

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД В РАЙОНЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ ПУНКТА ХРАНЕНИЯ НИЗКОАКТИВНЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ¹

© 2011 г. О. Л. Гаськова*, А. Е. Богуславский*, Т. Г. Сиротенко**

*Институт геологии и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. академика Коптюга, 3

**ОАО Производственное объединение “Электрохимический завод”
663690 Зеленогорск, ул. Первая промышленная, 1

Поступила в редакцию 25.03.2010 г.

Приведены данные опробования грунтовых и поверхностных вод в районе пункта хранения низкоактивных жидких радиоактивных отходов, куда передаются нейтрализованные урансодержащие пульпы. Используются результаты термодинамических расчетов поведения основных загрязняющих и петрогенных компонентов в дренажной системе, позволяющие судить о формах нахождения элементов в растворе и/или твердых фазах. Сделаны выводы о положительном влиянии природных геохимических барьеров, сдерживающих процесс миграции урана в природные воды. В целом, рассматриваемая техногенно-природная система эффективно справляется с очисткой технических вод от урансодержащих соединений.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, грунтовые воды, термодинамические расчеты, уран.

Для построения прогнозных моделей поведения токсичных элементов в природных и природно-техногенных системах, в том числе для создания искусственных геохимических барьеров при разработке реабилитационных мероприятий, необходимы данные мониторинга состояния окружающей среды за длительный период времени. В то же время, для количественной интерпретации имеющегося набора химико-аналитических данных полевого опробования и установления путей и способов перераспределения нормируемых компонентов один из эффективных способов – термодинамическое моделирование взаимодействий в изучаемой системе вода–порода.

Один из основных видов деятельности производственного объединения “Электрохимический завод” (ЭХЗ) – обогащение урана U. Предшествующие экогеохимические исследования района хвостохранилищ этого предприятия показали, что чередой природных геохимических барьеров, через которые фильтруются осветленные технические воды, прежде чем попасть в ручей и реку, способствует снижению в них концентраций урана до фоновых значений [5].

Цель данной работы состояла в том, чтобы на основании детального опробования различных типов вод района выявить изменения, которые могли произойти за прошедшие 16 лет, и дать им количественное объяснение с помощью расчета ряда термодинамических равновесий и оценки степени недо- и пересыщенности растворов по отношению к ряду соединений.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

На предприятиях атомного-энергетического комплекса, осуществляющих обогащение и химическую переработку U, используется технология перевода U в шестивалентную форму U(VI) с применением азотной кислоты и с последующей его экстракцией. Поскольку современный технологический процесс не позволяет осуществить полную его экстракцию в конечный продукт, то некоторая часть U(VI) поступает в отходы. Предварительно азотнокислые урансодержащие растворы нейтрализуются гашеной известью Ca(OH)₂, в результате чего pH возрастает до 8 и выше, только затем эта пульпа выводится в отстойники. Азотная кислота в пульпе частично связывается в нитрат кальция Ca(NO₃)₂ и выпадает в осадок, однако остаточное содержание в растворе может достигать нескольких грамм на литр [5]. Значительная часть UO₂⁺² также образует труднорастворимые уранаты кальция или

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (междисциплинарный интеграционный проект “Минеральные озера Центральной Азии – архив палеоклиматических летописей высокого разрешения и возобновляемая жидкая руда”) и РФФИ (проект 10-05-00518).

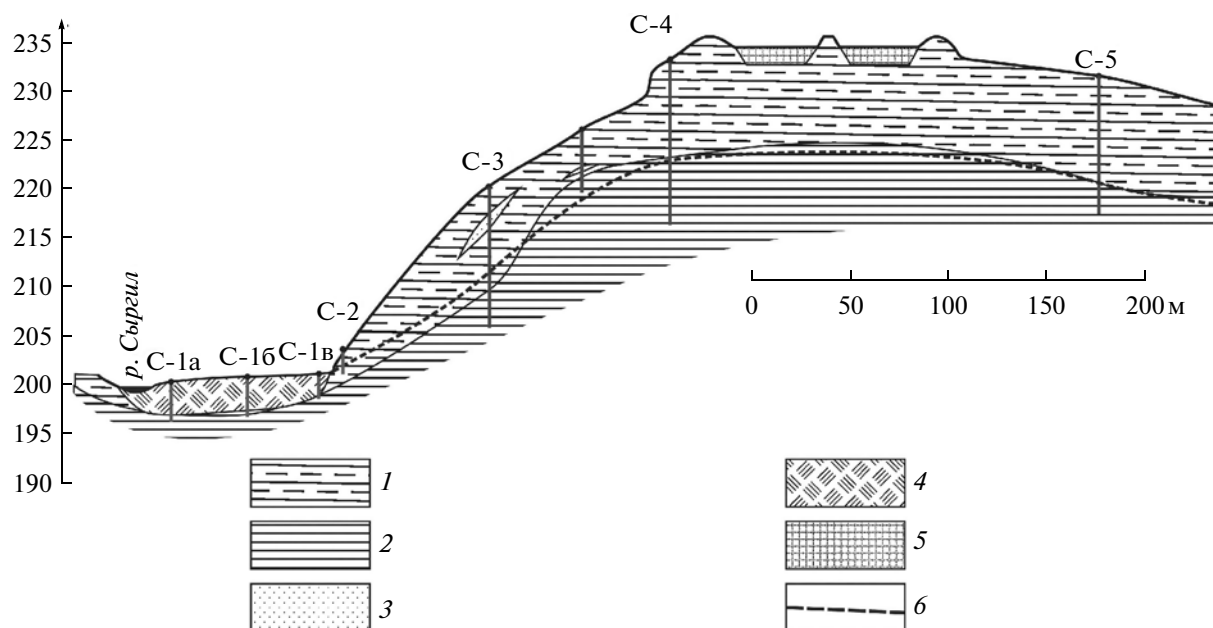


Рис. 1. Геологический разрез района расположения пункта хранения. 1 – суглинки, 2 – глина легкая, 3 – песчаник среднезернистый выветрелый, 4 – низинный торф заболоченной поймы Сыргила, 5 – карты с уранил-карбонатными шлами, 6 – водоносный горизонт.

двойные оксиды кальция и урана и выпадает в осадок. Остаточное содержание урана должно находиться на уровне десятых долей мг/л. Нейтрализованная таким образом пульпа передается на пункт долговременного хранения жидких радиоактивных отходов (ЖРО) в специальный шламонакопитель. В них происходит отстаивание, при этом твердый осадок скапливается на дне отстойников, а осветленная пульпа дренирует через стенки и днища хранилищ, взаимодействуя с грунтовыми водами. В отстойник попадает уран без дочерних элементов, поэтому γ -фон над отстойниками не отличается от прилегающих ландшафтов и находится в интервале 10–14 мк Р/ч.

Исследуемый шламонакопитель, эксплуатация которого началась в 1972 г., состоит из двух прямоугольных карт общей площадью 12000 м², расположенных на Канско-Сыргильском водоразделе, возвышающемся на 35 метров над долиной ручья Сыргил и на 60 м над р. Кан. Река расположена в ~3 км к северо-востоку от шламонакопителя, а ручей Сыргил (левобережный приток р. Кан) находится в 300 м к югу. Гидродинамические расчеты показали, что 96% воды стекает в р. Сыргил. Ширина поймы изменяется от 50 до 250 м (в районе хвостохранилища ~100 м), сложена заболоченными низинными торфами мощностью до 5 м. Таким образом, еще до попадания в Сыргил воды проходят очистку на органоминеральном сорбционно-восстановительном геохимическом барьере. Также нужно отметить, что в 300 м выше по течению отшламоотстойника в Сыргил сливаются коммунальные бытовые стоки

после переработки на очистной станции, причем их количество на несколько порядков превышает сброс технических вод в карты шламонакопителя.

Геологический разрез участка шламонакопителя ЭХЗ сложен комплексом четвертичных делювиальных отложений, представленных супесями, легкими и тяжелыми пылеватыми суглинками с отдельными линзами песков (рис. 1). Эти отложения слабо выдержаны по латерали, их максимальная мощность – до 15 м. Иногда они подстилаются элювиальными песчано-глинистыми отложениями зоны коры выветривания коренных юрских пород. Под четвертичными породами залегают породы юрского возраста (камалинская свита), представленные твердыми аргиллитовыми глинами.

В грунтах, отобранных из скв. 4, расположенной рядом со шламонакопителем (по направлению стока) отмечены фоновые концентрации природного U в интервале от 2 до 4.5 г/т, концентрация тория Th в этих пробах изменяется от 8 до 10 г/т. В другой пробе, отобранной с глубины 14 м, содержится 6.9 г/т U и 6.8 Th, что может быть связано с появлением в разрезе юрской толщи углесодержащих прослоев, содержащих более высокие концентрации U и пониженные – Th. Подобные содержания отмечены в углесодержащих отложениях и при изучении разрезов вне зоны воздействия предприятия – содержание U в отдельных пробах может достигать 7.9 г/т. В шести остальных скважинах (рис. 1) содержание U, Th и Ra не превышают фоновой концентрации. Низкие концентрации, а также высокая

корреляция с Th и Ra подтверждают, что природный U не связан со шламонакопителем.

Верхний водоносный горизонт безнапорный. Питание осуществляется за счет инфильтрации атмосферных осадков. В районе шламонакопителя существенный вклад в питание вносит техногенная составляющая. Зеркало подземных вод на гребне водораздела залегает на глубине 9–14 м, на уровень водоносного горизонта заметно влияет сезонность и общее количество осадков года. Профиль водного зеркала в целом повторяет очертания поверхности, к ручью Сыргил наклон его более крутой ($>10^\circ$), чем в сторону р. Кан ($3^\circ-5^\circ$). По направлению к Сыргилу зеркало сближается с земной поверхностью – подземные воды местами выходят на поверхность выше поймы, местами разгружаются на глубине 0.5 м в ложе Сыргильского болота. Мощность горизонта составляет несколько метров. По химическому составу природные воды гидрокарбонатные кальциево-магниевые с нейтральной реакцией среды.

Для изучаемого района характерен резко континентальный климат. Средняя температура января составляет -18.6°C , средняя температура июля 17.8°C . Лето относительно короткое, продолжительная холодная зима, быстрая смена сезонов года и колебание температур от -55 до $+36^\circ\text{C}$. Зимой отмечаются более высокие скорости ветра, до 20–25 м/с, в летний период скорость ветра редко достигает 15 м/с. Среднегодовой объем осадков 465 мм. Осадки по сезонам года распределяются неравномерно, приблизительно 65% выпадает в теплый период года в виде дождя. Осадки зимнего периода, выпадающие в виде снега с ноября по март, тают в конце марта–апреля.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор проб проводился в два этапа – в конце ноября 2008 г. (зимняя межень) и в апреле 2009 г. (весеннее половодье). На месте определялись pH и анионный состав потенциометрическим, колориметрическим нефелометрическим и объемными методами. Для определения катионов часть пробы консервировали концентрированной азотной кислотой до pH 1–2.

Пробы растворов анализировались в аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ICP MS высокого разрешения ELEMENT FINNIGAN MAT и атомно-эмиссионным спектрометром с индуктивно-связанной плазмой ИСП-АЭ (IRIS Advantage). Твердые пробы анализировались методом рентгено-флуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения с регистрацией на Si(Li)-детекторе на станции элементного анализа ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН.

Термодинамические расчеты в гетерофазной 20-компонентной системе H–O–C–Cl–N–S–Al–Si–Na–Ca–Mg–Mn–Fe–U–Co–Ni–Mo–Cu–Ba–Sr проводились при 25°C и общем давлении 1 атм по алгоритму GIBBS с использованием встроенного банка термодинамической информации UNITHERM пакета программ HCh [11]. Исходный банк данных был дополнен согласованными значениями свободных энергий образования минералов урана и его комплексов в растворе [13, 16, 18]. Расчеты равновесий проводились в условиях систем вода–порода–газ, открытых по CO_2 и O_2 (вполне подвижные компоненты).

СОСТАВ ВОД ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

Результаты осеннего (2008 г.) и весеннего (2009 г.) полевого опробования отражают сезонную динамику: минерализация всех типов вод весной несколько ниже, чем осенью. Геохимическая специфика вод, охарактеризованная общими содержаниями анионов, катионов и pH, может быть сведена к следующему (табл. 1, 2).

Грунтовые воды в районе исследований – гидрокарбонатно-кальций-магниевые и имеют pH 7.45–7.8. Воды обогащены растворенной CO_2 , содержания гидрокарбонат-иона HCO_3^- варьируют от 305 до 342, а Ca – от 52 до 122 мг/л. Катионы в порядке убывания концентраций выстраиваются в следующий ряд $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na}$, что вполне типично для природных грунтовых вод. Кроме того, при выщелачивании вмещающих пород в раствор переходят Fe (0.02–0.73 мг/л), Mn (0.15–0.06 мг/л) и другие тяжелые металлы ($\text{Sr} > \text{Ba} > \text{Cu} > \text{Zn}$), характеризующие геохимический фон региона.

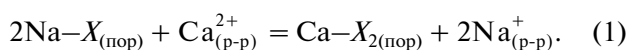
В пульпе (осветленной) с pH 8.98 основной анион, кроме NO_3^- (до 2 г/л), – SO_4^{2-} (1.2 г/л), а катион – Ca (18 г/л), суммарное количество карбонат-ионов значительно ниже, чем в природных водах, резко преобладает CO_3^{2-} . Максимальные концентрации урана составляют 477 мкг/л.

Воды непосредственно под шламонакопителем (скв. 4) (рис. 1), имеющие нейтральный pH (6.9), – фактически результат смешения природных грунтовых вод и попадающих в глубокие горизонты техногенных растворов. Свидетельством интенсивного дренажа и накопления солей могут быть аналогичные пульпе содержания NO_3^- , высокие концентрации SO_4^{2-} и Cl^- . Нужно отметить, что последнее весеннее опробование показало снижение содержания NO_3^- в два раза – с 3.4 до 1.7 г/л, SO_4^{2-} с 130 до 54 мг/л, но возрастание концентрации Cl^- . Это единственный случай, когда содержание Cl^- превысило ПДК ($380 > 350$ мг/л соответственно). Под дей-

Таблица 1. Химический состав вод основных звеньев техногенно-природной системы района шламонакопителя ЭХЗ осенью (здесь и в табл. 2 УЭП – удельная электропроводность; н.о. – компонент не определялся)

Компонент, мг/л	Фоновые грунтовые воды	Осветленная пульпа	Грунтовые воды, скв. 4	Верховодка над болотом, скв. 2	Болотные воды, скважины 1а–1в	Сыргил	Кан после Сыргила
pH	7.80	8.98	6.90	7.38	7.27	7.54	7.51
НСО ₃ ⁻	305.0	77.6	180.0	283.0	269.8	187.6	170.8
СО ₃ ⁻²	36.1	198.0	30.8	н.о.	н.о.	52.4	38.3
Сl ⁻	14.2	195.8	127.8	49.5	49.4	49.0	15.8
SO ₄ ⁻²	15	1200	130	78	97	33	20
NO ₃ ⁻	1.0	2000	3400	204	202	14.5	5.3
УЭП, мСм/см ²	0.5	34.2	20.9	9.8	7.9	0.5	0.2
Минерализация, г/л	0.35	65.40	39.71	15.93	12.15	0.40	0.18
Na	10.5	70.5	173.3	65.0	46.3	53.1	7.9
Mg	14.4	68.7	224.6	461.3	348.7	6.6	5.0
Ca	121.8	18000	8150	3280	1814	48.2	38.7
Al	0.082	<0.005	0.007	0.083	<0.005	0.050	0.127
Cr	0.009	0.011	<0.001	<0.001	<0.001	0.010	<0.001
Mn	0.06	<0.001	1.15	5.12	2.59	0.03	0.01
Fe	0.73	32.9	14.9	6.1	4.4	0.12	0.69
Co	0.001	0.009	0.007	0.004	0.005	<0.001	0.001
Ni	0.008	0.003	<0.001	<0.001	<0.001	0.040	0.013
Cu	0.095	0.107	<0.001	<0.001	<0.001	0.028	0.289
Zn	0.07	0.04	<0.001	0.01	0.26	0.03	0.30
Sr	0.64	13.40	13.77	11.07	8.18	0.48	0.36
Zr	0.001	0.003	0.006	0.002	0.001	0.001	0.001
Mo	0.009	0.077	0.017	0.003	0.004	0.002	<0.001
Cd	0.0014	0.0016	<0.0001	0.0031	0.0003	0.0003	0.0005
Sn	0.0010	0.0014	<0.0001	<0.0001	0.0008	0.0004	0.0006
Ba	0.08	0.96	0.37	1.09	0.65	0.04	0.05
Th	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0002	0.0001
U	0.0032	0.477	0.0012	0.0034	0.0107	0.0005	0.0007

ствием этих агрессивных сточных вод происходит метаморфизация вмещающих пород с выносом в раствор (повышаются по сравнению с пульпой) Na, Mg, Mn, Sr, остаются высокими содержания Fe. Примечательно, что концентрации катионов тоже изменяются по-разному. Например, осенью концентрации Ca и Na составляли 8150 и 173 мг/л, а весной – 2485 и 454 мг/л соответственно. Достижение в природных грунтовых водах определенных высоких концентраций Ca²⁺ инициирует процесс ионного обмена в мелкодисперсных породах (X – ионообменная позиция)



На ионообменную природу этого процесса как раз и указывает обратное отношение между Ca и Na в грунтовых водах около шламонакопителя. Повышение концентраций Na в растворе влечет за собой целую цепь изменений в поведении индикаторных микроэлементов. В частности, известно, что Ca – компонент подземных вод, который лимитирует распределение в них концентраций Sr²⁺, F⁻, BO₃³⁻, AsO₄³⁻, а натровые их соединения имеют хорошую растворимость [6]. Действительно, в воде с уменьшением отношения Ca/Na отмечены концентрации Sr 8.4–13.8 мг/л, а в скважине с максимальным значением Na (454 мг/л) зафиксированы содержа-

Таблица 2. Химический состав вод основных звеньев техногенно-природной системы района шламонакопителя ЭХЗ весной

Компонент, мг/л	Фоновые грун- товые воды	Осветленная пульпа	Грунтовые воды, скв. 4	Склон к Сыргилу, скв. 3	Склон к Кану, скв. 5	Сыргил	Кан после Сыргила
pH	7.45	8.98	6.85	6.20	6.98	7.10	7.08
НСО ₃ ⁻	341.6	77.6	235.3	109.8	268.4	158.6	122.0
СО ₃ ⁻²	н.о.	198.0	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Сl ⁻	7.6	195.8	380.0	56.7	63.9	14.9	7.1
SO ₄ ⁻²	1	1200	54	8	12	10	1
NO ₃ ⁻	0.1	2000	1687	1400	800	3.0	0.4
УЭП, мСм/см ²	354.9	34.2	13.2	10.4	4.4	0.3	0.1
Минерализация, г/л	0.25	65.40	23.13	10.35	6.36	0.22	0.09
Na	8.0	70.5	453.8	75.3	159.0	17.8	2.8
Mg	20.9	68.7	209	306	148	9.0	4.3
Ca	52.4	18000	2485	1580	780	32.1	17.8
Al	<0.05	<0.005	0.126	<0.05	0.119	0.054	0.446
Cr	<0.001	0.011	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Mn	0.15	<0.001	2.52	1.18	1.16	0.01	0.01
Fe	0.02	32.9	1.3	5.0	<0.003	0.08	0.44
Co	<0.001	0.009	0.019	0.012	<0.001	<0.001	<0.001
Ni	<0.001	0.003	0.051	0.054	<0.001	<0.001	<0.001
Cu	0.011	0.107	0.018	<0.001	0.014	0.017	0.008
Zn	0.01	0.04	0.02	0.02	0.03	0.03	0.004
Sr	0.28	13.40	8.43	9.03	4.18	0.23	0.16
Zr	<0.001	0.003	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Mo	<0.001	0.077	0.062	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cd	<0.0001	0.0016	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Sn	<0.0001	0.0014	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Ba	0.04	0.96	0.94	0.81	0.70	0.03	0.03
U	0.0007	0.477	0.0236	0.0294	0.0082	0.0009	0.0005
B	0.010	н.о.	0.666	0.042	0.094	0.010	0.021
K	1.290	н.о.	9.611	5.740	4.920	4.200	1.800
Li	0.014	н.о.	0.105	0.092	0.024	0.003	0.002
Si	1.350	н.о.	5.470	3.780	7.930	3.760	4.510

ния В, превышающие ПДК ($0.7 > 0.5$ мг/л). Нужно отметить, что свидетельство возможного понижения окислительно-восстановительного потенциала в грунтовой воде под шламонакопителем — обнаруженные Mn (выше, чем в пульпе), Fe, P (весной до 0.64 мг/л). В отличие от U (и Sr, которого в пульпе до 11 мкг/л), их миграционной способности способствуют восстановительные условия. При этом фосфор — чрезвычайно токсичный элемент, его ПДК в воде составляет 0.0001 мг/л. Максимальные из отмеченных концентраций U составляют 23 мкг/л, а при осеннем бурении — 1.2 мкг/л.

Весной 2009 г. была пробурена новая скважина (скв. 3) посередине склона к Сыргилу (рис. 1). Отмечено лишь незначительное уменьшение концентраций нитрат-иона в воде, в то время как содержания хлорид- и сульфат-ионов падают в 7 раз по сравнению с водой под шламонакопителем, которая находится выше по рельефу. Интересно, что Mg проявляет особое поведение, отличное от Ca и Na. В пульпе его количество было минимальным (69 мг/л), далее оно увеличивается (225 мг/л) в грунтовых водах, испытывающих влияние хвостохранилища, и вдоль стока (306 мг/л), оставаясь вы-

соким в верховодке и болотной воде (461–349 мг/л). Эти воды пересыщены по отношению к доломиту. Однако известно, что доломит из большей части пересыщенных подземных вод не образуется [7], поскольку это чрезвычайно медленный процесс (скорость кристаллизации и растворения кальцита в 100 раз выше, чем доломита). Это может быть причиной накопления Mg в растворе, хотя могут быть и другие варианты. Авторы [17] наблюдали подобный диссонанс в поведении Ca и Mg в экспериментах по титрованию загрязненных ураном грунтовых вод растворами NaOH и Na₂CO₃, одной фазы (доломита) в этом случае недостаточно для объяснения перехода того и другого в твердую фазу. У в экспериментальных растворах оставалось несколько мкг/л.

Воды в скважине над болотом (верховодка) и болоте, несомненно, испытывают влияние притока техногенных вод, что доказывается высокими содержаниями нитрат-ионов (до 200) и повышенными сульфат-ионов (78–97 мг/л). Учитывая, что ПДК по NO₃⁻ составляет 45 мг/л, то они превышены в воде болота и верховодке. Если в верховодке средние концентрации U соответствуют таковым в грунтовых водах, то в болоте они опять повышаются до 11 мкг/л. Это подтверждает то, что сбросные воды не только фильтруются через вмещающие породы, но часть их изливается, слабо разбавляясь, в болото. Обращают на себя внимание довольно высокие концентрации Fe и Mn в болотных водах и верховодке, что также ухудшает их качество. Согласно российским нормативам ПДК Fe³⁺ = 0.3 мг/л и Mn²⁺ = 0.1 мг/л, а в рассматриваемых объектах они могут достигать 4.4–6.1 мг/л и 2.6–5.1 соответственно.

Весенние анализы вод ручья Сыргил показали положительную тенденцию уменьшения концентраций основных анионов и катионов по сравнению с предыдущими осенними данными (по всей видимости – сезонный эффект). Это касается и нормируемых микроэлементов. В целом, воды Сыргила – нейтральные, гидрокарбонатно-кальций-натровые с минерализацией 0.2–0.4 г/л. Воды р. Кан после впадения Сыргила менее минерализованы (0.9–0.18 г/л), они могут быть отнесены к гидрокарбонатно-кальциевому типу. Если отношение Ca/Na в воде Сыргила составляет 0.9–1.8, то в воде Кана 5–6.5. Концентрации всех анионов и катионов ниже ПДК.

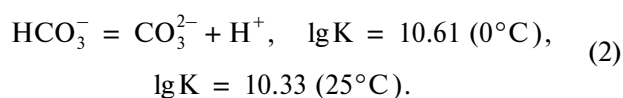
Измеренные в процессе наблюдения содержания урана во всех типах вод (кроме пульпы) <ПДК. В частности, ПДК химической безопасности урана в воде составляют 0.05–0.1 мг/л (50 мкг/л).

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

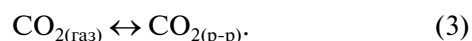
Как было указано выше, при термодинамической оценке равновесий в разных типах вод района

хвостохранилища электрохимического завода были использованы измеренные значения pH и концентраций всех элементов, мг/л, по данным натурного опробования (в ряде случаев исправленные для соблюдения баланса анионов и катионов в системе).

Свидетельство неравновесного состояния растворов пульпы (табл. 1) – не только отсутствие материального баланса катионы–анионы (18 мг/л Ca и 3.67 мг/л анионов), пересыщенность по кальциту и гидроксидам железа, но и несоблюдение термодинамической константы реакции (2). Исходя из нее, равенство химических форм растворенной углекислоты должно достигаться только при pH 10.33 (25°C), а в пробах уже при pH 8.98 карбонат-ион резко преобладает над бикарбонатом (198 и 77.6 мг/л соответственно)



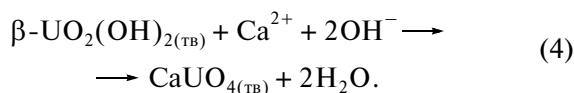
Сдвиг равновесия (2) вправо обусловлен потреблением протонов при реакции Ca(OH)₂ с кислыми растворами. Последующее осаждение кальцита приводило к дефициту суммарной CO_{2(p-p)} в технологических растворах по отношению к равновесию с атмосферным CO_{2(газ)}, поскольку реакция (3) имеет свою кинетическую константу



Прогнозом состояния системы “пульпа в шламонакопителе” со временем (в гипотетическом случае прекращения поступления новых порций азотнокислых растворов) может стать расчет физико-химического равновесия. Оказалось, что в открытой по CO_{2(газ)} системе (парциальное давление углекислого газа атмосферы 10^{-3.5} атм) расчетный pH будет равен 7.62, при этом из каждого литра раствора должно осаждаться 0.422 моля (42.2 грамма) кальцита. Среди других твердых фаз в значимых количествах (>0%) присутствуют гидроксиды трехвалентного железа (62.4 мг), кварц, барит и уранат кальция CaUO_{4(тв)}. Это означает, что по мере приближения системы к равновесию концентрации U будут уменьшаться с 477 до 5.3 мкг/л. Это удовлетворительный результат, учитывая геохимический фон района, где грунтовые воды содержат ~3 мкг/л U. При этом же условии равновесия в составе твердых фаз могут появляться в микроколичествах тенорит (CuO), пиролюзит (MnO₂), повелит (CaMoO₄), каолинит. Подобная модель отражает внутренний резерв системы, т.е. способность к самоочистке.

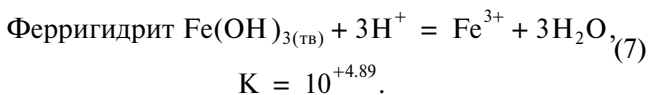
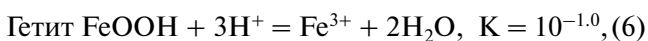
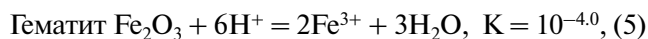
Если же рассчитать процесс ступенчатого титрования азотнокислого раствора добавками гашеной извести, то окажется, что первой при pH 5 появляется фаза β-UO₂(OH)_{2(тв)}, в равновесии с которой U немногим меньше 10 мг/л. Далее при pH 6.7 в ассоциации с ней находится CaUO_{4(тв)}, а при pH 8.95 устойчивы CaCO₃ + CaUO_{4(тв)}. Интересно, что с фа-

зами $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_{2(\text{тв})} + \text{CaUO}_{4(\text{тв})}$ в растворе U столько (431 мкг/л), сколько и в осветленной пульпе (в среднем 477 мкг/л). Возможно, именно оксигидрат U(VI) неопределенной степени кристалличности обеспечивает устойчивое квазиравновесное (стационарное) состояние пересыщения, которое в щелочных растворах, богатых кальцием, должно привести к равновесию



В растворе пульпы U находится в виде комплексов $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ и $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$. В то же время, расчеты показали незначительную долю нитратных комплексов U в балансе его растворенных форм в щелочных растворах, т.е. сделанное ранее предположение о том, что U может мигрировать из хвостохранилища в виде UO_2NO_3^+ , не подтверждается. Чтобы еще раз обратить внимание на то, что нитратные комплексы шестивалентного урана слабые, приведем константы устойчивости (образования) разных комплексов U(IV) и U(VI) по данным [15, 18] (табл. 3).

Ранее уже отмечалась пересыщенность растворов по отношению к гидроксидам Fe(III), несмотря на то, что в базе термодинамических данных был оставлен только ферригидрит, характеризующийся наименьшей устойчивостью



Этот выбор связан с тем, что доказанно именно его образование в подобных техногенных системах (естественно, при отсутствии высоких содержаний других анионов типа сульфатов или арсенатов). Однако даже по отношению к $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{тв})}$ растворы с высоким окислительным потенциалом, содержащие ~33 мг/л Fe(III) при pH 8.98, — пересыщенные. Известно, что резко неравновесные концентрации элементов, обусловленные “всплеском” в локальной окислительной зоне, ведут далее к появлению коллоидов [1]. Следовательно, в рассматриваемом случае миграция как U, так и Fe в грунтовые, болотные и речные воды вероятно в виде коллоидов (или псевдоколлоидов урана на частицах железа и глинистых минералах).

При обсуждении поведения элементов в грунтовых водах скв. 4 вниз по склону от шламонакопителья, отметим, во-первых, снижение pH до 6.9–6.2, во-вторых, — сохраняющиеся высокие концентрации анионов и катионов. Нитрат-ион (>1600 мкг/л) остается консервативным элементом, т.е. присут-

Таблица 3. Константы образования комплексов U(IV) и U(VI) при 25°C (прочерк — отсутствие данных)

$\lg K_1^0$	OH^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}	Cl^-
U(IV)	13.46	—	5.0	1.5	—	1.27
U(VI)	8.8	9.67	3.15	0.3	13.23	0.17

ствует только в водной фазе, а сульфат-ион может осаждаться в виде барита BaSO_4 . Измеренные концентрации бикарбонат-иона при указанных pH обеспечиваются повышением парциального давления углекислого газа до $10^{-2.5}$ атм. В целом, система равновесна с такими минералами как ферригидрит, кварц, каолинит (присутствуют в составе твердых фаз в количестве сотых долей процента). Это — еще одно доказательство того, что во всех ландшафтных зонах подземные воды недосыщены относительно первичных алюмосиликатов [12]. Высокие концентрации Mn в грунтовых водах (первые мг/л) в модельных расчетах появляются только при снижении окислительно-восстановительного потенциала. Понижение Eh всего на 200 мВ (до 516 мВ, что вполне обычно для грунтовых вод при pH ~ 7) привело к появлению родохрозита (MnCO_3) вместо пиролюзита (MnO_2). В этом случае в равновесии с родохрозитом может присутствовать 1.77 мг/л Mn, что более соответствует измеренным величинам. Пересыщение растворов по отношению к карбонатам Ca, Mg, Mn и появление соответствующих фаз, вероятно, нужно интерпретировать как осаждение твердых растворов $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{CO}_3$ [17]. В грунтовых водах скв. 4 концентрации U падают до 1–23 мкг/л, ведущие комплексы — $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ и $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$. Его твердые фазы не зафиксированы даже в численных экспериментах с пятикратным избытком в растворе по отношению к измеренным. Следовательно, поведение урана определяют процессы разбавления растворов и сорбции.

Если придерживаться методики категоризации природных вод в зависимости от минерализации [8], то опробованные болотные воды по этому параметру должны быть отнесены к соленым, с минерализацией более 10 г/л. При расчете материального баланса также становится явным преобладание в воде болота и верховодке катионной части над анионной. Действительно, по результатам опробования содержание нитрат- и сульфат-ионов падает приблизительно в десять раз от хвостохранилища, а Ca, Fe — только в 3 раза, при этом Al, Mg, Mn — даже растет. Конечно, суммарные концентрации NO_3^- до 200 мг/л могут быть объяснены рядом причин (окисление аммонийных ионов болотных вод, сброс хозяйственно-бытовых сточных вод, приток

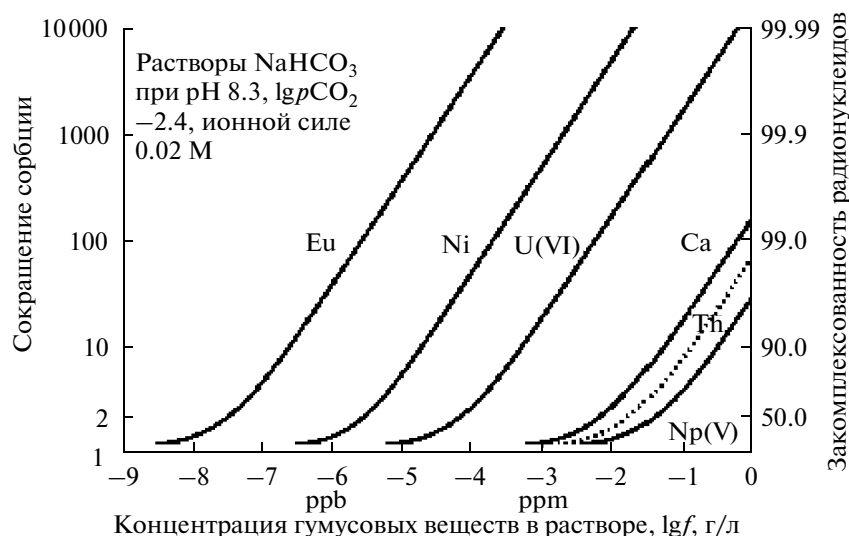
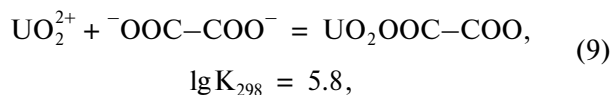
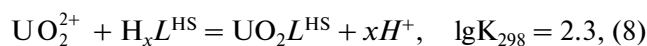


Рис. 2. Доля U(VI), связанного с гумусовым веществом в бикарбонатно-натриевых водах (NaHCO_3) при указанных параметрах. На левой шкале — порядок сокращения сорбции катионов минеральными фазами, на правой — степень их закомплексованности с растворенным гумусовым веществом.

вод ЭХЗ). Однако повышенные содержания сульфатов (80–100 мг/л), железа (4–6 г/л) и других тяжелых металлов (U, Sr, Zn, Pb, Ba, Mn) отражают влияние дренирующих техногенных растворов и метаморфизованных грунтовых вод. Растворы с pH 7.3–7.4 пересыщены по отношению к карбонатам Ca и Mg, находятся в равновесии с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, каолинитом, кварцем, пиролюзитом MnO_2 , а вода верховодки даже с BaSO_4 и SrCO_3 . Здесь нужно оговориться, что в модели не учитывалось возможное присутствие органического углерода и в том числе органических, т.е. гумусовых (фульво- и гуминовых) кислот, что в системе “болото” может дать существенно иные результаты насыщенности вод по отношению к твердым фазам. Расширение геохимических диапазонов миграции металлов может происходить именно вследствие образования устойчивых комплексов с органическими кислотами, что предотвращает их гидролиз с образованием твердой фазы. Даже для кальция известны достаточно устойчивые комплексные соединения с органическими веществами, содержащимися в воде. В маломинерализованных окрашенных водах до 100% ионов Ca могут быть связаны с гумусовыми кислотами. Все органические вещества находятся в воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состояниях, образующих некоторую неравновесную динамическую систему, в которой под воздействием физических, химических и биологических факторов непрерывно осуществляются переходы из одного состояния в другое. Минимальная концентрация углерода растворенных органических веществ в незагрязненных природных водах составляет около 1 мг/л, максимальная не превышает 20 мг/л, однако в болотных водах может достигать нескольких сотен мг/л [9]. Для примера приведем некоторые кон-

станты образования комплексов уранил-иона с гумусовыми кислотами [19] и оксалатом [20] в сравнении с константой устойчивости второго карбонатного комплекса, главенствующего в обсуждаемых выше типах вод



где HS — это Humic Substances, L — лиганд, x — стехиометрический коэффициент. Органические кислоты относятся к числу наиболее распространенных компонентов природных вод различного происхождения и нередко составляют значительную часть всего органического вещества в этих водах, поэтому концентрация закомплексованного катиона может быть значительной. На рис. 2 показана доля разных групп элементов, связанных с гумусовым веществом в зависимости от его концентрации в растворе при pH = 8.3 и $P_{\text{CO}_2(\text{газ})} = 10^{-2.4}$ атм по данным [19]. Видно, что даже при высоких концентрациях бикарбонат-иона, но в случае присутствия 1 мг/л (на оси x это $\lg 10^{-3}$ г/л или ppm) гумусовых кислот в растворе, для U(VI) она может достигать 90% (правая шкала). Нужно напомнить, что ГФК способствуют снижению токсичности большинства тяжелых металлов по сравнению с аквакомплексами катионами.

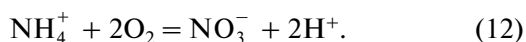
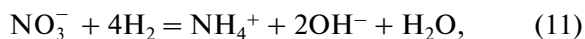
Природная вода русла Сыргила в месте опробования имеет более кислый pH, чем теоретически равновесный с кальцитом (pH 8.3). Вероятно ни-

зинные торфяники способствуют накоплению растворенной CO_2 . Из твердых фаз появляются только кварц, каолинит и пиролюзит, в воде р. Кан — еще $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Отметим, что вода руч. Сыргил является пресной, а р. Кан — ультрапресной.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное детальное опробование и термодинамические расчеты позволили выявить особенности поведения в дренажных водах шламонакопителя ЭХЗ не только U, но и целого ряда сопутствующих анионов, петрогенных и редких элементов (тяжелых металлов). Для всех веществ характерен как антропогенный путь поступления в окружающую среду, так и естественная циркуляция в водах района исследования.

Химический состав первых от шламонакопителя скважин водоносных горизонтов характеризуется повышенным содержанием нитратов, сульфатов и нейтральным рН (6–7). Концентрации нитрат-ионов в грунтовой воде вниз по склону в направлении болота следующие, мг/л: 2000 (пульпа) → → 1687/3400 (весенние и осенние данные скв. 4) → → 1400 (скв. 3, середина склона к Сыргилу) и 800 (скв. 5 в сторону пологого склона к реке Кан). Имеются сведения [6] о скорости вертикального движения нитратов в водоносных известняках и песчаниках, которые составляют ~1 м/год. Вмещающие породы в рассматриваемом случае — супеси и суглинки, здесь скорость миграции также достаточно велика, поскольку в низинной болотной воде обнаружено до 200 мг/л нитратов (ПДК составляют 45 мг/л) Отметим, что по данным экологической службы ЭХЗ в воде скважин обнаружено присутствие иона аммония (первые сотни мг/л), что подтверждает прохождение реакции (11). В болотных водах равновесие смещено в ту и другую сторону в зависимости от обстановки (12)



Поверхностный сток и окисление аммонийного азота в болотах приводят к превышению ПДК NO_3^- в районе хвостохранилища. Повышенное содержание нитратов в поверхностных водоемах ведет к их зарастанию, поскольку азот, как биогенный элемент, способствует росту водорослей и бактерий (процесс эвтрофикации).

По результатам опробования вод целый ряд катионов двухвалентных металлов (Co, Ni, Zn, Pb, Cd) находятся в них ниже ПДК. По результатам моделирования они проявляют консервативное поведение, т.е. не образуют собственных твердых фаз при столь минимальных концентрациях. Следует обратить внимание на относительно высокие концен-

трации Sr от растворов пульпы (13.4 мг/л) до болота (8.1 мг/л), незначительно превышающих ПДК для его стабильных изотопов в воде (8 мг/л). Оставаясь подвижным, Sr может служить индикатором просачивания техногенных вод вниз по склону до болота.

U — поливалентный элемент, но в рассматриваемых условиях в растворах устойчивы его комплексы, в которых он сохраняет валентность, равную шести. Результаты моделирования компонентного состава вод показали, что U находится преимущественно в виде карбонатных комплексов. Присутствие нитрат-, сульфат- и хлорид-ионов не оказывает влияния на его подвижность в окружающей среде хвостохранилища, поскольку все воды характеризуются нейтральной слабощелочной средой [15].

Шестивалентный уран, с одной стороны, — подвижная его форма, т.е. он образует прочные комплексы в растворах, а собственные минеральные фазы U(VI) имеют высокую растворимость (например, скупит $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); с другой стороны, он хорошо сорбируется гидроксидами Fe и Mn, минеральными/коллоидными частицами глин и карбонатов. Расчеты пересыщенности растворов по отношению к минеральным фазам позволяют предполагать состав основных инкорпорирующих уран-наночастиц в грунтовых водах шламоотстойника.

Опробованные воды, кроме вод ручья и реки, пересыщены по отношению к CaCO_3 , в ряде случаев зафиксированы карбонаты других металлов. Кальцию присуща особенность образовывать в поверхностных водах довольно устойчивые пересыщенные растворы (с учетом резко неравновесных концентраций элементов в локальных зонах около карт шламонакопителя, где идет химическая нейтрализация, это вполне естественно). Присутствие таких катионов как Mg, Mn, Sr оказывает огромное влияние на растворимость твердых растворов на основе кальцита [4]. Поэтому “истинный” состав минеральной фазы может быть установлен только при учете в базах данных твердых растворов $\text{Ca}_x\text{Me}_{1-x}\text{CO}_3$.

Расчеты показывают постоянное пересыщение растворов по отношению к гидроксидам трехвалентного железа. Возможно, это обусловлено нахождением его в виде коллоидов, которые не отделялись при фильтровании. На основании этого допускаем, что миграция Fe(III) в грунтовые, болотные и речные воды идет в виде коллоидных частиц, иначе в растворах с высоким окислительным и кислотным потенциалом Eh—рН невозможно удерживать его десятки миллиграммов на 1 л. Коллоидные системы характеризуются гетерогенностью, большим значением удельной поверхности дисперсной фазы и особыми сорбционными свойствами. С течением времени и/или при миграции в пористых структурах вмещающих пород минералы Fe(III) будут задерживаться, способствуя переходу токсичных элементов в твердую фазу за счет сорбции

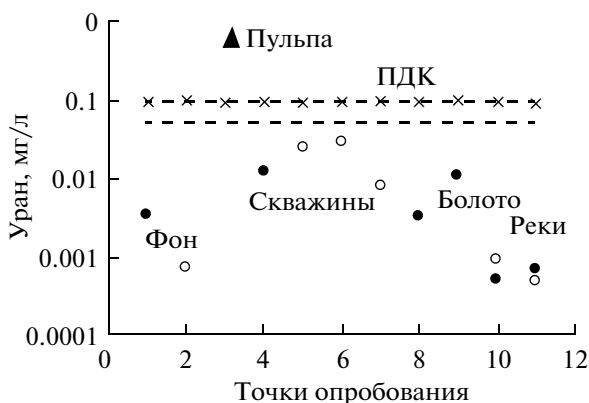
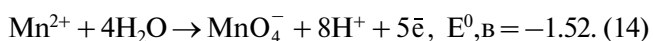
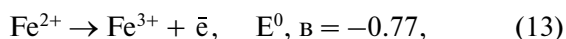


Рис. 3. Концентрации урана в осветленной пульпе, грунтовых (скважины разные) и поверхностных водах в сравнении с нижним и верхним пределом Российских ПДК. Результаты осеннего опробования — черные, весеннего — светлые кружки.

и/или соосаждения. В частности, вследствие высокой плотности заряда U склонен к реакциям гидратации, а гидратированному иону уранила присуще свойство существовать в форме коллоидов или псевдоколлоидов. Согласно имеющимся данным коллоидные и псевдоколлоидные соединения U могут осаждаться/мигрировать на гидроксидах железа, глинистых частицах, органических взвешках [2, 3, 14].

На то, что Mn выщелачивается нитратными техногенными растворами из вмещающих пород, указывает его отсутствие в пульпе (<1 мкг/л) и обычные содержания в фоновых грунтовых водах — 0.15 мг/л. Предельно допустимые концентрации Mn низки, а на пути миграции зафиксированы следующие содержания, мг/л: до 1–2 (скважины) — до 5 (верховодка и болото) — до 0.03 (реки). Присутствие его в грунтовых водах на уровне нескольких миллиграммов на 1 л обусловлено снижением окислительно-восстановительного потенциала в болотных водах. Известно, что Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ — типоморфные элементы подземных вод с низкими значениями Eh, т.е. миграции Mn, как и Fe, способствует снижение редокс-потенциала. Однако для Mn этот процесс происходит уже при значительно меньшем сдвиге в отрицательную сторону. Причина этому — положение того и другого металла в ряду стандартных потенциалов по водородной шкале



В поверхностных водах при моделировании их фазового состава появляется пиролюзит. Образование пиролюзита позволяет говорить об увеличении емкости геохимического барьера, так как сорбция радионуклидов на пиролюзите еще значительно выше, чем на гематите, и носит линейный характер [10].

Таким образом, судя по модельному составу твердых фаз, сорбентами U и тяжелых металлов могут быть кальцит, $Fe(OH)_3(тв)$ /гетит, пиролюзит/родохрозит, каолинит или селикагели (в модели кварц). С другой стороны, нужно сказать, что в модельных расчетах не учитывалось присутствие органических соединений. Их учет, несомненно, скорректирует индексы насыщения в меньшую сторону, таким образом приблизив систему вода/порода к теоретическому равновесию. Если для тяжелых металлов в природных средах характерны соотношения металл/ГФК (сумма гумусовых- и фульвокислот) <1 ммоль/г, то при таких соотношениях металлы с гумусовыми кислотами образуют растворимые комплексы. Введение в базу данных констант устойчивости органических комплексов на основе фульво- и гуминовых кислот позволит уточнить модели поведения тяжелых металлов в окружающей среде.

Таким образом, измеренные содержания U во всех типах вод (кроме пульпы) ниже от ПДК, нормируемых российскими требованиями к водам хозяйственно-бытового и питьевого назначения (рис. 3). Это означает, что в рассматриваемом случае сформированная техногенно-природная система в целом эффективно справляется с очисткой технических вод. Нейтрализация азотнокислых пульп в сочетании с буферной емкостью геологических сред на пути миграции дренажных вод способна обеспечить стабильные условия, нивелируя последствия антропогенного влияния.

ВЫВОДЫ

Проведено детальное опробование различных типов вод района шламохранилища отходов предприятия, осуществлявшего химическую переработку урана. Показано, что под действием агрессивных сточных вод происходит метаморфизация вмещающих пород с выносом в раствор Na, Mg, Mn, Sr. На пути дренажа грунтовых вод, в водах верховодки и болотах обнаружены высокие концентрации сульфатов и нитратов, причем последние превышают ПДК.

По результатам термодинамического моделирования тяжелые металлы и U проявляют консервативное поведение, т.е. не образуют собственных твердых фаз, мигрируя в растворах. Главные химические формы нахождения U — карбонатные комплексы U(VI).

Поскольку исследование состава растворов свидетельствует, что содержания U во всех типах вод ниже ПДК, то в рассматриваемом случае сформированная техногенно-природная система эффективно справляется с загрязнением стоками предприятия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаськова О.Л. Геохимические особенности и физико-химические параметры гипергенных процессов в зонах техногенеза. Дис. ... докт. геол.-минер. наук. Новосибирск: Ин-т геологии и минералогии СО РАН, 2005. 267 с.
2. Гаськова О.Л. Полуэмпирическая модель описания сорбционных равновесий на поверхности глинистых минералов // Геохимия. 2009. № 6. С. 647–659.
3. Искра А.А., Бахуров В.Г. Естественные радионуклиды в биосфере. М.: Энергоиздат, 1981. 124 с.
4. Карбонаты: минералогия и геохимия / Под ред. Ридера Р.Дж. М.: Мир, 1987. 494 с.
5. Ковалев В.П., Мельгунов С.В., Пузанков Ю.М., Раевский В.П. Предотвращение неуправляемого распространения радионуклидов в окружающую среду. Новосибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1996. Вып. 833. 164 с.
6. Крайнов С.Р., Закутин В.П. Геохимико-экологическое состояние подземных вод России (причины и тенденции изменения химического состава подземных вод) // Геохимия. 1994. № 3. С. 312–329.
7. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / Под ред. Крайнова С.Р., Шварова Ю.В., Гричука Д.В. и др. М.: Недра, 1988. 254 с.
8. Основы гидрогеологии / Под ред. Шварцева С.Л. Новосибирск: Наука, 1982. Т. 2. 286 с.
9. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. Семенова А.Д. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 541 с.
10. Ткачев В.В. Поведение и формы нахождения плутония в грунтовых водах. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ГЕОХИ РАН, 2008. 20 с.
11. Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 646–652.
12. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 367 с.
13. 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.
14. Bradbury M.H., Baeyens B. Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. № 4. P. 875–892.
15. Choppin G.R. Actinide speciation in aquatic system // Marine Geochem. 2006. V. 99. Is. 1–4. P. 83–92.
16. Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M. Chemical Thermodynamics of Uranium. Amsterdam: Elsevier, 1992. V. 1. 715 p.
17. Gu B., Brooks S.C., Roh Y., Jardine P.M. Geochemical reactions and dynamics during titration of a contaminated groundwater with high uranium, aluminum, and calcium // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. № 15. P. 2749–2761.
18. Hummel W., Berner U., Curti E. et al. 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.
19. Hummel W., Glaus M.A., Van Loon L.R. Trace metal-humate interactions. II. The “conservative roof” model and its application // Applied Geochem. 2000. V. 15. Is. 7. P. 975–1001.
20. Kirishima A., Onishi Y., Sato N., Tochiyama O. Thermodynamic study on the U(VI) complexation with dicarboxylates by calorimetry // Radiochim. Acta. 2008. V. 96. Is. 9–11. P. 581–589.