

На правах рукописи

БОБОЕВ БЕГМУРОТ ДУСТОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИГРАЦИИ
УРАНА В СИСТЕМЕ «ДРЕНАЖНЫЕ ВОДЫ-ПОЧВА» НА
ПРИМЕРЕ ХВОСТОХРАНИЛИЩ № 1-2 г. ТАБОШАР
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Душанбе-2010

Работа выполнена в Агентстве по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан.

Научные руководители: доктор технических наук, профессор
Назаров Холмурод Марипович

кандидат физ.-мат. наук, доцент
Муртазаев Хатам

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Зинченко Зинаида Алексеевна

кандидат химических наук
Икромов Мухаммади

Ведущая организация: Таджикский государственный педагогический университет им. К.Джураева, кафедра общей и неорганической химии

Защита состоится 25 ноября 2010 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, Таджикистан, г.Душанбе, ул.Айни, 299/2.

E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан 20 октября 2010 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Гасимова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Законодательные и исполнительные органы местного и регионального уровней регулярно сталкиваются с необходимостью определения статуса территорий, населения и окружающей природной среды, которые оказываются в экологически неблагоприятных условиях, а также с необходимостью определения границ, режима использования, мер социальной защиты и экологической реабилитации или, напротив, отчуждения таких территорий.

Центральная проблема экологии в области взаимодействия человека с окружающей природной средой заключается в познании законов естественного функционирования биологических систем и путей их преобразования под влиянием различных форм хозяйственной и социальной деятельности человека. Проблема оценки состояния окружающей среды тесно связана с геологической деятельностью человека, техногенезом. Техногенная миграция (миграция природного урана подземными водами, вынос радиоактивности на земную поверхность тальми и ливневыми водами, ветровой перенос и т.д.) приводит к загрязнению поверхности Земли и околосреднего слоя атмосферы газообразными и твердыми выбросами.

Представленные в работе критерии разработаны для оценки состояния территорий экологического неблагополучия в результате антропогенного воздействия, учитывающие ухудшение здоровья населения, степень загрязнения и деградацию природной среды, негативные изменения в структуре и функционировании водных и наземных экосистем и их отдельных компонентов.

Создавшаяся радиационная ситуация и необходимость принятия конкретных мер по охране окружающей среды и здоровья населения определили цели и задачи исследований диссертационной работы.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы являлась изучение физико-химических основ миграции урана в системе «дренажные воды-почва» на примере хвостохранилищ № 1-2 г.Табосар и оценка радиоэкологической обстановки Северного Таджикистана.

Для достижения поставленной цели исследований были определены *следующие задачи:*

- изучить физико-химические особенности радиоактивных отходов хвостохранилищ г.Табосар;

- изучить физико-химические основы миграции урана на территории хвостохранилищ №1-2 г.Табосар;
- определить выделение радона на поверхности хвостохранилищ отходов урановой промышленности;
- оценить радиоэкологическую ситуацию вокруг хвостохранилищ;
- провести радиоэкологические исследования на территориях Северного Таджикистана.

Научная новизна работы. Впервые проведены комплексные исследования радиоэкологической обстановки на территории Северного Таджикистана. Изучены пути миграции урана на территории хвостохранилищ №1-2 г.Табосар в системе «дренажные воды - почва». Определены малая подвижность соединений урана (IV) и высокая подвижность соединений урана (VI), вследствие чего реакции восстановления являются ведущими в процессах осаждения, а реакции окисления – в процессах переноса урана. Изучена кинетика процессов сорбции урана гематитом и пиролюзитом, являющихся основными инкорпорирующими уран - частицами в указанных водах. Установлено, что сорбция урана на гематите при высоких температурах и щелочных средах значительно выше, чем в кислых средах и при низких температурах.

Проведены полевые радиометрические и дозиметрические измерения, отбор проб и определены с помощью навигационных приборов их географические координаты. Показано, что при ветровой и водной эрозиях, особенно в районах Фабрики бедных руд, наблюдается вторичное загрязнение территории радиоактивными веществами. Проанализирована радиационная обстановка и составлена радиоэкологическая карта Северного Таджикистана.

Практическая значимость работы. Результаты исследований могут быть использованы для разработки рекомендаций по использованию земель в хозяйственной деятельности, а также для проведения радиоэкологических мониторинговых исследований. Результаты исследования дополняют ранее полученные теоретические и экспериментальные данные по миграции радионуклидов, что позволяет моделировать радиационную ситуацию в регионе. Результаты исследований использованы при составлении отчета МАГАТЭ по хвостохранилищам Северного Таджикистана, для оценки реабилитационных работ на хвостохранилищах.

Основные положения, выносимые на защиту:

-результаты физико-химических процессов миграции урана в системе «дренажные воды - почва» на территории хвостохранилищ г.Табошар;

-результаты практических замеров и оценка радиологической ситуации вокруг хвостохранилищ г.Табошар;

-результаты радиоэкологического обследования на территориях Северного Таджикистана.

Апробация работы: Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на республиканской научно-практической конференции «Из недр Земли до горных вершин» (Чкаловск, 2007 г.), II-ой Международной конференции «Современные проблемы геоэкологии и сохранение биоразнообразия» (Бишкек, 2007 г.), II-ой республиканской научно-практической конференции «Использование современных технологий в переработке горных минералов и металлургии» (Чкаловск, 2008 г.), научно-практической конференции «Единение нации и развитие науки и техники» (Чкаловск, 2009 г.), республиканской научно-практической конференции «Технология машиностроения, металлорежущих станков и инструментов» (Душанбе, 2009 г.), Международной научно-практической конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (Томск, 2009 г.).

Публикации: По теме диссертации опубликовано 6 статей, из них 3 в реферируемых научных журналах и 8 материалов конференций.

Структура и объём работы: Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания объектов, материалов и методов исследований, изложения результатов проведённых исследований, выводов и списка использованных источников, включающего 90 наименований. Общий объём диссертационной работы составляет 90 страниц компьютерного набора, работа иллюстрирована 13 рисунками, 26 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель работы и основные задачи исследования.

В первой главе дана краткая характеристика проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем.

Рассмотрены некоторые теоретические аспекты экологического мониторинга состояния природной среды. Обсуждены основные проблемы оценки радиационной опасности промышленных предприятий уранового производства для окружающей среды.

Описана концепция мониторинга антропогенных изменений.

Проанализировано состояние бывших урановых объектов. По результатам литературного обзора сделаны следующие заключения:

-мониторинг изменения биосферы под влиянием антропогенных воздействий связан с долгосрочным прогнозированием ситуации. Подобные прогнозы не могут основываться на экстраполяции или физическом моделировании. В их основу должна быть положена формальная экологическая теория;

-у подножья хвостохранилищ №1-2 г.Табошар были обнаружены родники с исключительно высоким содержанием сульфат-иона (9200-9600 мг/л) и карбонатных оснований (HCO_3^- – 1800 мг/л), а также растворенного урана и других радионуклидов уран-ториевого ряда. Одной из гипотез объяснения данного феномена может быть природная аномалия, связанная с наличием пирита в толще остатков рудной массы;

-пирит (FeS_2), который часто встречается в составе золотоносных, медных и прочих руд, в том числе был выявлен в составе руд Табошарского месторождения. Если этот феномен действительно имеет место, следует признать, что расположение хвостохранилищ у г.Табошара в зоне выклинивания родников является крайне неудачным.

Таким образом, имеет место естественное концентрирование урана в природной среде водно-кислотными растворами после их высыхания в 40-50 раз выше, чем остаточное содержание урана в материалах хвостов. После каждого сезона дождей часть солей, обогащенных ураном, смывается в реку, а в период сухого сезона происходит восстановление солевого покрытия поверхностей саев в зоне протекания дренажных вод. Данный феномен требует дальнейшего детального изучения.

Для достижения поставленной цели исследований были определены следующие задачи:

- изучить физико-химические особенности радиоактивных отходов хвостохранилищ г.Табошар;

- изучить физико-химические процессы миграции урана на территории хвостохранилищ №1-2 г.Табошар;

- определить выделение радона на поверхности хвостохранилищ отходов урановой промышленности;
- оценить радиоэкологическую ситуацию вокруг хвостохранилищ;
- провести радиоэкологические исследования на территориях Северного Таджикистана.

Во второй главе описано использованное оборудование, методы и результаты исследования.

Радиометрическая съёмка. На хвостохранилищах съёмка выполнялась посредством пешеходных маршрутов на каждый 10 шаг. Маршруты прокладывались с учётом рельефа местности таким образом, чтобы расстояние между ними было приблизительно 10 м, и плотность точек измерения составляла не менее 100 на 1 га площади съёмки. Измерение общего радиационного фона осуществлялось приборами: Канберра-1000, Radiogem-1000, ДКС-96, ДКС-1123. Стабильность работы дозиметров контролировалась ежедневными замерами на входящих в комплект аппаратуры источниках до начала и по окончании работ.

Радоновая съёмка. Определение радона Rn-222 и его дочерних продуктов распада основано на определении количества радона-222, накопленного в пробоотборнике или в камере Радиометра радона - РРА-01М в течение фиксированного времени за счет поступления с поверхности почвы известной площади.

Определение естественных радионуклидов. Содержание естественных радионуклидов в исследуемых пробах определялось гамма-спектральным методом с использованием анализатора импульсов «Nokiaj». В пробах определялась активность радия-226, тория-232, свинца-210 и полония-210.

Физико-химическая характеристика отходов хвостохранилищ г.Табашар

В результате деятельности двух гидromеталлургических заводов были образованы хвостохранилища общей площадью около 54 га с общим количеством отходов около 7,6 млн. тонн.

Хвостохранилище ГМЗ расположено в 3 км выше по течению ручья в 3 км от центра г.Табашар, где захоронено около 1,17 млн. тонн отходов. Отвалы пустой породы и забалансовых руд сосредоточены в окрестностях карьера. Мощности дозы гамма-излучения в окружении

отвалов были определены на уровне 0,4-0,7 мкЗв·ч⁻¹ (40-70 мкР·ч⁻¹) и достигали 3,0-4,0 мкЗв·ч⁻¹ (300-400 мкР·ч⁻¹) в местах, где сосредоточены отвалы забалансовых руд.

Кроме рудников в окрестностях г.Табашар и карьера, который в настоящее время затоплен водой с глубиной до 50 м, здесь размещены отходы фабрики бедных руд (ФБР). Хранилище ФБР представляет собой холм из перемолотого светло-желтого материала после экстракции урана, которая проводилась в бетонных чанах методом кучного выщелачивания на той же площадке. Отходы ФБР представлены щебнем на глинистом цементе (до 15%), глинистым песком (до 35%), супесью (до 50%), супесчаные разновидности приурочены к верхней части террикона отвала. Уровень гамма-фона на поверхности отвала не высокий и составляет 1,0-1,5 мкЗв/ч (100-150 мкР/ч).

В окрестностях цехов бывшего гидromеталлургического завода расположен ряд хвостохранилищ, которые были размещены в верховьях саев (ручьев) притоков реки Уткен-Суу.

Данные о радиоактивности и химическом составе отходов приведены в табл.1

Таблица 1
Химический состав и радиоактивность отходов хвостохранилища г.Табашар

Хв-це	№ пробы	Суммарная α-активн., Бк/кг, 10 ⁴	Содержание ЕРН, Бк/кг			Содержание химических элементов, %								
			²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	U	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Mn	Fe
I-II оцр.	1	4.34	5870	120	1010	0.0104	0.82	0.37	6.51	4.29	1.85	0.22	0.11	2.49
	2	27.60	27500	446	1400	0.0320	0.66	1.03	9.20	3.82	5.01	0.23	0.41	7.61
	3	20.60	26400	396	1400	0.0270	0.57	0.97	8.84	3.75	5.39	0.22	0.44	8.20
III оцр.	4	8.49	2700	360	3989	0.0213	0.60	0.96	8.85	4.17	3.85	0.26	0.44	7.57
	5	3.67	2830	89	346	0.0101	0.04	0.89	5.08	1.53	23.76	0.11	0.22	7.11
IV оцр.	6	7.00	1480	53	694	0.0047	0.12	0.88	4.71	1.99	25.5	0.22	0.20	5.26
	7	2.75	1790	60	638	0.006	0.02	0.85	4.36	1.67	24.85	0.18	0.26	6.20
ФБР	8	1.18	3140	93	698	0.0106	0.02	0.84	5.47	1.69	18.56	0.10	0.28	9.88
	9	4.66	4360	256	366	0.007	0.032	0.94	5.32	3.76	3.96	0.14	0.36	5.14
	10	3.19	1130	49	1190	0.009	0.036	0.98	4.89	3.72	4.85	0.018	0.42	4.98

Среда хвостов хвостохранилищ №3-4 кислая (pH=5-6), а хвостохранилищ №1-2 - щелочная (pH=10-12).

Из долгоживущих элементов в хвостохранилищах доля ²²⁶Ra значительна. Результаты измерения объёмной активности радона в

атмосферном воздухе, эквивалентная объёмная активность (ЭРОА) радона и торона в районах расположения хвостохранилищ и карьера, а также фоновые характеристики содержания радона в районе измерений, также плотность потока радона с поверхности хвостохранилищ (эксхалиция) приведены в табл.2.

Таблица 2
Характеристика радиационного загрязнения окружающей среды в районе г.Табосхар

№ п/п	Место измерения	Мощность эквивалентной дозы, мкЗв/ч	Объёмная активность радона, Бк/м ³	ЭРОА радона, Бк/м ³	Эксхалиция радона, Бк/с·м ²	ЭРОА торона, Бк/м ³
1	г.Табосхар, карьер	0.48-0.56	20	1.92	0.09±0.03	0.23
2	Отвалы ФБР	0.76-2.8	17	2.0	0.86±0.25	0.17
3	Горный район, 4 км от г.Табосхар	0.18-0.23	12	3.3	–	0.12
4	Хвостохранилище IV очереди	0.3-0.5	25	3.0	4.8±1.6	–
5	Хвостохранилище III очереди	0.3-0.6	35	8.78	–	–
6	Хвостохранилище I-II очереди	0.4-0.5	45	2.57	3.8±1.2	0.33

Отмечено, что в пос.старый Табосхар значения объёмных концентраций ЭРОА радона-222 не превышают 100 Бк/м³. Относительно не высокие концентрации объёмной активности радона-222 наблюдались также в атмосферном воздухе зданий г.Табосхар. Это может быть объяснимо хорошей продуваемостью долины ветром, в которой расположен поселок. Высокие значения ЭРОА радона-222 отмечаются лишь в помещениях бывшего полуразрушенного гидromеталлургического завода, что требует выполнения работ по их разборке, демонтажу и последующей реабилитации территории завода.

Миграция урана в системе «дренажные воды-почва» на территории хвостохранилища № 1-2 г.Табосхар

Из хвостохранилищ происходит в основном водная миграция изотопов, для осуществления которой необходимы соответствующие

условия. Решающую роль здесь играют формы нахождения радионуклидов в отвалах и состав растворов, фильтрующихся через хвостохранилище. Последние могут включать жидкие отходы, воду атмосферных осадков и подземные воды, если они дренируют хвостохранилище.

При этом загрязняются огороды жителей, пастбищные поля и сельхозугодья, автодороги и ближайшие деревни. Особенно неблагоприятная ситуация на непокрытом, не законсервированном хвостохранилище, называемом «Отходы бедных руд». Этот объект возвышается как усеченная пирамида над местностью и каждый природный фактор (дождь, снег, ветер, землетрясение) влияет на него и радиоактивные материалы смываются вниз по рельефу.

По результатам исследований наблюдаются превышения допустимой концентрации (ПДК) сульфат-ионов. Поставщиком данного аниона в первую очередь являются сульфатсодержащие удобрения (в случае Шурбулака) и поступление сульфат-иона в дренажные воды идет за счет химических реакций, в которых синтезируется пирит с осадочными водами.

Почвы данной территории загипсованы (наиболее вероятно реакция $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{CO}_3$ и $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$) и имеют высокий водородный показатель (рН~9). Используемые для полива воды участка Шурбулак имеют более низкий водородный показатель (рН~6,5), что создает условия для смещения химического равновесия вправо: $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, т.е. приводит к растворению гипса и обогащению поливных вод сульфат-анионом с параллельным увеличением их общей жесткости (в данном случае она равна 28,2).

Таким образом, анализ результатов гидрохимического опробования проб, находящихся на обследуемой территории, позволил установить ареал техногенного сульфатного загрязнения, формирование которого происходит под воздействием двух источников – фильтрации жидкой фазы пульпы из хвостохранилища и поливного сельскохозяйственного производства.

Обнаружение урана в опробованных пробах свидетельствует о хорошей растворимости урансодержащих соединений в воде. Диапазоны измеренных значений радионуклидов в воде, включая шахтные и дренажные воды, которые могут использоваться для различных нужд населением г.Табосхар, приведены в табл.3.

Таблица 3
Интервалы изменения активности радионуклидов в водах (Бк/м³, 10⁴),
которые в настоящее время используются для различных нужд
населением г.Табосар

№	Радионуклид	Шахтные воды		Дренажи хвостохранилищ		Воды из затопленного уранового карьера	
		min	max	min	max	min	max
1	Ra-226	0.006	0.016	0.016	0.021	0.01	0.021
2	U-234	1.6	2.5	40	66	1.8	3.6
3	U-238	0.13	2.2	25	53	1.5	2.9

Основной причиной загрязнения окружающей среды является массообмен между объектом-загрязнителем, в нашем случае это хвостохранилище, и природной средой, в которой он находится. Одним из показателей процесса миграции является ионный потенциал Картледжа, рассчитываемый по уравнению:

$\varphi_k = w/10 \cdot R_i$, где: w – валентность рассматриваемого иона химического элемента; R_i – радиус иона, нм.

Хорошо известны твердые соединения урана, в которых степень окисления урана равна +2, +3, +4, +5 и +6. Из четырех возможных восстановительных состояний для водных растворов урана характерны только два (IV) и (VI), соответствующие ионам U^{4+} и $[UO_2]^{2+}$.

Отсюда $\varphi_k = 4/10 \cdot 0,093 = 4,3$ (степень окисления урана равна +4) и $\varphi_k = 6/10 \cdot 0,079 = 7,6$ (степень окисления урана равна +6).

Когда $\varphi_k < 3$, элементы легче переходят в растворы природных вод и не образуют комплексных ионов, а если $3 > \varphi_k > 12$, то образуются труднорастворимые и сложные комплексные соединения.

Растворы урана (IV) достаточно устойчивы на воздухе в кислых растворах, особенно при низких значениях pH среды. Однако целый ряд обычных окислителей легко переводит уран (IV) в уран (VI). Самое устойчивое состояние урана в водных растворах – шестивалентное, при этом стабилизация высокого положительного заряда урана происходит вследствие образования иона уранила $[UO_2]^{2+}$.

Растворимость в воде сульфата $[(UO_2SO_4)(H_2O)_3]$ и $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ - кристаллов лимонно-жёлтого цвета, очень велика. Она составляет 61,2 мас% при 25^oC (в расчёте на безводную соль).

Количественная характеристика интенсивности водной миграции описывается уравнением миграционной способности, предложенным Перельманом А.И. В общем случае оно имеет вид:

$$P_x = \frac{f_x}{\Delta f_x} \cdot \frac{1}{\Delta t}$$

где: f_x - количество элемента X в данной природной системе; Δf_x - количество элемента X, находящееся в подвижном состоянии; P_x – относительное количество вещества, перешедшее в подвижную форму за единицу времени.

Определение P_x в большинстве случаев представляет значительные трудности из-за влияния большого числа факторов на ход процесса выщелачивания. Поэтому предложен коэффициент K_x , отражающий отношение содержания химического элемента X в минеральном остатке воды к его содержанию в горных породах, которые дренируются этими водами:

$$K_x = 100 \cdot \frac{m_x}{a \cdot n_x}$$

где: m_x - содержание элемента в водах, мг/л;

n_x – содержание элемента в породах, %;

a – минеральный остаток воды, мг/л.

Определение K_x позволяет сравнивать интенсивность миграции

$$\text{элементов: } K_x = 100 \cdot \frac{40}{0,023 \cdot 16302} = \frac{4000}{369,7} = 10,8$$

Далее изучили динамику миграции ^{238}U в различных слоях почвы в зависимости от времени года и миграционной способности урана путём использования рентгеноспектрального и химического анализов.

При отборе грунта обнаружили, что дренажные воды из-за их малого протока в основном залегают под саем и загрязняют грунт радионуклидами. Определено содержание урана в этих пробах и результаты анализов обобщены в табл.4.

Нами также установлены формы нахождения урана в почвах и грунтовых водах, которые не имеют альтернативных U (VI) форм. Так как хвостохранилища №1-2 образовались при переработке карбонатных урановых руд методом содового выщелачивания, из-за низкого извлечения урана из руды, не извлеченная часть урана

находилась в карбонатной среде (рН дренажных вод =8, а хвостов =10-12). Под воздействием атмосферных осадков уран растворяется и в виде дренажных вод вытекает из тела хвостохранилища в сай.

Из-за малого потока дренажных вод по краям сая под воздействием солнечных лучей самопроизвольно происходит выпаривание растворенных солей урана, что можно увидеть по анализу пробы №8. Содержание ^{238}U в этих комплексных солях приблизительно равно 10-20 Бк/г, что может позволить его относительно простое извлечение. Желтоватая каемка урана на поверхности белых кристаллов сульфат-натриевого комплекса имела активность до 12-15 тыс. Бк/кг.

Таблица 4

Содержание урана в пробах хвостохранилища №1-2 г. Табошар

№ проб	1	2	3	4	5	6	7	8
Содержание урана по результатам химического анализа, %	0.074	0.147	0.097	0.179	0.137	0.075	0.031	0.54
Содержание урана по результатам рентгеноспектрального анализа, %	0.047	0.095	0.11	0.12	0.091	0.051	0.016	0.54
Радиационный фон, мкЗв/ч	0.42	0.61	0.53	0.75	0.62	0.51	0.43	1.13

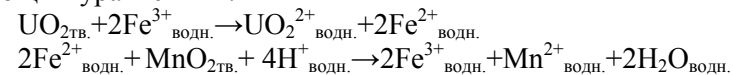
Поэтому мы считаем, что, в основном, причиной миграции урана является коллоидный транспорт, а не наличие ионов урана в виде форм U (IV). Это объясняется тем, что наибольшее загрязнение ураном наблюдается непосредственно на поверхности почвы, а именно где большое влияние оказывают климат (температура) и накопления комплексобразующих веществ. Это очень важно, поскольку если бы все обстояло на оборот, то миграция ионных форм привела бы к гораздо большему загрязнению подземных вод ураном в целом.

Термодинамические и кинетические обоснования сорбции урана гематитом и пиролюзитом

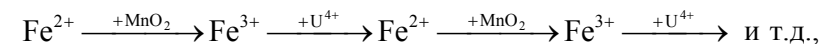
Анализ химического состава отходов хвостохранилищ и грунтов, отобранных в саю под хвостохранилищами №1-2 г. Табошар, показывает, что они содержат значительные количества техногенного железа и марганца.

Поэтому было проведено изучение сорбции U (VI) на железо и марганецсодержащие минералы. В качестве модельных сорбционных препаратов использовали гематит (Fe_2O_3) и пиролюзит (MnO_2).

Реакция урана с гематитом и пиролюзитом протекает по следующим уравнениям:

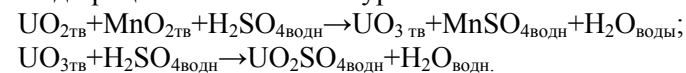


В данном случае железо оказывается катализатором, работающим по схеме:



причем ион железа служит передатчиком электронов от урана к окислителю. В присутствии пиролюзита процесс сорбции протекает быстрее. Поэтому в урановой промышленности в качестве окислителей часто используется пиролюзит (MnO_2).

Ход процесса описывается уравнениями:



Данная реакция протекает очень медленно, однако скорость ее повышается в несколько раз в присутствии ионов железа, которые служат переносчиками кислорода от пиролюзита к урану.

Еще более интересна с точки зрения науки возможность выщелачивания урана из сульфидных руд серной кислотой, получаемой в результате окисления сульфидов руды в водной взвеси.

При этом протекают реакции:

- $\text{FeS}_2 + 7/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- $2\text{FeSO}_4 + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{UO}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{FeSO}_4 + \text{UO}_2\text{SO}_4$

Возможности миграции урана из хвостохранилищ можно оценить используя термодинамические данные реакции.

В настоящее время мы часто располагаем табличными данными для энтропии и теплот образования компонентов реакции в стандартных условиях и, следовательно, можем легко определить значения ΔS^0_{298} и ΔH^0_{298} самой реакции для этих условий

Используя термодинамические данные веществ рассчитали термодинамические характеристики реакций.

Значения энергии Гиббса 1-3 реакций благоприятно для протекания реакции выщелачивания. Слабокислая и щелочная среда способствует окислению Fe^{2+} в Fe^{3+} кислородом, а Fe^{3+} в этих условиях энергично окисляет четырехвалентный уран.

Положительные значения энергии Гиббса четвертой реакции свидетельствуют, что реакция в этих условиях не может происходить. Однако, под влиянием высокой температуры сульфат трехвалентного железа ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) подвергается глубокому гидролизу и выпадает в осадок.

Далее нами была изучена кинетика сорбции урана гематитом при различных температурах, продолжительности процесса и pH среды.

Кинетические кривые сорбции U (VI) в гематите в различных pH средах приведены на рис.1 и 2.

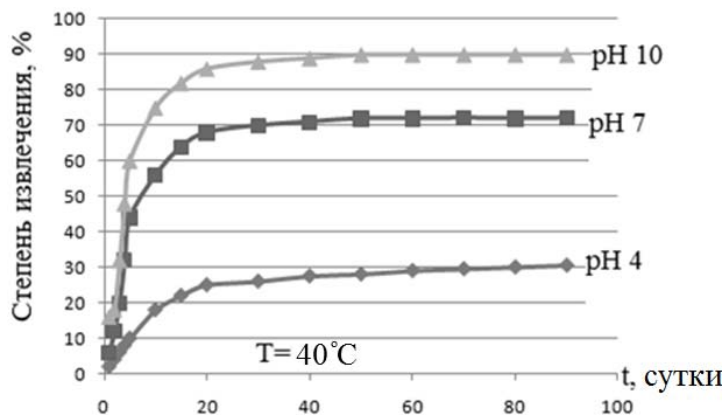


Рис.1. Кинетические кривые сорбции урана (VI) гематитом

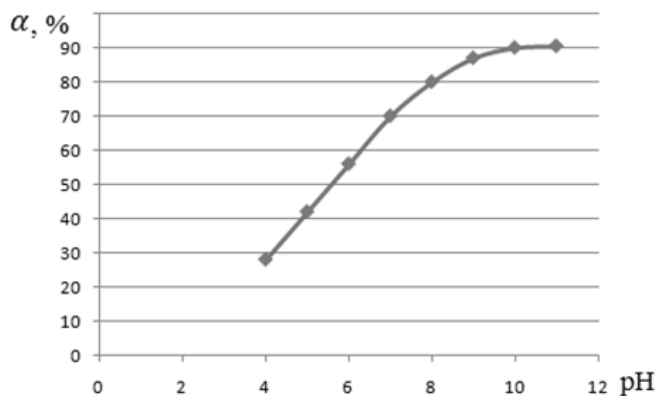


Рис.2. Зависимость степени сорбции урана (VI) от pH

Равновесие в системах с гематитом устанавливается в течение 1-3 месяцев. Время установления сорбционного равновесия зависело от pH растворов. Для растворов с низким pH, равном 4, равновесие наступало примерно через три месяца. При этом не происходило восстановления урана. При средних значениях pH (=5-8) скорость сорбции была выше и квазиравновесие устанавливалось в течение месяца. Наибольшая степень сорбции достигается при значениях pH=9-12.

Нам также известно, что одним из влияющих факторов на кинетику сорбции является температура. Поэтому исследовали процесс сорбции при различных температурах (рис.3).

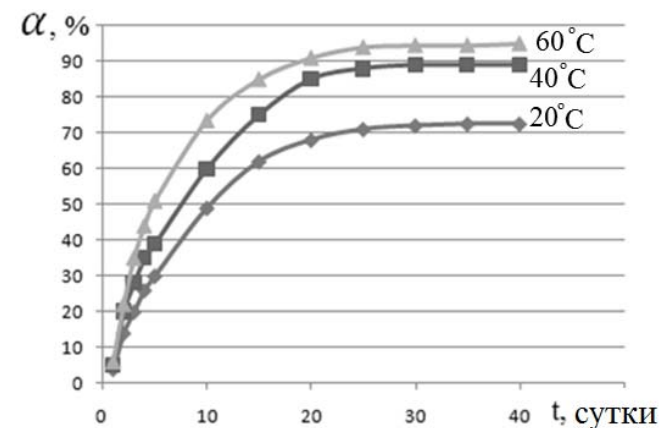


Рис.3. Зависимость степени сорбции от времени

При высоких температурах процесс сорбции протекает более интенсивно, чем при низких температурах. Как видно из рис.3, в интервале температур 20-40°C в течение 10 дней степень извлечения изменяется от 30 до 90 %. Кинетические кривые процесса сорбции имеют параболический характер.

На рис.4 приведены зависимости $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени.

Полученные экспериментальные точки при различных температурах удовлетворительно укладываются на прямую и имеют отрицательный наклон.

Для определения энергии активации строили график зависимости логарифма константы скорости сорбции урана от величины обратной абсолютной температуры (рис.5).

Как видно из рис.5, точки удовлетворительно укладываются на прямой линии Аррениуса, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации, равная 6,923 кДж/моль. Значения кажущейся энергии активации свидетельствуют о том, что процесс сорбции протекает в диффузионной области.

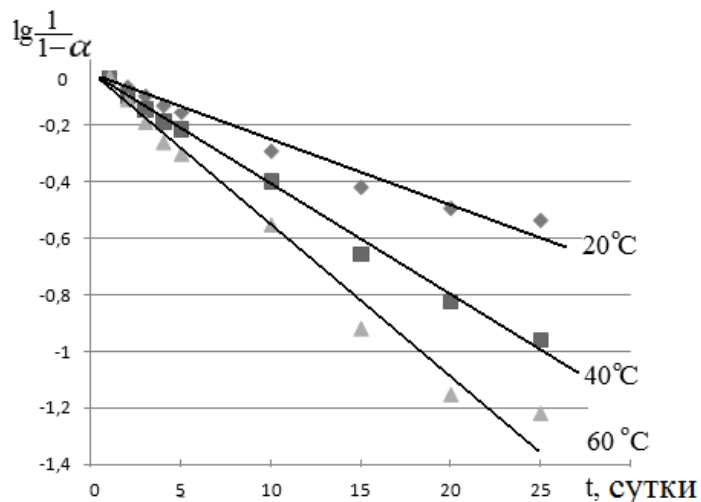


Рис.4. Зависимость $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени

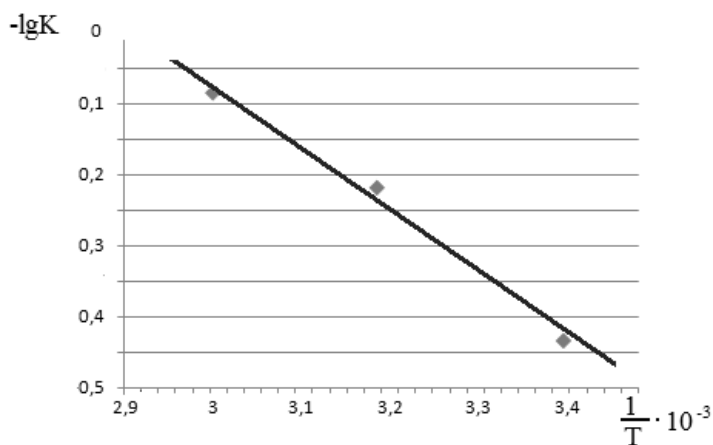


Рис.5. Зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$

Проведенные исследования раскрывают механизм процессов, протекающих в хвостохранилищах. Так как среда рН хвостохранилищ №1-2 г.Табозар щелочная (рН=10-12), то результаты исследования показывают, что при таком рН сорбция урана высокая и наблюдается миграция урана с помощью дренажных вод, истекающих из-под хвостохранилищ. Далее в условиях аридного климата вода дренажного стока испаряется и на берегах ручьев осаждается в виде кристаллов сульфатных и карбонатно-натриевых комплексов с высоким содержанием урана. Желтоватая каемка уранила на поверхности белых кристаллов сульфат-натриевого комплекса имела активность до 12-15 тыс. Бк/кг. Содержание урана (^{238}U) и радия (^{226}Ra) в этих комплексных солях составили 2210 ± 900 Бк/кг и 55.9 ± 27 Бк/кг соответственно, тогда как пробы хвостов содержат ^{238}U - 585 ± 60 Бк/кг и ^{226}Ra - 3010 ± 240 Бк/кг.

Что касается хвостохранилищ №3-4, они также находятся в тех же условиях, но среда рН хвостов равна 5. По результатам исследования сорбция урана при этих условиях очень низка. Поэтому миграция урана из хвостохранилищ №3-4 при этих условиях не наблюдается.

Таким образом, важнейшими химическими свойствами урана, определяющими его миграцию в зоне гипергенеза, являются:

- малая подвижность соединений U (IV) и высокая подвижность U (VI), вследствие чего реакции восстановления являются ведущими в процессах осаждения, а реакции окисления – в процессах переноса урана;
- образование U (VI) - катиона уранила, имеющего крупные размеры и подвижного в слабокислых растворах;
- сорбция урана на гематите с добавкой MnO_2 значительно выше, чем на самом гематите.

В третьей главе приведены результаты исследования и оценка радиозоологической обстановки Северного Таджикистана

В течение более 10 лет радиационный мониторинг проводился в Северном Таджикистане на площади около 5000 км^2 . Работу проводили посезонно, в различных погодных и временных условиях. Во время мониторинговых работ обнаружены многочисленные «островки» загрязнённых радиоактивно-хвостовыми материалами площадок на нижней стороне от «объектов» по рельефу. Под влиянием природных факторов: селей, ветра, земляных обвалов, продолжительных дождей, уносящих от «объектов» радиоактивные материалы, загрязняются большие территории.

Обследованы территории населённых пунктов северной части гор Моголтау, входящих в общий поток Кураминских гор и бассейна Мирзоравадской долины. Среднеарифметическое значение МЭД обследованных территорий равно 0.179 мкЗв/ч и в пределах ошибок измерений не превышает санитарно-допустимые нормы для категории «Население».

Некоторые превышения МЭД от среднеарифметической величины на территории кишлаков Кичикайри, Каттаайри и Каторбулок, где количество жителей преобладает по сравнению со всеми другими кишлаками. В этих населённых пунктах расход воды также большой по сравнению с другими кишлаками. Самый минимальный фон имеют кишлаки Иссиксув 2 и Керийт.

Среднеарифметическая величина МЭД, равная 0.179 мкЗв/ч, совпадает с естественным фоном и опасности для населения не представляет. Кроме того, поверхность земли в северной части Моголтау покрыта глинисто-песчаным слоем, также имеет густой растительный покров, что служит своеобразной защитой – уменьшителем интенсивности выхода радиационного фона на дневную поверхность.

Некоторые амплитудные «всплески» радиоактивности имеют кишлаки Хамрават и Мирзоравад, где МЭД достигает соответственно 0.239 и 0.229 мкЗв/ч. На наш взгляд, превышение МЭД в названных кишлаках от среднеарифметического радиационного фона, связано с привносимыми материалами с южных склонов Кураминских гор по руслам рек Уткен-суу и Сарым-Сахли-Сай, где имеются крупнейшие месторождения радиоактивных материалов, а также северных склонов Моголтау. Результаты измерений общего радиационного фона Северного Таджикистана приведены на рис.6.

Наиболее высокорadioактивные территории выделены затемненным цветом, которые географически соответствуют расположениям радиоактивных хвостохранилищ и прилегающих к ним территорий. Средний радиационный фон вокруг хвостохранилищ и над ними в 6-8 раз превышает нормальный фон и составляет от 0.90 до 1.20 мкЗв/ч. На поверхности открытого радиоактивного хвостохранилища г.Табошар, а также на местах смыва радиоактивных материалов из тел Адрасманского и Табошарского хвостохранилищ радиационный фон достигает 6 мкЗв/ч. Если анализировать изолинии, то наиболее, на наш взгляд, относительно высокий радиационный фон имеет территория Кураминского хребта, а низкий радиационный фон приходится на левобережную часть

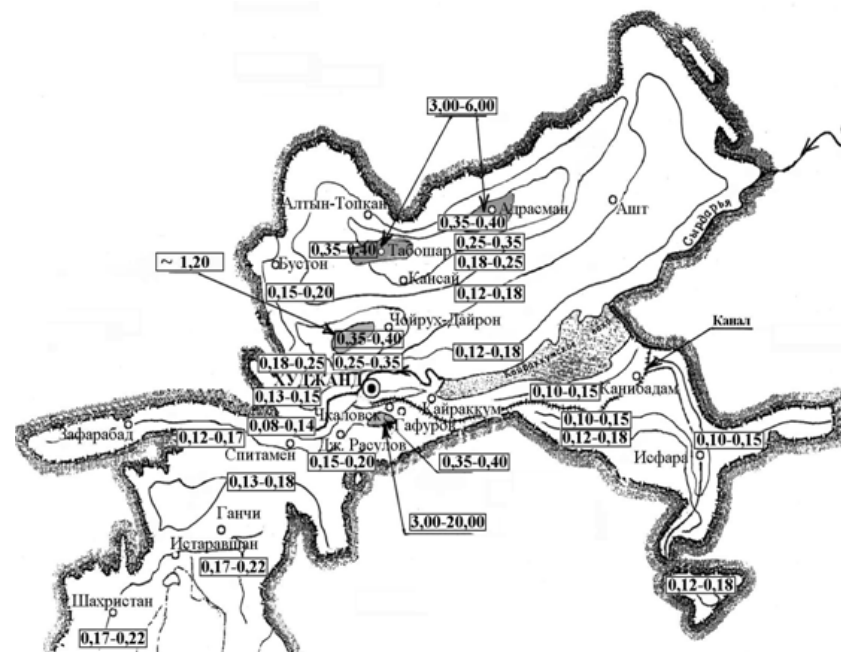


Рис.6. Радиологическая карта Северного Таджикистана

р.Сырдарья от г.Канибадама до плотины г.Бекабада (~0.12 мкЗв/ч). По мере удаления от левого берега реки Сырдарья к северным склонам Туркестанского хребта общий фон повышается до 0.20 мкЗв/ч. Наблюдаются локальные территории с очень высоким, до 20 мкЗв/ч, фоном.

ВЫВОДЫ

1. Изучена физико-химическая характеристика отходов хвостохранилищ г.Табошар. Определена гранулометрическая характеристика отходов, которая в более 50% случаев имеет фракции 0.074 мм. Среда хвостохранилищ №3-4 кислая (pH=5-6), а хвостохранилищ №1-2 щелочная (pH=10-12). В составе хвостов имеет место большое содержание Fe_2O_3 – до 10% и MnO_2 – 0.5%.
2. Исследования экологических путей миграции радионуклидов на территории хвостохранилищ №1-2 г.Табошар позволили выявить, что поступление радионуклидов в дренажные воды и накопление их солей у берегов ручьев происходит путем естественного

выщелачивания и природной экстракции. Содержание урана (^{238}U) в дренажном стоке определено в диапазоне 50-70 мг/л. Отмечены малая подвижность соединений U (IV) и высокая подвижность U (VI), вследствие чего реакции восстановления являются ведущими в процессах осаждения, а реакции окисления – в процессах переноса урана.

3. Результаты гидрохимического опробования шахтных и дренажных вод вокруг г. Табошар показывают в некоторых случаях превышение ПДК сульфат-ионов. Поставщиками данного аниона, в первую очередь, являются сульфатсодержащие удобрения и поступление сульфат-анионов в дренажные воды идет за счет химических реакций, в которых они синтезируются из пирита осадочными водами и кислотным остатком в хвостах после переработки.
4. Установлено, что с уменьшением кислотности и повышением температуры степень сорбции растёт. Изучена кинетика сорбции урана гематитом и пиролюзитом. Кажущаяся энергия активации в процессе сорбции урана гематитом составляет 6,9 кДж/моль.
5. Проведены исследования радиологической обстановки на территории Северного Таджикистана и по результатам измерений составлена радиологическая карта Северного Таджикистана.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Муртазаев Х., Бобоев Б.Д., Муртазаев А. Радиологическая карта Северного Таджикистана // Доклады АН Республики Таджикистан. 2005. -Т.48. -№11-12. -С.104-109.
2. Муртазаев Х., Бобоев Б.Д., Муртазаев А., Болибеков Ш. Трансграничные радиологические проблемы (на примере соседних районов Кыргызстана и Таджикистана) // Учёные записки серии естественные и экономические науки. – Худжанд: ХГУ, 2006. -№12. -С.62-68.
3. Бобоев Б.Д., Назаров Х.М., Муртазаев Х. Радиационный мониторинг северных склонов Туркестанского хребта // Материалы республиканской научно-практической конференции «Из недр Земли до горных вершин». - Чкаловск: ГМИТ, 2007. -С.153-154.
4. Муртазаев Х., Бобоев Б.Д., Муртазаев А. Радиологическая карта Северного Таджикистана // Материалы II-ой Международной конференции «Современные проблемы геоэкологии и сохранение биоразнообразия». – Бишкек, 2007. -С.109-110.

5. Назаров Х.М., Муртазаев Х., Бобоев Б.Д. Твердотельные диэлектрические трековые детекторы в науке и технике // Материалы II-ой республиканской научно-практической конференции «Использование современных технологий в переработке горных минералов и металлургии». – Чкаловск: ГМИТ, 2008. -С.82-85.
6. Муртазаев Х., Бобоев Б.Д., Назаров Х.М. Радиозэкология Истаравшана и его окрестностей // Доклады АН Республики Таджикистан, 2009. -Т.52. -№10. -С.793-796.
7. Бобоев Б.Д., Муртазаев Х., Фозилова Х. Радиационный мониторинг Зафарабадского района // Материалы научно-практической конференции «Единение нации и развитие науки и техники». – Чкаловск: ГМИТ, 2009. -С.86-90.
8. Бобоев Б.Д., Назаров Х.М., Муртазаев Х., Хакимов Н. Экологическая обстановка Кайраккумского водохранилища // Материалы научно-практической конференции «Единение нации и развитие науки и техники». –Чкаловск: ГМИТ, 2009. -С.91-94.
9. Murtazaev Kh., Boboev B. General Radiation Background of the Basin of the Sirdarya River // International Conf in Bulgaria, July, 2009. -P.201-204.
10. Муртазаев Х., Бобоев Б. Радиационная ситуация южных склонов Кураминских гор // Ученые записки ХГУ. - Худжанд, 2009. -№15. -С.13-18.
11. Муртазаев Х., Бобоев Б. Мощность экспозиционной дозы территории Северного Таджикистана // Ученые записки ХГУ. - Худжанд, 2009. -№15 -С.18-21.
12. Муртазаев Х., Бобоев Б. Общей радиационный фон Матчинского района // Материалы республиканской научно-практической конференции «Технология машиностроения металлорежущих станков и инструментов». – Душанбе: ТТУ, 2009.
13. Муртазаев Х., Бобоев Б. Радиационный мониторинг Северного Таджикистана // Материалы Международной научно-практической конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека». - Томск, 2009. - С.380-382.
14. Муртазаев Х., Бобоев Б. Радиационная ситуация вокруг радиоактивных хвостохранилищ г. Табошар // Материалы Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека». - Томск, 2009. - С.382-384.
15. Муртазаев Х., Бобоев Б.Д., Болибеков Ш., Ахмедов М. Радиологический мониторинг северных склонов Моголтау

Таджикистана // Известия АН Республики Таджикистан. Отд.
физ.-мат., хим., геол., техн. наук, 2010, №3(140), с. 107-109.

Разрешено к печати 13.10.2010 г. Формат 60x84 1/16. Бумага фин.копир.
Гарнитур Times New Roman. Усл.п.л. Тираж 100 экз.

735730, Таджикистан, г.Чкаловск, ул. Московская, 6, ГМИТ