001	0.11	0.002	0.004	<0.001	H.o.	
3	C-3	6.53	196	0.09	0.041	6.0	0.016	H.o.	214	22	61	12.8	55.8	0.010	0.36	0.010	0.010	0.002	0.15	<0.001	0.003	<0.001	0.0013	
4	C-5	9.23	312	0.45	390	14.8	47	210	H.o.	406	1214	17.0	178	0.064	0.02	0.102	0.005	0.031	0.51	0.005	0.044	0.002	0.0030	
5	C-55	7.40	342	0.09	0.092	15.4	H.o.	H.o.	275	20	68	21.3	82.5	0.016	0.09	<0.005	<0.001	<0.001	0.26	<0.001	<0.001	<0.001	0.0011	
6	C-58	7.25	387	0.09	0.230	5.4	H.o.	H.o.	92	30	5.3	13.0	43.7	0.020	0.08	0.027	<0.001	0.025	0.17	<0.001	<0.001	<0.001	0.0005	
7	C-53	7.57	160	H.o.	<0.005	4.9	0.001	H.o.	153	49	46	87	29.4	0.003	0.30	<0.005	<0.001	<0.001	0.11	<0.001	0.002	<0.001	0.0002	
8	C-61	7.35	377	0.09	0.21	4.1	0.001	H.o.	320	20	68	19.4	75.0	0.009	0.09	<0.005	0.003	0.002	0.26	<0.001	<0.001	<0.001	0.0009	
9	C-63	7.61	391	0.11	0.05	5.6	H.o.	H.o.	336	19	51	21.6	54.9	0.037	0.23	0.035	<0.001	<0.001	0.29	<0.001	0.001	<0.001	0.0012	
10	C-66	7.35	352	1.10	18	7.3	4.6	H.o.	275	335	146	46.7	242	<0.001	0.07	<0.005	<0.001	0.001	0.005	0.56	<0.001	0.005	0.0018	
11	C-68	9.12	358	4.22	38	15.3	9.2	360	H.o.	340	642	34	353	0.039	0.04	<0.005	<0.001	0.008	0.73	0.001	0.059	0.001	0.0002	
12	C-73	7.62	148	5.76	546	5.9	1.2	H.o.	92	523	1173	118	687	<0.001	0.31	<0.005	0.010	0.001	1.89	0.002	0.109	<0.00003	0.0004	
13	C-76	7.14	361	1.38	45	5.6	7.5	H.o.	244	425	172	56.6	260	0.055	0.19	0.015	<0.001	0.002	0.004	0.58	0.001	0.007	0.0017	
14	C-77	9.28	329	3.96	253	24.5	5.2	240	92	313	1026	45	61.9	0.043	<0.01	<0.005	0.005	0.003	0.37	0.007	0.081	0.001	0.0008	
15	C-82	7.46	256	1.87	62	3.5	4	H.o.	214	424	217	89.0	428	<0.001	0.03	0.018	0.001	0.004	0.95	<0.001	0.012	<0.001	0.0013	
16	C-51	7.10	478	0.59	28	10	0.08	60	357	29	70	38.8	181	<0.05	0.12	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	0.54	<0.001	<0.001	0.0034	
17	C-53	6.70	402	0.08	0.540	9.3	0.14	54	171	50	28	14.8	800	<0.05	0.35	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	0.18	<0.001	<0.001	0.0003	
18	C-55	7.20	474	0.42	13	20	1.8	54	256	19	41	26.3	115	<0.05	0.06	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	0.29	<0.001	<0.001	0.0009	
19	C-58	7.10	460	3.34	27	25	8.1	72	240	28	34	24.0	94.7	<0.05	0.15	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	0.26	<0.001	<0.001	0.0006	
20	C-61	7.20	454	0.44	29	24	0.13	96	326	23	40	26.4	110	<0.05	0.08	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	0.31	<0.001	<0.001	0.0007	
21	C-63	7.40	472	0.40	17	22	0.11	54	207	23	39	26.5	110	<0.05	0.20	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	0.30	<0.001	<0.001	0.0009	
22	C-66	7.40	443	1.29	163	21	6.1	120	156	258	131	46.6	265	<0.05	0.04	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	0.54	<0.001	0.001	0.0014	
23	C-68	9.10	333	5.64	273	10	140	96	67	267	711	1.9	402	<0.05	0.03	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	0.75	<0.001	0.071	0.002	0.0001
24	C-70	9.90	246	9.05	13300	3.4	189	360	H.o.	436	2356	0.7	611	0.115	<0.01	H.o.	<0.02	0.020	0.01	1.34	<0.001	0.276	0.010	0.0006
25	C-72	8.80	294	5.21	8100	10	120	H.o.	106	276	1162	15.8	533	<0.05	0.05	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	1.06	<0.001	0.057	0.0003	0.0003
26	C-73	7.90	333	5.91	18800	2.4	21	H.o.	79	358	1208	127	580	<0.05	0.33	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	1.80	<0.001	0.079	<0.001	<0.0001
27	C-76	7.20	371	1.64	1300	13	12	96	186	316	145	49.5	239	<0.05	0.11	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	0.44	<0.001	0.003	0.001	0.0011
28	C-77	9.30	290	3.86	7500	21	98	162	128	336	1277	57	82.6	0.112	<0.01	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	0.40	0.002	0.091	0.051	0.0006
29	C-78	7.30	384	0.73	225	10	3.6	54	232	151	134	40.3	193	<0.05	0.18	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	0.47	<0.001	0.001	<0.001	0.0013
30	C-79	7.60	406	0.48	37	7.8	0.23	48	207	55	12.5	25.0	126	<0.05	<0.01	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	0.34	<0.001	0.006	<0.001	0.0006
31	C-80	7.40	405	2.23	2700	8.1	1.4	54	171	390	115	95.6	418	<0.05	0.19	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	1.02	<0.001	0.001	<0.001	0.0012
32	C-82	7.30	398	2.66	4600	9	8.7	72	170	303	219	103	490	<0.05	0.01	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	0.98	<0.001	0.009	<0.001	0.0008
33	311/VI	9.60	257	6.48	1370	2.4	2.38	702	H.o.	508	1615	10.0	156	0.10	0.12	H.o.	1.70	1.72	0.03	0.21	0.004	0.055	0.003	0.0005
34	1	7.10	364	0.50	30	1.2	3.1	66	137	140	45.3	36.6	75.7	<0.05	0.95	H.o.	<0.02	<0.005	0.01	0.17	<0.001	<0.001	<0.001	0.0001

Примечание. 1. Пробы № 1–15 отобраны в зимний период, № 16–32 – в весенний период, № 33, 34 – из шламоохранилища. 2. H.o. – не определялось.

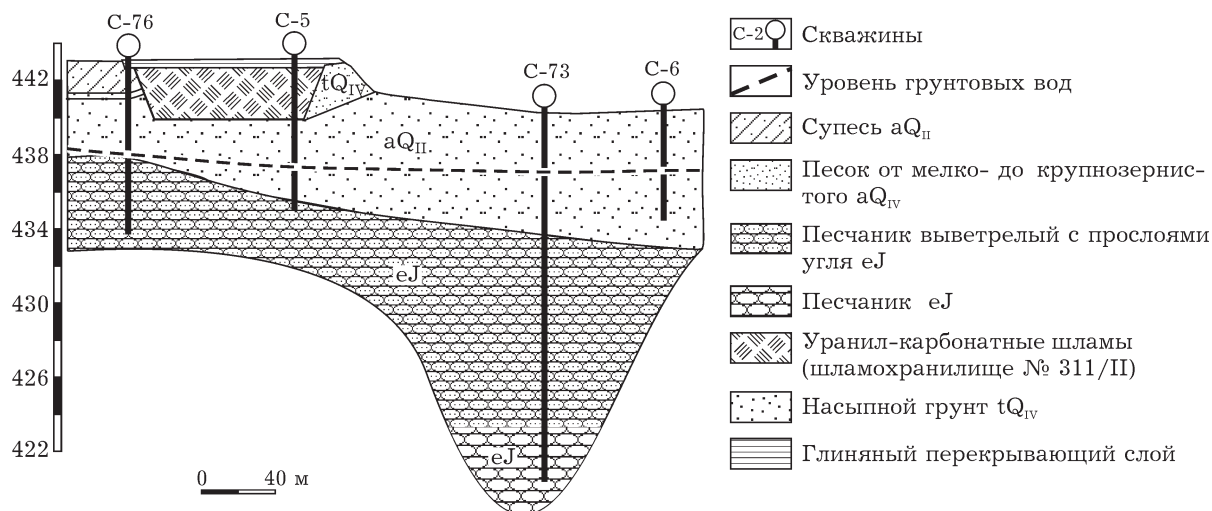


Рис. 2. Геологический разрез по линии А-Б.

пойменных террас. В зависимости от рельефа водоносный горизонт вскрывается на глубинах 0.5–7 м. По солевому составу воды четвертичных отложений гидрокарбонатные: $Ca > Mg > Na$. Минерализация варьирует в пределах 0.15–0.3 г/л. Глубина залегания подземных вод в основном определяется естественной поверхностью, а на участках вертикальной организации рельефа искусственной поверхностью. На опробованном участке верхняя граница техногенно-измененного грунтового потока находится на глубине 2.5–6.3 м. Рельеф уровневой поверхности грунтового потока характеризуется наличием гидродинамического купола растекания, сформированного в результате просачивания растворов из карт шламохранилища (см. рис. 1). Средняя величина уклона склона достигает 0.01–0.02 м, что обеспечивает энергичное растекание техногенного инфильтрационного стока. Строение купола в гидрогеодинамическом отношении асимметричное. С юго-юго-востока наблюдается сгущение эквипотенциалей, что связано с затруднением растекания купола вверх по потоку грунтовых вод. Напротив, вниз по потоку, в северо-западном направлении гидроизогипсы отстоят друг от друга на значительном расстоянии. Направление движения грунтовых вод – северо-северо-восточное, от площадки сооружения ТРО в сторону р. Ангары, которая протекает почти в 5.5 км на северо-востоке.

Климат Ангарска резко континентальный, средняя годовая температура воздуха отрицательная и составляет $-0.9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Распределение осадков в течение года неравномерное, максимум приходится на июнь – август, средняя годовая норма, по многолетним наблюдениям, составляет 466 мм. Снежный покров незначителен, в среднем за зиму его высота достигает 36 см в защищенном месте.

Отбор водных проб в 2011 г. проводился в два этапа – в конце января (зимняя межень) и в конце марта (весеннее половодье). На месте отбора проб с помощью потенциометрического, колориметрического, нефелометрического и объемного методов определялись величина рН и анионный состав вод. Удельная электрическая проводимость определялась кондуктометрическим методом. Концентрации Cl^{-} , HCO_3^{-} , CO_3^{2-} определяли в лабораторных условиях титриметрическим методом, SO_4^{2-} – турбидиметрическим методом с применением фотоколориметра ПЭ-5300 ВИ. Погрешность определения анионов составляла 10–15 %; при определении граммовых концентраций нитрат-иона погрешность возрастает в 2–3 раза. Минерализация грунтовых вод определялась по сухому осадку. Определение катионов осуществлялось в аналитическом центре ИГМ СО РАН (Новосибирск) методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) высокого разре-

шения (Element Finnigan Mat) и атомно-эмиссионным спектрометрическим методом (ИСП-АЭ) (IRIS Advantage). Пределы обнаружения изменяются от 0.001 мг/л для V, Mo и Zr до 0.005 мг/л для Cu и 0.0n мг/л для Al, Ni, Zn.

Твердые пробы анализировались методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения с регистрацией на Si(Li)-детекторе на станции элементного анализа ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН (Новосибирск). Концентрация естественных радионуклидов определялась методом сцинтилляционной γ -спектрометрии (СГС) в ИГМ СО РАН. Минеральный состав образцов определялся методом рентгеновской порошковой дифрактометрии с использованием дифрактометра ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Для дифференциации мелкозернистых слоистых алюмосиликатов ряд образцов перед определением пропитывали этиленгликолем.

Термодинамические расчеты в гетерофазной 26-компонентной системе H-O-C-Cl-N-S-Al-Si-Na-Ca-Mg-Mn-Fe-U-Pu-Am-Cs-Co-Ni-Mo-Zr-Cu-Zn-Cd-Ba-Sr проводились при 25 и 5 °C и общем давлении 1 атм по алгоритму GIBBS с использованием встроенного банка термодинамической информации UNITERM пакета программ HCh [5]. Исходный банк данных был дополнен согласованными значениями свободных энергий образования минералов урана и его комплексов в растворе [6–8]. Расчеты равновесий проводились в условиях систем вода – порода – газ,

в разной степени открытых по CO_2 и O_2 (подвижные компоненты).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Подвижность урана напрямую зависит от окислительно-восстановительных (редокс-) потенциалов в системе вода – порода, поэтому рассмотрим физико-химические характеристики грунтовых вод. Согласно данным опробования, значения E_h изменяются от слабовосстановительных до окислительных (0.019–0.478 В), pH – от нейтральных до щелочных (pH 6.31–9.90). По результатам опробования в весенний период (в марте) воды отличаются повышенным содержанием кислорода и, соответственно, высокими значениями E_h (рис. 3) вследствие разбавления их талыми поверхностными стоками, что способствует выносу нитратов из карт. (Увеличения концентраций сульфатов при этом практически не наблюдается.) Минимальные значения E_h (0.019 В), т. е. максимально восстановительные условия, идентифицированы для проб воды из скважины С-1, расположенной ниже по склону от хранилища ТРО (см. рис. 1). Вместе с тем вокруг шламохранилищ, где хранятся пульпы после нейтрализации, грунтовые воды высокощелочные и высокоминерализованные (до 5–9 г/л) по сравнению с фоновыми образцами из скважин С-3 и С-53 (минерализация 0.08–0.13 г/л). В самой глу-

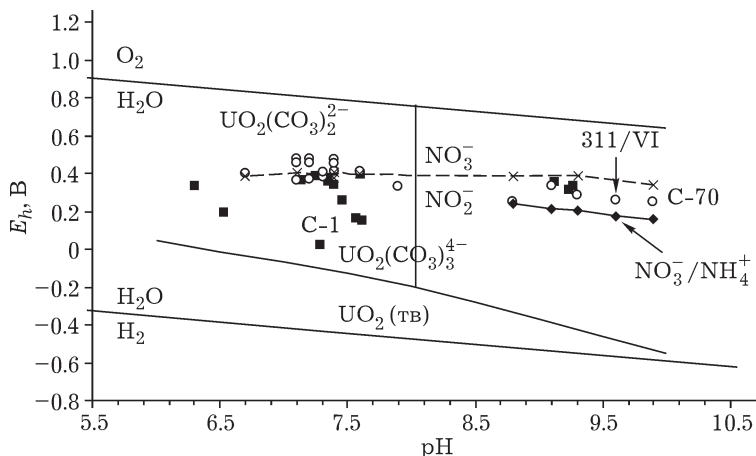
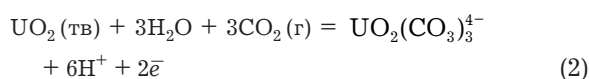
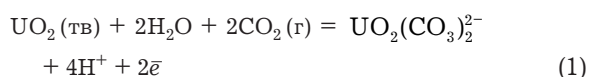


Рис. 3. Окислительно-восстановительные (E_h) и кислотно-щелочные (pH) потенциалы грунтовых вод (за исключением точки 311/VI) в районе хранения шламов АЭЖК. Черные квадраты – отбор проб зимой 2011 г., полные кружки – весной 2011 г.

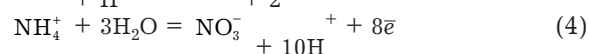
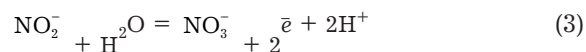
бокой скважине С-73, расположенной ниже законсервированных сооружений I–II, при нейтральных значениях pH (7.6–7.9) в зимний и весенний периоды зафиксированы высокие значения минерализации (около 6 г/л).

На рис. 3 также показаны линии равновесия фазы UO_2 (тв.) с низкой степенью кристалличности с ведущими карбонатными комплексами шестивалентного урана – $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ и $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. Расчет выполнен для максимального в районе опробования значения концентрации урана, равного 3 мкг/л (С-5 и С-51), и близкого к измеренным значения парциального давления CO_2 , равного $10^{-2.5}$ атм:



Из данных рис. 3 следует, что уран в грунтовых водах района должен мигрировать преимущественно в виде комплексов U(VI).

Схема хранения отходов предприятия предполагает возможное распространение нитратных растворов, поэтому важно оценить их вклад в контроль редокс-обстановок. Для расчета величины E_h с помощью уравнения Нернста использовали результаты выборочного анализа проб грунтовых вод, отобранных в период весеннего половодья. Поскольку в этот период года концентрация нитрат-ионов в грунтовых водах значительно возрастает, растворов будут либо нейтральными, либо щелочными:



Электрохимическое уравнение Нернста (5) связывает окислительно-восстановительный потенциал системы с активностью разновалентных пар, например NO_3^- и NO_2^- , и стандартным потенциалом этой пары (E^0):

$$E_h = E^0 + RT / nF \ln \frac{a_{NO_3^-}}{a_{NO_2^-}} \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – число Фарадея; n – число молей электронов, участвующих в реакциях (3), (4).

Сравнительный анализ измеренных и расчетных величин E_h позволяет предположить, что потенциалозадающей парой является именно NO_3^- / NO_2^- (линия равновесия NO_3^- / NH_4^+ расположена ниже линии равновесия NO_3^- / NO_2^- даже для проб с высоким содержанием аммония). Следовательно, именно эта пара способствует повышению величины E_h и суммарного окислительного потенциала. Таким образом, присутствие нитратов влияет на повышение подвижности урана, и связано это не с образованием слабых нитратных комплексов [9, 10], а с тем, что нитраты препятствуют восстановлению урана (VI) до U(IV). Необходимо отметить, что сульфаты не дают подобного эффекта [10].

Относительно обстановки вокруг хранилищ ТРО установлено, что редокс-потенциалы буферов $Fe(тв.) / Fe(OH)_3(тв.)$, $FeO(тв.) / Fe(OH)_3(тв.)$, $Fe^{2+} / FeOH_3^0$ для растворов с $pH \geq 7$ лежат в области отрицательных значений E_h , стимулируя иммобилизацию урана еще внутри контейнеров. Как уже упоминалось ранее, пробы вод из скважины С-1, расположенной около хранилища ТРО, характеризуются минимальным значением E_h . Кроме того, в них содержится максимальное количество железа (0.062 мг/л). Рассчитав величину E_h для равновесия $Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3(тв.) + \bar{e} + 3H^+$ (6)

при pH 7–8, получим, что пара $Fe^{2+} / FeOH_3^0$ может быть потенциалозадающей.

Термодинамические расчеты подтверждают, что в водах скважины С-1 железо присутствует в растворе в виде аквагированного катиона Fe^{2+} (70 %) и бикарбонатного комплекса $FeHCO_3^0$; доля остальных форм незначительна. Следует отметить, что железо также играет ключевую роль, определяя поведение урана в грунтовых водах. Железо (II) восстанавливает уран до устойчивого в твердой фазе U(IV), а Fe(III), выпадая в слабощелочных грунтовых водах в виде разнообразных оксидов и гидроксидов, сорбирует U(VI). Эта картина наблюдается на некоторых природных месторождениях руд, где фронт урановой минерализации совпадает с окислительным фронтом железа [11]. Кроме того, наличие гидро-

ксидов железа в системе вод, циркулирующих в грунтах, усиливает сорбционные свойства всех присутствующих минералов [12].

Согласно предшествующим [3] и нашим данным, растворы непосредственно в шламохранилищах (сооружения I–VI) по химическому составу щелочные, многокомпонентные с рН 9.55–10.25, минерализацией более 5 мг/л, иногда достигающей 30 мг/л. Установлено, что концентрации Ni в них превышают ПДК (1.72 против 0.1 мг/л). Наряду с нитратами и сульфатами в состав данных растворов также входит NH_4^+ (от сотен мг/л до первых г/л). Это однозначно указывает на неравновесность системы, и такой дисбаланс характерен для техногенных систем. Существенное превышение содержания аммония в пробах грунтовых вод, отобранных в весенний период, над фоновыми значениями (98–189 мг/л при рН 8.8–9.9 против 0.14 мг/л при ПДК, равном 0.5 мг/л) указывает на техногенное загрязнение вод этим соединением (см. табл. 1). Содержание нитритов в грунтовых водах обычно варьирует в пределах 10–20 мг/л и примерно одинаково для вод вокруг шламохранилищ и хранилищ ТРО. Следовательно, дренаж из шламохранилищ в значительной мере влияет на состав грунтовых вод. Об этом свидетельствуют и результаты сравнительного анализа составов растворов в шламохранилище (проба 311/VI) и вод из скважины С-5: катионный состав их примерно одинаковый (в среднем это первые г/л Na, десятые г/л Ca и сотые – Mg, рН > 9). Однако в шламовых растворах содержание нитратов и сульфатов значительно выше (до первых г/л). Дальнейшая нисходящая фильтрация стоков в районе скважин С-76, С-5, С-73 (см. рис. 1, 2) в северо-западном и северо-восточном направлениях отмечена ранее авторами [3, 4] и подтверждается данными нашей работы. В частности, минерализация растворов из скважины С-5 составляет 4.73 мг/л, а ниже по рельефу (скважина С-73) – уже 6.07 мг/л (см. табл. 1), что указывает на растекание гидрогеодинамического купола. Щелочные растворы около шламохранилищ характеризуются повышенными значениями перманганатной окисляемости: для растворов шламохранилища 311/VI – 11.2 мг O_2 /л, для растворов сква-

жины С-68 и С-77 – до 14.5 мг O_2 /л. При этом ПДК составляют 5 мг O_2 /л для питьевых вод и 10–15 мг O_2 /л для технических вод.

Необходимо отметить сезонный характер изменения солевой нагрузки для одних и тех же точек опробования (см. табл. 1), что связано с размыванием отходов нейтрализации пульп сезонными паводковыми водами. Во-первых, весной происходит резкое увеличение содержания нитратов, особенно вокруг шламохранилищ (например, для скважин С-76, С-77 и С-73 содержание нитратов в зимний/весенний периоды составляет 45/1300, 253/7500 и 546/18800 мг/л соответственно). Обратим внимание, что содержание нитратов в пробах вод вокруг шламохранилищ зачастую превышает таковое в пробах, отобранных в шламохранилищах. Метаморфизация вмещающих пород загрязненными стоками сопровождается также выносом больших количеств катионов; при этом заметна смена качественного состава: воды района в среднем $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na}$, тогда как воды в скважинах – $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg}$. Миграция растворов в пористых средах (преимущественно песчаники и суглинки), судя по данным для скважин разреза А–Б, сопровождается небольшими вариациями содержания натрия (консервативный элемент), а доля кальция и магния при этом возрастает за счет реакций ионного обмена и растворения твердых фаз пород. Воды скважин около хранилища ТРО являются гидрокарбонатно-кальциево-магниевыми, нейтральными, минерализация значительно меньше 1 г/л. Общее содержание урана во всех растворах, включая шламовые, ниже ПДК (0.05 мг/л).

Предпринятые попытки выявить корреляции между концентрацией отдельных ионов, рН и минерализацией свидетельствуют о том (рис. 4, а), что содержания основных ионов изменяются в зависимости от величины рН не пропорционально. Зависимости имеют L-образный вид, т. е. содержания увеличиваются до рН ~ 7.5, а потом устанавливаются на высоком уровне (до более высоких значений рН). Видно, что концентрации натрия в водах скважин вокруг хранилищ ТРО низкие, а вокруг хранилищ ЖРО (шламохранилищ) – высокие, даже при нейтральных значениях рН.

Современные методы инструментального анализа химического состава вод позволили

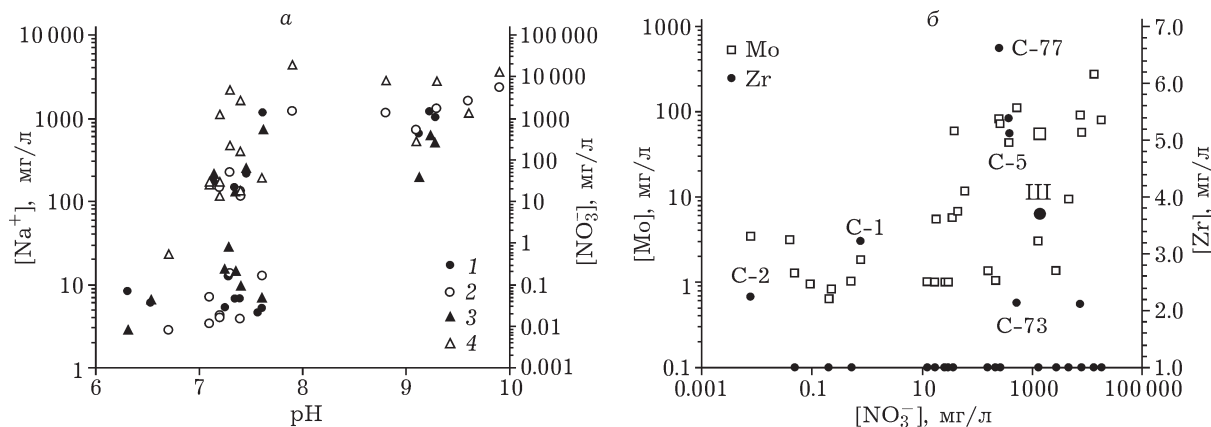


Рис. 4. Изменение концентраций Na^+ (1, 2) и NO_3^- (3, 4) в зависимости от pH во время зимнего (1, 3) и весеннего (2, 4) опробования (а), а также зависимость содержаний Mo и Zr в водах скважин вокруг шламохранилищ АЭХК от содержания NO_3^- (б).

выявить некоторые микроэлементы, также маркирующие распространение нитратных стоков. На рис. 4, б показана зависимость содержания Mo и Zr от NO_3^- (более крупными значками – для растворов шламохранилища). Прямая корреляция содержаний Mo и NO_3^- указывает на их совместную миграцию из шламохранилищ, где они входят в состав жидкой фазы шламовых сбросов (на предприятии контролируется материальный баланс этих элементов). Например, в воде скважины С-70 концентрация молибдена несколько выше ПДК и составляет 276 мкг/л (1.1 ПДК), а в С-73 – 109 мкг/л. Поскольку анионогены Mo и W склонны к миграции в щелочных растворах, обогащения ими твердой фазы подстилающих грунтов не происходит. Например, в твердой фазе шлама может содержаться от 2 до 12 г/т молибдена, хотя в подстилающих песчаниках его содержание меньше 1 г/т. Относительно циркония наблюдается обратная картина: во вмещающих породах объектов АЭХК его содержание сопоставимо с таковым для глин и песчаников – 200 г/т (в единичных пробы до 400 и 600 г/т), а в твердой фазе шламов – только 5–20 г/т. Принято считать, что цирконий слабо участвует в водной и биогенной миграции в природных условиях, т. е. его соединения плохо растворимы. Однако при фоновых значениях 0.001 мг/л и меньше (С-3 и С-53) в воде скважин вокруг шламохранилищ его содержание может достигать 0.007 мг/л (С-77) и даже 0.0032 мг/л (С-1, вокруг хранилищ ТРО). Цирконий может вхо-

дить в структуру решетки фазы $\text{UO}_2(\text{тв})$ или сложного оксида с перовскитовой структурой $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Cs})(\text{U}, \text{Pu}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_3(\text{тв})$ [13], в природе встречается в виде минерала бадделейта $\text{ZrO}_2(\text{тв})$ и циркона ZrSiO_4 (обычно радиоактивен). Достоверным пока можно считать только установленный факт его наличия в указанных пробах грунтовых вод. В связи с интересом исследователей [14] требуются дальнейшие исследования поведения циркония. Из элементов, склонных к миграции в щелочных водах, также стоит отметить ванадий. Например, в пробах грунтовых вод скважины С-70 (pH 9.9) его концентрация почти достигает ПДК и составляет 0.094 мг/л. Интересен сам факт концентрирования ванадия в щелочных грунтовых водах при его содержании во вмещающих породах на уровне 100 г/т. Примечательно, что в образцах фоновых вод при нейтральных pH содержание марганца выше (около 300 мг/л при ПДК 100 мг/л) по сравнению с таковым в водах, испытывающих техногенную нагрузку (щелочных). При этом характер изменения концентраций Mn отличается от такового для Fe.

Поведение элементов и ионов (рис. 5) нужно рассматривать в совокупности со схемой расположения скважин около шламохранилищ (см. рис. 1). В частности, точки 70, 72 и 77 находятся на одной линии по северо-восточному борту шламохранилищ, как и точки 73, 82; точка отбора проб 53 – фон. Очевидно, что вариации минерализации растворов определяются изменением содержания техногенных NO_3^- и Na^+ и $\text{Ca}_{\text{общ}}$, поскольку кон-

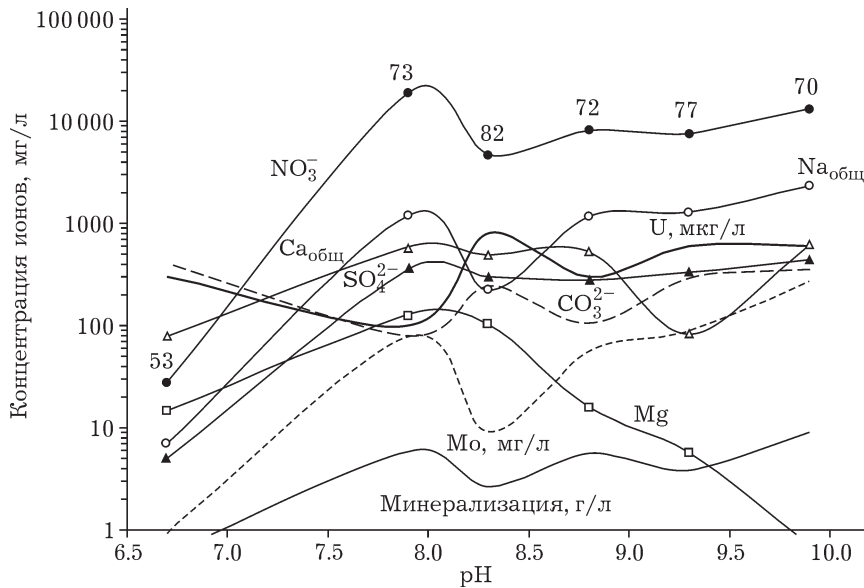


Рис. 5. Изменение минерализации, концентрации анионов (черные значки), катионов (полые значки) и микроэлементов в районе разреза А–Б.

центрация SO_4^{2-} в стоках остается практически постоянной, за исключением скважины С-53. При этом кривая концентраций молибдена соответствует по форме кривым NO_3^- и Na^+ . Магний проявляет присущий только ему характер миграции по скважинам, обусловленный выщелачиванием этого элемента из вмещающих пород. Концентрации урана в опробованных растворах слишком ничтожны (см. табл. 1) для того, чтобы установить значимые закономерности. Однако, судя по зависимости $U/\Sigma(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$, поведение урана напрямую зависит от CO_2 (р-р) и противоположно поведению кальция.

Для моделирования изменения фазового состава системы, происходящего при отстаивании шламовых сбросов, выбран один из растворов действующих карт (осветленный раствор без твердой фазы) с минерализацией 31 г/л, $E_h \sim 200$ мВ, pH 9.55. Расчет равновесия при 25 °С показал, что щелочные растворы (ионная сила $I > 0.5$) сброса в карту пересыщены по отношению к целому ряду (гидр)оксидов и карбонатов. Если расположить фазы в порядке убывания, то ряд будет выглядеть следующим образом: флюорит $\text{CaF}_2 > \text{SiO}_2 > \text{кальцит-доломит} > \text{FeOOH} > \text{CuO} > \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{тв}) > \text{иллит-сметтиты} > \text{SrCO}_3 > \text{MnCO}_3$. Столь представительный набор кар-

бонатов предполагает образование твердых растворов различных металлов на основе кальцита $\text{Ca}_x(\text{Mg,Sr,Mn})_{1-x}\text{CO}_3$. Например, из 100 л раствора может осадиться до 40 г кальцита и 14 г доломита, около 1 г FeOOH и гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{тв})$. Это означает, что при отстаивании растворов содержания многих элементов могут значительно снижаться. Например, содержание магния составляет всего 0.056 мг/л, что соответствует данным опробования 2005 г., которые указывают на “исчезновение” магния из состава стоков. То же касается и никеля, который выпадает в виде гидроксида и чье содержание в грунтовых водах не превышает ПДК. Серы сульфатной, Na, Cl в составе модельных твердых фаз не обнаружено, как и Zn, несмотря на его высокую концентрацию в растворе (6 г/л). Следовательно, снижению их концентраций, как и NO_3^- , должно способствовать разбавление при смешении с грунтовыми водами. Уран остается в растворе в виде $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, другие комплексы не играют роли (нитратные, хлоридные, сульфатные), при этом в составе твердой фазы шламов в среднем содержится до 20 г/т урана, а в отдельных пробах – до 200 г/т. Это свидетельствует об эффективности применяемой технологии нейтрализации отработанных

пульп, предусматривающей образование нерастворимых уранатов кальция. В то же время, при снижении температуры расчетов до 5 °С в составе твердых фаз появляются сульфат натрия мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, вторичные гидросиликаты кальция CaH_2SiO_4 и карбонат кадмия отавит CdCO_3 (тв). Модельный состав твердых фаз отличается от определенного рентгенофазовым анализом тем, что в нем отсутствуют брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (тв), алюмокальциевый гидрат этtringит $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ и параалюмогидрокальцит $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, несмотря на их наличие в базе термодинамических данных. В расчетах они появляются лишь при $\text{pH} > 10$, что может быть связано как с точностью термодинамических данных, так и с фактической неравновесностью реальной системы.

Модельные расчеты компонентного состава раствора скважины С-5, проходящей через шламохранилище, (см. табл. 1) показали, что при 5 °С, pH 9.2, E_h 312 мВ и $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ атм (соответствует анализам количества CO_3^{2-}) раствор пересыщен по отношению к указанным выше фазам, но в меньшей степени. С целью оценить возможное поведение других актинидов и осколочных элементов (продуктов распада) в рассматриваемых условиях в состав модельного раствора вводили по 50 мкг/л Рс, Ам, Сс. Оказалось, что америций, подобно урану, будет присутствовать только в растворе в виде $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, цезий – в виде аквагидратированного катиона Cs^+ , а плутоний может осаждаться в виде PuO_2 (тв). Плутоний отличается от урана тем, что формы высшей степени окисления плутония (+5 и +6) могут появляться только при высоких значениях E_h (>600 мВ при pH 7), а плутоний (+4), как и уран (+4), образует слабые карбонат-

ные комплексы. Особенность растворов в скважинах вокруг хранилищ ТРО (см. рис. 1) заключается в недосыщенности по отношению к карбонатным минералам и минимальной пересыщенности по отношению к гетиту FeOOH и каолиниту $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Пересчет концентраций бикарбонат-иона на парциальные давления CO_2 (г) при pH 6.3–7.6 показал повышенные значения p_{CO_2} ($\sim 10^{-2}$ атм). Теоретически оценена возможная концентрация урана в растворах этих скважин, обладающих высоким потенциалом карбонатного комплексообразования. Оказалось, что вплоть до выпадения уранофана $\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, т. е. до 9 мг/л, уран может мигрировать в грунтовых водах в виде карбонатных комплексов. Исключение составляют воды скважины С-1 (E_h 0.019 В), где уран также находится в виде карбонатных комплексов U(VI), но уже при концентрациях 4.38 мкг/л (5 °С) могла бы выпадать твердая фаза уранинит UO_2 (тв). Кроме этого, в системе вода – порода С-1 отмечена пересыщенность по отношению к доломиту, металлической меди и сульфату бария.

В предположении подтопления шламохранилищ в случае катастрофического подъема уровня грунтовых вод нами построена модель (табл. 2) динамического смешения щелочного раствора из шламохранилища и нейтральных фоновых вод района (скважина С-53). Данная модель получила название “модель распространения фронта загрязненных вод”. Исходное количество урана принято равным ПДК (50 мкг/л). Расчеты проводились при 5 °С в системе, открытой по O_2 (г) и CO_2 (г). Нужно отметить, что пробы грунтовой воды в скважине С-53 (см. табл. 1) имеют сбалансированный катионно-анионный состав; равновесие достигается после первой итерации практически с полным соответствием измеренным

ТАБЛИЦА 2

Схема расчетов в модели динамического смешения растворов шламохранилища АЭХК и грунтовых вод района

Растворы	Номер шага										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Доля в растворе										
Из шламохранилища	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0
Грунтовая вода (фон)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1

ТАБЛИЦА 3

Количество твердых фаз, осаждающихся из 1 л модельного раствора на первом шаге, моль/л

Минералы	Количество	Минералы	Количество
Флюорит CaF_2	$3.08 \cdot 10^{-3}$	SrCO_3 (тв)	$3.28 \cdot 10^{-6}$
Гетит FeOOH	$1.21 \cdot 10^{-5}$	MnCO_3 (тв)	$1.15 \cdot 10^{-6}$
Кальцит	$4.66 \cdot 10^{-3}$	CdCO_3 (тв)	$3.56 \cdot 10^{-9}$
Доломит	$7.48 \cdot 10^{-4}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (тв)	$2.68 \cdot 10^{-4}$
Кварц	$5.51 \cdot 10^{-4}$	PuO_2 (тв)	$2.04 \cdot 10^{-7}$
Куприт CuO	$2.79 \cdot 10^{-6}$	Мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$7.72 \cdot 10^{-2}$
		Глинистые минералы	$7.79 \cdot 10^{-7}$

значениям E_h и pH. О равновесии системы вода – порода свидетельствует также отсутствие пересыщенности растворов (в твердой фазе отмечены только наноконцентрации гетита и каолинита). Однако после смешения на первом шаге (см. табл. 2) растворы становятся пересыщенными по отношению к целому ряду минералов (табл. 3). Далее на каждом шаге разбавления количество фаз уменьшается: например, на четвертом шаге исчезают $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (тв) и CdCO_3 (тв), на шестом – сульфат мирабилит, на седьмом – стронцианит SrCO_3 (тв), а на восьмом шаге – кварц. Исключая последний шаг (чистые грунтовые воды), состав растворов определяется растворимостью кальцита и доломита. Изме-

нения в составе твердых фаз отражаются на компонентном составе растворов (рис. 6). Например, перегиб на кривых $\text{Na}_{\text{общ}}$ и SO_4^{2-} четко соответствует удалению мирабилита из состава твердых фаз. Из данных рис. 6 следует, что по мере разбавления растворы системы “сброс + грунтовая вода” становятся нейтральными, при этом происходит смена катионного состава Na–Ca–Mg на Ca–Na–Mg и Ca–Mg–Na. В то же время натрий преобладает в составе растворов вплоть до девятого шага, т. е. загрязнение может мигрировать на значительные расстояния. На примере всех рассмотренных элементов, включая уран, можно предположить, что разбавление растворов даже в 10 раз приведет к ус-

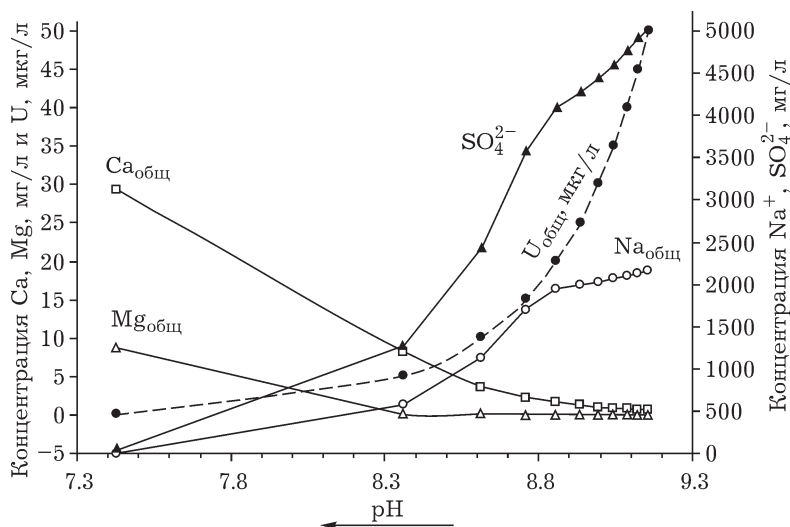


Рис. 6. Модель смешения “сбросов в карту” (щелочные растворы с pH ~ 9.5) и нейтральных (pH ~ 7.5) фоновых грунтовых вод района. Направление стрелки соответствует распространению фронта загрязнения, а точки на кривых – шагу от 0 до 10.

тановлению фронта обычно наблюдаемых концентраций. Другая сторона рассматриваемого вопроса состоит в том, что при увеличении отношения вода/порода при подтоплении шламохранилищ происходит как дополнительное выщелачивание вмещающих грунтов, так и смыв сорбированных на них ранее катионов и анионов (десорбция). Поэтому 10-кратное разбавление – лишь приблизительная оценка. С целью выяснения роли сорбционно-десорбционных процессов в трансформации состава стоков проведено экспериментальное моделирование взаимодействия реальных грунтов и растворов (результаты готовятся к печати).

Представим иную ситуацию, т. е. сброс и распространение растворов, содержащих высокие концентрации урана (U перестает быть консервативным элементом и способен образовывать твердые фазы). На рис. 7 приведена зависимость содержания урана в растворах от величины E_h . Для удобства обсуждения здесь же приведены данные по ПДК урана для питьевых вод (0.05 мг/л). В расчетах ионная сила растворов задавалась с помощью NaNO_3 ; присутствовали кварц, каолинит для контроля в растворах Si и Al, щелочность повышалась добавками $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и/или NaOH . Добавка анионов OH^- имитирует щелочной гидролиз алюмосиликатов вмещающих пород под действием щелочных филь-

тратов шламохранилищ, идущий с выносом катионов и/или переотложением вторичных фаз. В реальности щелочность большинства грунтовых природных вод определяется бикарбонатами, поэтому воды редко имеют $\text{pH} > 8.5$. Грунтовые воды на исследованной территории имеют pH до 9.9 (вмещающие породы песчаники), что указывает на смешение их с водами, поступающими из шламохранилищ.

Расчетные данные (см. рис. 7) подтверждают вывод о том, что только в восстановительных условиях (при отрицательных значениях E_h) минералы U(IV) способны обеспечить его концентрации ниже ПДК. Величина E_h в значительной степени зависит от pH и p_{CO_2} . Группа черных точек ниже ПДК в левой части рис. 7 соответствует щелочным растворам с $\text{pH} > 8$. Главная форма миграции урана – карбонатный комплекс $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Польные значки – это нейтральные растворы (pH 6–8); кальцит в ассоциации отсутствует, главной формой миграции урана является $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ в восстановительных условиях, а в окислительных – $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$. Появление последнего отражает тот факт, что шестивалентный уран UO_2^{2+} при концентрациях выше 10^{-5} моль/л чрезвычайно склонен к полимеризации.

Окисление приводит к резкому росту концентраций урана в растворе. Жирная линия маркирует предельные его концентрации

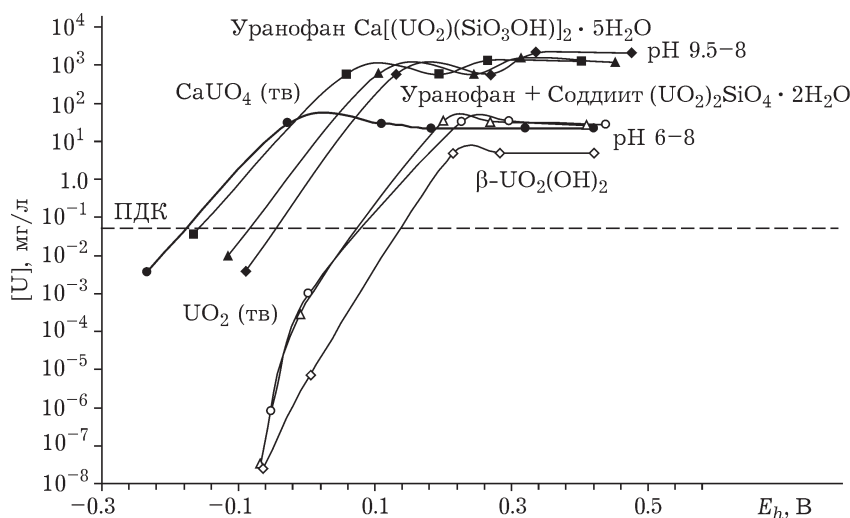


Рис. 7. Зависимость общей концентрации урана в растворах от окислительно-восстановительных условий при 5 °C и переменных pH и p_{CO_2} . Концентрация урана в каждой точке соответствует равновесной с указанной твердой фазой.

в равновесии с уранатами кальция типа CaUO_4 (тв) сразу после нейтрализации, т. е. до неизбежного и постепенного взаимодействия с CO_2 растворов, равновесных с атмосферой ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ атм). Далее при условии присутствия Si и Al (кварц, каолинит) такие фазы, как уранофан $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и/или соддиит $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, могут контролировать равновесие, но в этом случае содержание урана значительно превышает ПДК. При $E_h > 0.1$ В концентрация урана слабо зависит от парциального давления CO_2 и состава твердых фаз, ее контролирующих, однако зависит от величины pH (см. рис. 7).

Термодинамические расчеты растворимости минералов U(VI) в широком интервале значений pH и p_{CO_2} позволили обозначить пределы его концентраций при контакте с водными растворами. В окислительных щелочных, богатых углекислотой растворах – это первые десятки г/л, в нейтральных растворах при атмосферных p_{CO_2} – первые десятки мг/л. Не только восстановительные, но и слабоокислые растворы, способствующие разрушению карбонатных комплексов и устойчивости (гидр)оксидов урана, обеспечат минимальную мобилизацию урана из складированных пульп и шламов. В данном случае результаты моделирования носят оценочный характер и не учитывают развития иных процессов, приводящих к снижению концентрации урана, в частности разбавления, осаждения на геохимических барьерах и т. д. Например, находящаяся в песках илистая фракция способна осадить до 6 г/т урана (при фоновой концентрации этого элемента в песках около 0.5 г/т) (см. рис. 1, скв. 6). После прекращения сброса в шламохранилища высокоминерализованных растворов геохимия вод на участке сильно изменится, в частности отсутствие высоких концентраций нитрат-иона сдвинет редокс-потенциал в восстановительную область.

ВЫВОДЫ

1. Изучен химический состав грунтовых вод в районе хранения низкоактивных отходов АЭХК – одного из центров по производству обогащенного урана. Показано, что содержание U в них намного ниже уровня ПДК для

питьевых вод. В сформировавшихся геохимических условиях вынос урана с грунтовыми водами за пределы шламового поля находится на уровне фоновых концентраций, характерных для данной климатической зоны.

2. Тем не менее установлено, что растекание гидродинамического купола и проникновение щелочных нитратных растворов в подземные горизонты вод вокруг шламохранилищ. Согласно расчетам, редокс-условия в них контролируются окислительно-восстановительной парой $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$, особенно во время весенних паводков, когда резко повышается содержание нитратов. Эти окислительные условия способствуют миграции U(V) в виде карбонатных комплексов.

3. Грунтовые воды вокруг железобетонных хранилищ твердых отходов отличаются низкой минерализацией и нейтральными значениями pH.

4. Определение состава грунтовых вод методом ИСП-МС позволило выявить микроэлементы, которые проявляют корреляцию с нитратами, отвечающими за минерализацию растворов. Предполагается, что Mo, V, Zr, склонные к миграции в щелочных условиях, способны служить маркерами распространения техногенного загрязнения определенного типа.

5. Моделирование состава твердых фаз, способных осаждаться из пересыщенных растворов, сбрасываемых в шламоотстойники, подтверждает данные минералогического анализа: это CaF_2 , SiO_2 , разнообразные карбонаты, оксиды и гидроксиды. Твердых фаз урана не зафиксировано, за исключением единственного возможного случая. Это обстоятельство доказывает возможность растворения уранатов кальция, образующихся в осадке при взаимодействии с CO_2 (p-p) атмосферы и грунтовых вод. Обоснована необходимость вывода этих отложений из зоны активного водообмена после прекращения эксплуатации шламохранилищ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 10-05-00518).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 URL:<http://www.rg.ru/2011/07/15/othodi-dok.html>

- 2 Богуславский А. Е., Бобоедов С. М. Инженерно-экологическое обследование площадки размещения сооружения 310. ИГМ СО РАН. Новосибирский филиал ОАО ГСПИ Новосибирский “ВНИПИЭТ”, 2011.
- 3 Матвеева И. В., Шенькман Б. М., Сахарова Н. В. Оценка фильтрационных свойств вмещающих пород и комплексная гидрогеологическая оценка территории промплощадки и отстойников ФГУП АЭХК для обоснования регламента гидрогеологического мониторинга. ИрГТУ, 2005. Арх. № 0284-ИЭ.
- 4 Отчет по теме исследовательских работ “Проведение экологического аудита ФГУП “Ангарский электролизный химический комбинат”. ЛИН СО РАН, 2007.
- 5 Шваров Ю. В. // Геохимия. 1999. № 6. С. 646–652.
- 6 Ball J. W., Nordstrom D. K. User's Manual for WATEQ4F, with Revised Thermodynamic Database. Menlo Park: U.S. Geological Survey, 1991–1992. 189 p.
- 7 Grenthe I., Fuger J., Konings R. J. M., Lemiere R. J., Muller A. B., Nguyen-Trung C., Wanner H., Forest I. Chemical Thermodynamics of Uranium / H. Wanner and I. Forest (Eds.). France: OECD Nuclear Energy Agency, 2004. 715 p.
- 8 Hummel W., Berner U., Curti E. NAGRA (National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste) / PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. Nagra Technical Report NTB 02-16. Wettingen: PSI, 2002. 590 p.
- 9 Гаськова О. Л., Богуславский А. Е., Сиротенко Т. Г. // Вод. ресурсы. 2011. Т. 38, № 5. С. 553–563.
- 10 Bots P., Behrends T. // Mineral. Magazine. 2008. Vol. 72(1). P. 381–384.
- 11 Galloway W. E. // Econ. Geol. 1978. Vol. 73. P. 1655–1676.
- 12 Read D., Lawless T. A., Sims R. J., Butter K. R. // J. Contam. Hydrol. 1993. Vol. 13. P. 277–289.
- 14 Walter M., Somers J., Bouexiere D., Rothe J. // J. Solid State Chem. 2011 Vol. 184, Issue 4. P. 911–914.
- 15 Kobayashi T., Sasaki T., Takagi I., Moriyama H. // J. Nuclear Sci. Techn. 2007. Vol. 44, No. 1. P. 90–94.