

На правах рукописи



БОГУСЛАВСКИЙ АНАТОЛИЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

**ПОВЕДЕНИЕ УРАНА И СОПУТСТВУЮЩИХ
ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ХРАНИЛИЩ
НИЗКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ
ЯДЕРНО-ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА**

1.6.4 – «Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков
полезных ископаемых»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора геолого-минералогических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).

Научный консультант:

Гаськова Ольга Лукинична,

доктор геолого- минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории рудообразующих систем Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, профессор НГУ.

Официальные оппоненты:

Галицкая Ирина Васильевна,

д.г.-м.н. главный научный сотрудник лаборатории гидрогеоэкологии Института геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН (495) 607-82-84, e-mail: galgeoenv@mail.ru

Каулина Татьяна Владимировна,

д.г.-м.н. заведующая лабораторией геологии докембрия геологического института Кольского научного центра РАН (81555) 79-385, e-mail: kaulina@geoksc.apatity.ru

Уткин Сергей Сергеевич,

д.т.н. Заведующий отделением анализа долгосрочных рисков в сфере обеспечения ядерной и радиационной безопасности Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (495) 955-23-77, e-mail: uss@ibrae.ac.ru

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), (г. Москва).

Защита состоится «14» мая 2024 года в 14-00 часов на заседании Диссертационного совета Д 003.067.02, созданного на базе ФГБУН ИГМ СО РАН в конференц-зале по адресу г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 3.

Отзыв на диссертацию в 2-х экземплярах, заверенные гербовой печатью организации, просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 3, Гаськовой О.Л. Тел./факс: +7 (383) 373-03-28; +7(383) 373-05-61 e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН ИГМ СО РАН (адрес сайта <http://www.igm.nsc.ru>, раздел «Образование»).

Автореферат разослан «29» февраля 2024 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
д.г.-м.н.



О.Л. Гаськова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Проблема безопасного размещения радиоактивных отходов (РАО), генерируемых предприятиями ядерного топливного цикла (ЯТЦ), – это важнейшее препятствие развития современной ядерной энергетики. Во всех вариантах топливно-ядерного цикла образуются отходы, различающиеся по агрегатному состоянию, формам нахождения компонентов, удельной активности. Проблеме долговременной консервации РАО посвящено огромное количество работ как в нашей стране, так и за рубежом [Brookins, 1982; Cramer et al., 1987; Ковалев и др., 1996а; Лаверов и др., 2008; Гусев и др., 2018; Rzhavskaia et al., 2021; Darda, Gabbar, 2021]. Основной объём этих работ направлен на обсуждение проблем утилизации высокоактивных жидких и твердых РАО (ВАО), а также процессов, контролирующих миграцию радионуклидов, высвобождаемых при переработке отработанного ядерного топлива (ОЯТ), что объясняется их повышенной опасностью для биосферы [Рихванов, 2009]. Однако низкоуровневые РАО (НАО) также вносят существенный вклад в загрязнение окружающей среды. Подходы к консервации низкоуровневых РАО должны отличаться от таковых для высоко- и среднеактивных отходов, в частности, их подземное захоронение, учитывая большие накопленные объёмы, – это бесперспективный путь [Лаверов и др., 2009].

Среди НАО можно выделить отходы, образованные в результате добычи урана и подготовке ядерного топлива. С одной стороны, они не содержат техногенных радионуклидов, что позволяет сопоставлять эти хранилища с природными аналогами, с другой, – эти отходы исчисляются на отдельных объектах миллионами тонн, что вынуждает проектировать более масштабные могильники. Основную опасность в таких отходах представляет уран и его дочерние продукты [Ковалев и др., 1996а; Лаверов и др., 2009]. Уран отличается высокой химической токсичностью (ПДК_{вод} 0,015 мг/л), имеет длительный период полураспада, а также высокую миграционную способность в присутствии кислорода в виде коллоидов и истинно растворенных форм [Новиков и др., 2009; Tan et al., 2015; Romanchuk et al., 2020; Safonov et al., 2021]. Уран и сопутствующие элементы попадают в биосферу из техногенных захоронений (шламохранилищ) с грунтовым и поверхностным стоком при их эксплуатации, а также представляют потенциальную угрозу после их консервации [Wang et al., 2012].

В программных документах МАГАТЭ отмечается необходимость решения глобальной проблемы устойчивого развития биосферы, всесторонней характеристики участков размещения радиоактивных отходов, основанной на комплексных научных исследованиях, включающих детальное описание техногенной системы и ее значимых компонентов, включенных в природные события и процессы, обусловленные региональной геологией, гидрологией, геохимией, метеорологией. Также отмечена необходимость оценки пространственной и временной изменчивости участка предполагаемого захоронения РАО [The long term stabilization..., 2004]. Исходя из этого, ставились задачи комплексного изучения существующих хранилищ РАО на трех крупных

предприятиях Росатома, расположенных в Сибири: ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» (НЗХК); АО «Ангарский электролизный химический комбинат» (АЭХК); Электрохимический завод АО ПО «ЭХЗ» г. Зеленогорск (ЭХЗ).

Приоритетность таких работ определяется Стратегией Экологической безопасности РФ, утвержденной Указом Президента РФ №176 от 19 апреля 2017 г. В ней особое внимание уделено задачам по предотвращению загрязнения поверхностных и подземных вод при обращении с отходами, активизации фундаментальных и прикладных научных исследований в области охраны окружающей среды и природопользования, в том числе, при реабилитации территорий, загрязненных ранее (<http://kremlin.ru/acts/bank/41879>).

Цели и задачи работы – построить комплексную геолого-геохимическую модель процессов, протекающих на участках размещения низкоактивных отходов (НАО) предприятий ЯТЦ с целью прогноза прямых и косвенных последствий долговременного взаимодействия шламохранилищ с окружающей средой.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Выяснить геологическое, гидрогеологическое строение, геохимическую специфику участков размещения НАО и прилегающих территорий. На основе фондовых и собственных данных построить геологические модели участков.

- Выявить особенности распределения естественных радионуклидов на участках хранения НАО; охарактеризовать вещественный состав депонирующих сред; условия накопления и формы нахождения радионуклидов.

- Реконструировать условия и механизмы выщелачивания, транспортировки и накопления урана и других загрязняющих соединений на различных типах геохимических барьеров.

- Определить факторы, препятствующие распространению урана, и предложить на основе геохимических подходов мероприятия по усилению защитных характеристик сформированных систем.

Практическая значимость работы. Полученные данные были использованы при проектировании новых объектов (хранилище твердых РАО ЭХЗ); корректировке существующих проектов (хранилище ТРО АЭХК), разработке проектов консервации (1 и 2 секция шламохранилища НЗХК), при разработке и корректировке систем мониторинга отдельных объектов (шламохранилища и хранилище ТРО ЭХЗ; шламовое хозяйство НЗХК). Результаты комплексных исследований будут использоваться для создания качественных и количественных геохимических и термодинамических моделей миграции урана в условиях зоны гипергенеза, а также для оценки безопасности аналогичных пунктов хранения РАО.

Научная новизна работы. Впервые выявлены закономерности формирования ореолов радиоактивных загрязнений на участках хранения НАО. Суммированы характеристики макро- и микроэлементного состава отходов, вмещающих пород и информация о составе грунтовых вод. Эти данные позволили сформулировать граничные условия, исходя из реальной

геологической ситуации, и построить термодинамические модели миграции урана.

Выявлены пути миграции радионуклидов в шламохранилищах и сформированных на прилегающих участках геохимических аномалиях. Определены возможные пути очистки грунтовых вод от $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{UO}_2)^{2+}$ активацией микробных сообществ непосредственно в водоносном горизонте. Для каждой из изученных систем предложены мероприятия по усилению защитных характеристик техно-природных систем с использованием инженерных, геохимических и микробиологических подходов.

Научная новизна работы обусловлена получением следующих результатов:

1. Проведено сравнение участков хранения НАО, на каждом выявлены механизмы выщелачивания, транспортировки и накопления урана и других загрязняющих элементов. Экспериментально определены иммобилизационные характеристики вмещающих пород, в которых размещаются хранилища РАО.

2. Определены формы нахождения радионуклидов в шламохранилищах (минералогический анализ, ступенчатое выщелачивание, каскадная фильтрация, термодинамические расчеты) и вмещающих грунтах, в долговременных экспериментах проведена оценка устойчивости сформированных геохимических барьеров.

3. Показана принципиальная возможность очистки грунтовых вод от сульфата, нитрата и иона уранила активацией микробных сообществ в результате закачки питательных растворов в водоносный горизонт. Данный подход представляется перспективным для очистки загрязненной части горизонтов биохимическим методом.

Фактический материал, положенный в основу работы, был получен автором в ходе натурных исследований и экспериментальных работ, выполненных в течение 2000-2023 гг. В ходе научных, мониторинговых, проектировочных работ обследованы площадки размещения РАО на четырех комбинатах, а также природные фоновые и аномальные участки разных ландшафтных зон. Пробурено более 60 скважин глубиной 10-25 м с послыйным отбором кернов, в том числе, более 15 скважин непосредственно через отложения РАО. Пройдено более 100 шурфов и копуш, а также ручных скважин (1-3 м) в пойменных отложениях прилегающих участков. За все время было отобрано более 3000 твердых образцов и более 500 проб грунтовых и поверхностных вод, в которых определялся элементный состав, в ключевых случаях – минеральный состав. При проведении экспериментов преимущественно использовались грунты и растворы, отобранные в ходе полевых работ, в отдельных случаях – растворы имитаторы.

Личный вклад автора состоял в постановке задачи исследований, планировании и организации экспедиционных и экспериментальных работ, обработке полученных данных и представлении их в печать. Экспериментальная работа и обработка результатов проводились совместно с О.С. Шварцевой, О.П. Саевой, Н.В. Юркевич, Л.И. Разворотневой (опыты по сорбции и десорбции урана), О.Л. Гаськовой,

К.А. Болдыревым (термодинамическое моделирование), А.В. Сафоновым Н.М. Поповой (эксперименты по биоремедиации). Исследования выполнены в рамках госзаданий ИГМ СО РАН, Интеграционных проектов Президиума СО РАН (№ 39 и 107, рук. В.П. Ковалев), Государственным контрактам №№ 02.445.11.7303; 02.516.11.6046 рук. В.В. Ревердатто, проектов РФФИ под руководством автора (№ 17-05-00707, 20-05-00602); (№ 13-03-00032 рук О.Л. Гаськова) проектов РНФ (№ 18-77-10029, 23-27-00362 рук. О.С. Шварцева).

Соответствие результатов работы научной специальности

Работа выполнена по специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых», которая предполагает исследования в области знаний о формах нахождения и поведения химических элементов в природных и техногенных процессах, об условиях концентрирования и рассеяния элементов.

Апробация работы. Данные, приведённые в диссертации, опубликованы в 21 статьях в ведущих отечественных и зарубежных журналах. Статьи, в которых изложены основные результаты работы, рецензировались специалистами в области геохимии геоэкологии, термодинамики и биогеохимии. По материалам работы подготовлены более 8 публикаций в сборниках тезисов и материалах конференций, индексируемых WoS и Scopus, а также более 30 публикаций в журналах и материалах конференций, не входящих в перечень ВАК.

Результаты были представлены лично автором на российских и международных конференциях и семинарах, в том числе: Международной конференции «Экология Сибири, Дальнего Востока и Арктики» Томск, 2003; II-V Международные конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» Томск 2004, 2009, 2013, 2016, 2021; Международной научно-практической конференции "ГЕОРИСК-2009"; XII и XXIV международных конференциях "Физико-химические и петрофизические исследования в науках о земле". Москва. 2012, 2023; VI-VII Международной научно-практической конференции Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде. Семей Казахстан, 2010-2012; Fourteenth International Symposium on Water-Rock Interaction, WRI 14; VIII-IX Российских конференциях по радиохимии "Радиохимия-2015, 2019, 2022"; E3S Web of Conferences. – 2019; SGM 2017, 2020.

Автором были защищены отчеты предпроектных и проектных изысканий по созданию, оценке безопасности и выводу из эксплуатации объектов ядерной энергетики; опыт научной деятельности используется в подготовке магистров и аспирантов, а также работе членом комитета по проведению экологической экспертизы инженерных изысканий в качестве председателя и члена комиссий Росприроднадзора.

Защищаемые положения:

1. Впервые для кластера промышленных предприятий ЯТЦ доказано, что в районе шламохранилищ НАО техногенные растворы, распространяясь с подземным и поверхностным стоком, создают гидрогеохимические аномалии ряда компонентов NO_3^- , SO_4^{2-} , урана. В

пределах шламохранилищ концентрации NO_3^- , SO_4^{2-} и, в отдельных случаях, Cl^- достигают $n - n \cdot 10$ г/л, а UO_2^{2+} до n мг/л. Деградацию этих аномалий главным образом обеспечивают разбавление растворов и осаждение урана на вмещающих грунтах.

2. Нагрузка, создаваемая хвостохранилищами на ландшафт, определяется химическим и фазовым составом РАО, геоморфологией участка размещения отходов, литологией вмещающих пород и гидродинамикой грунтовых вод. В зоне влияния хвостохранилищ, по механизму самоорганизующихся геохимических барьеров, формируются геохимические аномалии урана. Он преимущественно аккумулируется глинистой и органической компонентами осадка. Максимальные уровни накопления U (до 0, n мас. %) зафиксированы в отложениях, богатых органикой. Преобладает рассеянная форма урана, из числа минеральных фаз выявлены гидратированные фосфаты и арсенаты.

3. Стимулирование метаболизма микроорганизмов (сообществ микробиоты) путем введения в загрязненные грунтовые воды органических субстратов (ацетат, молочная сыворотка) приводит к активизации комплекса восстановительных реакций. Вследствие этого снижается редокс-потенциал Eh и концентрации нитрат- и сульфат ионов (удаление в форме N_2 и H_2S) и происходит восстановление U(VI) до U(IV) с последующим выпадением из раствора малорастворимых фаз (оксидов урана). Биогеохимические барьеры данного типа способны обеспечить эффективную биоремедиацию загрязненных участков водоносных горизонтов.

4. Разработан научно-обоснованный прогноз снижения эмиссии загрязняющих компонентов из шламохранилищ НАО до уровней, сопоставимых с природными геохимическими аномалиями. Комплекс предложенных природоохранных мероприятий, включающий меры по предотвращению подтопления НАО грунтовыми и поверхностными водами, создание инженерных, геохимических или микробиологических барьеров зависит от интенсивности техногенной нагрузки и способности системы к самовосстановлению.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из Введения, 5 глав, Заключение и списка литературы из 466 наименований. Объем диссертации составляет 364 страницы, включая 80 таблиц и 97 рисунков. Нумерация рисунков и таблиц – сквозная.

Благодарности. Автор глубоко благодарен всем коллегам, участвовавшим в выполнении работ и обсуждении полученных результатов, в проведении полевых работ, выполнявшим техническое и химико-аналитическое обеспечение экспериментов. Автор глубоко признателен своим учителям – В.П. Ковалеву, И.Д. Зольникову, А.Н. Дмитриеву. Автор выражает искреннюю благодарность коллективу лаборатории, а также друзьям и коллегам без непосредственного участия которых данная работа не могла бы состояться: О.С. Шварцевой, С.Б. Бортниковой, Н.В. Юркевич, О.П. Саевой, Л.П. Рихванову, А.И. Сурнину, В.С. Кусковскому, В.М. Гавшину, С.В. Мельгунову,

И.Д. Маликову, В.А. Ляминой, Н.В. Глушковой, Л.И. Разворотневой, А.В. Сафонову, В.В. Крупской, К.А. Болдыреву, Н.М. Поповой.

Автор благодарит, Э.В. Сокол, С.Б. Бортникову за внимательное ознакомление с работой и весьма ценные замечания по тексту диссертации.

Автор глубоко благодарит сотрудников комбинатов с которыми ему в разные годы довелось работать, за всестороннее содействие и безусловную поддержку «ПО«ЭХЗ»: Ю.А. Кулинича; Г.М. Скорынина; С.А. Меркулова, Г.О. Светешева, С.А. Матушкина; Т.Г. Сиротенко; С.В. Паршуткина; С.В. Петренко; А.С. Никулина; «НЗХК» А.В. Бабушкина В.И. Гаджиева, И.В. Пильчика; В.В. Костина; А.Б. Александрова; В.В. Буланова; А.А. Каширина; В.И. Адова; Ю.В. Ткачева; «АЭХК»: П.Н. Шаповалова; А.Н. Бирюка; А.С. Кардову; И.А. Беляеву; О.А. Тунину; С.П. Шаповалова; В.В. Дудкина; М.М. Халявину; В.С. Гусева; Сотрудников Новосибирского филиала ВНИПиЭТ: С.М. Бобоедова; Л.А. Рязанцеву; В.Г. Глушкова; А.И. Николаева; С.Ю. Носова; С.Н. Серегина; Н.В. Луцеву.

Отдельной благодарности заслуживают все те, кто помогал получению исходной прецизионной аналитической информации по распределению радионуклидов в природных и техногенных объектах: Ю.П. Колмогоров, Н.С. Карманов, М. В. Хлестов. С.Ф. Нечепуренко; А.С. Степин; Н.И. Чернакова; И.В. Николаева; О.В. Шуваева, М.С. Мельгунов и др.

Отдельно хочется поблагодарить О.Л. Гаськову, при непосредственном участии которой работа трансформировалась из груды разрозненного материала в цельное научное исследование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Миграция урана в природных и техногенных системах

В главе приведен обзор современной научной литературы по вопросам миграции урана и трансураниевых элементов в природных фоновых ландшафтах, на участках выходов на поверхность урановых месторождений и рудопроявлений, а также в техногенных системах, связанных с добычей и обогащением, переработкой уранового сырья.

Закономерности перераспределения урана в гипергенных условиях объясняются: а) высоким сродством к кислороду; б) существенным различием его поведения в разных степенях окисления; в) образованием устойчивых уранил-карбонатных комплексов, при отсутствии геохимических барьеров способных перемещаться на значительные расстояния [Перельман, 1968, 1989; Титаева, 1991; Иванов, 1997; Путилина и др., 2014]. Для актинидов является значимой коллоидная форма переноса в условиях формирования составов грунтовых и поверхностных вод [Новиков и др., 2009; Романчук и др., 2016; Гусев и др., 2018; Safonov et al., 2021]. Уран меняет степени окисления под действием внешних факторов, при этом формирование урановых аномалий отмечается на восстановительных, глеевых, микробных геохимических барьерах, также являются значимыми сорбционный и фосфатный геохимические барьеры, зачастую они являются комплексными [Перельман, 1989; Иванов, 1997; Галицкая и др., 2016]. При продолжительном времени существования геохимических барьеров на них могут накапливаться промышленные

залежи урана с концентрацией до первых весовых процентов [Лисицин, 1975; Перельман, 1989; Полуэктов и др., 2022; Винокуров, 2022].

Содержание урана в почвах и донных отложениях фоновых обстановок юга Западной Сибири находится на уровне первых г/т, только в условиях содового засоления оно увеличивается до 15 г/т [Богуславский, 2003]. Концентрации в поверхностных водотоках изменяются от 0,п до п*10 мкг/л, в отдельных случаях достигая п*100 мкг/л [Рихванов, 1997; Долгушин и др., 1990]. Среднее значение выноса U из почв в фоновых обстановках юга Западной Сибири, по нашим оценкам, составляет ~ 50 мкг/т [Богуславский, Ковалев, 2003; Богуславский, 2004]. В условиях приповерхностного разрушения месторождений и рудопроявлений формируются вторичные гидрохимические и гидрогеохимические аномалии [Якжин, 1961; Евсева, Перельман, 1962]. Концентрации урана в литохимических аномалиях донных отложений на один – два порядка ниже концентрации в исходных рудах, концентрация U в воде может на один – два порядка превышать фон, протяженность гидрохимических аномалий не превышает первых километров [Ковалев и др., 1996а].

Самые крупные урановые аномалии связаны с добычей и переработкой руд [Справочник по ядерной электротехнологии, 1989; The long term stabilization..., 2004; Abdelouas, 2006]. К настоящему времени в разных странах можно наблюдать весь спектр подходов к загрязненным участкам и хвостам переработки: от бесконтрольного хранения до мультибарьерной консервации [Al-Nashimi et al., 1996а,б; Antunes et al., 2014; Paradis et al., 2019; Цебаковская, Уткин, 2017, т. 1-2]. Обращение с хвостохранилищами урановых рудников и участками загрязнения, основывается на контроле их локализации, перекрытии инертными материалами (для предотвращения ветрового разноса, а также снижении мощности гамма-излучения на поверхности), выводе из зоны активного водообмена, химической и микробиологической переработке хвостов с целью формирования условий, препятствующих миграции [Ковалев и др., 1996а; Langer, 1998; Кочкин, 2005; Лаверов и др., 2008; 2009; Déjeant et al., 2016; Цебаковская, Уткин, 2017, т. 1-2].

Глава 2. Методика исследований

В разделе определена совокупность подходов, методов и методик, средств и процедур организации исследований, использованных при выполнении настоящей работы. Отличительной особенностью представленных исследований является рассмотрение каждого объекта НАО как комплекса взаимосвязанных элементов опробованные по единой методологии. Выполнено фактическое определение содержания химических элементов на всех этапах сформировавшихся техно-природных систем, начиная непосредственно от проб НАО и вмещающих грунтов, в которых размещаются шламоохранилища, грунтовых и поверхностных вод под их влиянием, пород вмещающих водоносных горизонтов, завершая почвами и донными отложениями участков выхода загрязненных водоносных горизонтов. На участках бурились скважины через хранилища НАО и по потоку грунтовых вод от участка размещения

до прекращения фиксации загрязнения или до выклинивания горизонтов грунтовых вод.

Второй методической особенностью исследования является вовлечение в круг рассмотрения техно-природных систем на территории трех предприятий, возведенных на заре формирования ядерного щита СССР в 50-60-х годах прошлого века. Поэтому существующие шламохранилища действуют более полувека, и можно утверждать установление квазистационарного режима их функционирования. В отдельных случаях в связи с изменениями технологии, а также с постепенным ужесточением природоохранного законодательства, режим аккумуляции шламов и их состав несколько менялся. Зачастую, фиксируемые в настоящей работе геохимические и гидрогеохимические аномалии являются следами становления производств, однако и эти аномалии уже можно рассматривать как самостоятельные и устоявшиеся во времени системы.

Третьим методическим постулатом является проведение параллели между техногенными хранилищами и природными урановыми аномалиями, широко распространенными на территории Сибири. Автор лишь вскользь затрагивал техногенные радионуклиды, которые для данных объектов не характерны. Такой подход позволяет проводить долгосрочные оценки миграции из хранилищ, основываясь на интегральных оценках выноса за геологическое время.

Следующим методическим подходом является рассмотрение урана в совокупности с радием. В условиях зоны гипергенеза, вековые равновесия между родительскими и дочерними радионуклидами нарушаются вследствие различия химических свойств отдельных членов цепочек. Поэтому, при установлении миграции естественных радиоактивных элементов (ЕРАЭ) в природных и техногенных системах, показательны не только абсолютные содержания элементов, но и соотношения между ними.

Работы выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. Катионный состав вод определялся методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) высокого разрешения (ELEMENT FINNIGAN MAT). Анионный состав вод определялся методами стандартной химии и капиллярным электрофорезом. УЭП, рН и Eh измерялись в полевых условиях методами электрохимии. Валовое содержание в грунтах анализировалось методом рентгенофлюоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения на станции элементного анализа ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН. Минеральный состав образцов определялся методом рентгеновской порошковой дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-3. Формы нахождения урана определялись методом ступенчатого выщелачивания по модифицированной методике Тесье [Бондарева, Болсуновский, 2002]. Составы и структуры твердых фаз анализировались с помощью электронного сканирующего микроскопа Tescan MIRA 3 LMU.

Определения сорбционных характеристик грунтов проводились экспериментальными методами. В отдельных случаях после сорбции для выявления механизмов связывания проводилась десорбция.

Определение видового состава микроорганизмов и эксперименты по стимуляции микробных сообществ проводились на базе ИФХЭ РАН.

Выделение ДНК из накопительных культур осуществлялось с использованием набора реактивов ZymoBIOMICS™ DNA Miniprep Kit (Zymo Research, США).

Термодинамические расчеты в гетерофазной 25-компонентной системе H-O-C-Cl-N-S-Al-Si-Na-K-Ca-Mg-Mn-Fe-U-Cs-Co-Ni-Mo-Zr-Cu-Zn-Cd-Ba-Sr проводились для 25 и 5°C и $P_{\text{общ}}=1$ атм по алгоритму GIBBS с использованием встроенного банка термодинамической информации UNITERM пакета программ “HCh” [Шваров, 1999; 2008]. Исходный банк данных был дополнен согласованными значениями свободных энергий образования минералов урана и его комплексов в растворе [Hummel et al., 2002; Grenthe et al., 2004].

Изучение каждого из объектов проходило на протяжении многих лет, в рамках научных, хозяйственных, инженерно-экологических и мониторинговых исследований. Кроме авторских данных использованы данные заводских лабораторий, а также результаты, выполненных по заказу этих предприятий сторонними организациями, такими как Сибирский филиал Березовгеология ФГУПП УранГЕО; ФГБУ «Гидроспецгеология»; Центр геолого-экологических исследований Иркутского ГТУ и др. Сходимость и воспроизводимость многолетних выборок химических анализов разных лабораторий, имеющих необходимые сертификаты и аккредитации, позволяют оценивать надежность приведённых данных как весьма высокую.

Глава 3. Распределения радиоактивных элементов на участках размещения хранилищ РАО

В главе приведены основные аспекты технологии производства и геолого-гидрогеологическая характеристика участков размещения шламохранилищ НАО. Ядерно-топливный цикл – это сложная совокупность технологических процессов от добычи урана до финального захоронения отходов. Рассматриваемые в работе комбинаты попадают в несколько звеньев ЯТЦ: 1) НЗХК на первом этапе (1950-1980) – конверсия (выделение UO_2) из рудных концентратов, второй этап (1962 – настоящее время) производство топливных порошков и таблеток из обогащенного урана, финальное изготовление топливных сборок для разных типов реакторов; АЭХК – сублиматное производство (остановлено в 2014 г.); АЭХК и ЭХЗ разделительное производство (обогащение U).

На всех перечисленных комбинатах практиковалась схожая схема удаления кислотных растворов с остаточным содержанием урана. Растворы кислот (рафинаты) нейтрализуются гашеной известью до значений pH 8-9. При этом образуется пульпа, содержащая труднорастворимые уранаты или двойные оксиды кальция и урана. Пульпа по трубам передаётся в шламонакопители, в которых происходит отстаивание, при этом твердый осадок скапливается на дне шламохранилищ, а осветленная пульпа дренирует через стенки и днища хранилищ [Ковалев и др., 1996; Богуславский и др., 2012; 2016]. Данная схема нейтрализации хвостов применяется на предприятиях, связанных с переработкой уранового сырья как в России, так и за рубежом [Beaumais et al, 2022]. На ранних этапах обогащение проводилось по диффузионной технологии, объемы

сбрасываемых растворов измерялись сотнями и тысячами кубометров в сутки, поэтому жидкую фазу после отстаивания по системе спецколлекторов разбарляли и сбрасывали в водные объекты. Позднее, при переходе на центрифужную технологию обогащения, объемы растворов сократились на порядки, и от этой практики отказались. В последнее время система утилизации отходов продолжает совершенствоваться, на ЭХЗ после нейтрализации пульпа попадает на центрифугу, на которой происходит разделение твердой и жидкой фаз. Твердый осадок упаковывается и отправляется на хранилище твердых отходов. Жидкая фаза, практически лишенная урана, сбрасывается в шламохранилища [Меркулов и др., 2019]. Схожие планы по отказу от эксплуатации шламохранилищ разрабатываются на НЗХК [Отчёт по экологической 2020].

Пока шламохранилище эксплуатируется растворы после нейтрализации равновесны с отложениями шламов. Основным загрязнителем при этом является осветленная пульпа, попадающая в поверхностный и подземный сток. После прекращения эксплуатации в водном балансе начинают преобладать метеорные и грунтовые воды которые выносят из шламов U, As, Sb, Mn и др.

Шламохранилища Ангарского Электролизного химического комбината

АЭХК являлся одним из крупнейших центров СССР по производству обогащенного урана. Расположен в пределах городской черты Ангарска.

В строении участка, отведенного под хранение НАО, принимают участие юрские образования присаянской свиты (J_{2ps}), перекрытые среднечетвертичными аллювиальными отложениями (Q_{2al}). Вскрытая мощность юрских образований составляет 1,3–4,5 м в интервале глубин от 4,5 до 10,2 м. Отложения представлены мелко-среднезернистыми песчаниками, выветрелыми и разрушенными до состояния суглинка, супеси и песка пылеватого (Вкладка 1, Рисунок 1). Песчаники сцементированы глинистым материалом, встречаются маломощные (до 10 см) слои угля. Коэффициент фильтрации от $2 \cdot 10^{-2}$ м/сут до $9,1 \cdot 10^{-3}$ м/сут. В минеральном составе преобладают кварц, плагиоклаз, КПШ, каолинита, иллит-сметкита, вермикулита, следов хлорита, амфибола и др. Глинистой составляющей содержится более 20 %, в отдельных образцах суглинков более 50 %.

На песчанниках залегают аллювиальные пески и супеси (Q_{2al}), представленные мелко- и среднезернистыми песками с прослоями супеси и суглинка. В элювиальных образованиях сохранились структура материнских пород и реликты в виде песчаников, алевролитов с прослоями угля. Песок мелкозернистый средней плотности с прослоями пылеватого, коэффициент пористости от 0,54 до 0,73. Минеральный состав унаследован от песчанников, доля глинистой составляющей более 30 %.

Участок находится на пологом водоразделе рек Ангара и Китой и IV-V надпойменных террасах Ангары. В рельефе прослеживается уклон в сторону р.Ангара, по направлению стока, уже начиная с гипсометрической отметки 450 м до поймы Ангары, распространены заболоченные участки. Первый водоносный горизонт представлен водами четвертичных

отложений. Глубина залегания подземных вод определяется естественной поверхностью земли, а на участках вертикальной организации рельефа – искусственной поверхностью. Рельеф уровневой поверхности грунтового потока отличается присутствием гидродинамического купола растекания вдоль линии размещения карт. Средняя величина уклонов на склонах достигает 0,01-0,02 м, что обеспечивает энергичное растекание техногенного инфильтрационного потока. Строение купола в гидрогеодинамическом отношении асимметрично, с юга-юго-востока наблюдается сгущение эквипотенциалей. Грунтовые воды от шламохранилищ движутся в северном-северо-восточном направлении в сторону Ангары, которая находится в ~5,5 км в северо-восточном направлении [Богуславский и др., 2012].

Мощность зоны аэрации, изменяется в интервале от 3 (С-63) до 9,5 м (С-55). После остановки сублиматного производства и уменьшения сброса техногенных вод отмечается деградация купола растекания, однако изменение гипсометрической поверхности, связанное с наличием вод в картах 311/5 и 311/6, продолжает проследиваться по данным мониторинга 2016 года. По солевому составу воды четвертичных отложений гидрокарбонатные $Ca > Mg > Na$. Минерализация составляет от 0,15 до 0,3 г/л.

Шламовое хозяйство состоит из 6 приповерхностных хранилищ (карт), которые представляют собой наземные открытые бетонированные емкости прямоугольной формы. До 1985 года технологическая схема предполагала сброс разбавленной осветленной части пульпы во внешнюю среду, поэтому, помимо бетонного основания, карты дополнительно изолировались битумом. В настоящее время содержимое карт частично испаряется, частично, несмотря на гидроизоляцию, попадает в подземный сток. Карты 311/1-2 выведены из эксплуатации и рекультивированы по проекту ФГУП ВНИПИЭТ, карты 311/3-4 частично рекультивированы, а 311/5-6 продолжают использоваться [Богуславский и др., 2012].

Воздействие комбината проявляется в виде формирования гидрохимической и относительно небольшой геохимической аномалий, сформированной по потоку грунтовых вод. От эксплуатируемых до настоящего момента шламохранилищ загрязнение распространяется с потоком подземных вод, с удалением от сооружения концентрации загрязняющих элементов постепенно уменьшаются, постепенно приближаясь к фоновым значениям. В водах отмечаются повышенные концентрации нитрат- (до 2,5г/л) и сульфат-ионов (до 3,7г/л), натрия (1,6 г/л) и аммония (до 0,24г/л). Выходов загрязненных вод на поверхность не зафиксировано [Богуславский и др., 2012, Boguslavsky et al, 2023].

Современный состав сбрасываемых растворов, а также грунтовые воды содержат незначительные концентрации урана до 4 мкг/л, что сопоставимо с фоновыми значениями. В отсутствии сорбентов как в грунтах зоны аэрации, так и в водовмещающих породах, максимальное накопление урана в грунтах не превышает 10 г/т и фиксируется только по превышению содержания фактического U над U(Ra). Гамма-фон на территории сооружений и на прилегающих ландшафтах находится в интервале

фоновых значений 10-15 мкР/час. За 60 лет эксплуатации за пределами сооружений не произошло формирования вторичных урановых аномалий.

Шламохранилище Электрохимического завода

Производственное объединение ЭХЗ расположено г. Зеленогорск Красноярского края. На основной промплощадке осуществляется технологический процесс и находятся хранилища твердых низкоактивных РАО. В 1,5 км на Ю-З от основной площадки размещается шламонакопитель.

В геологическом строении верхней части разреза принимают участие отложения камалинской свиты (J_{2km}), представленные аргиллитами, алевролитами и песчаниками. Они перекрываются гравийно-галечниковыми русловыми отложениями с песком. По данным бурения, на участке промзоны и за ее пределами гравийно-галечниковый горизонт, имея переменную мощность от 6,5 до 10 м, сплошь выстилает промытое рекой ложе долины вплоть до подножия Канско-Сыргильского водораздела. Выше горизонта галечников и гравелитов залегает прерывистый горизонт песков. Эти отложения в свою очередь перекрываются толщей супесей, суглинков и глин с маломощными линзами и пропластками песков мощностью от 9 – 11 м на водоразделе до 11 – 14 м на участке промплощадки. В суглинках отмечаются прослой с примесью органического вещества. Несмотря на общую выдержанность этой толщи, латерально она весьма неоднородна, и отдельные прослой песков и глин простираются на расстояние первых сотен метров. Среди суглинков встречаются отложения озерно-болотной фации, которые не образуют сплошного горизонта. Они формируют линзы округлой и удлиненной формы. Поскольку верхняя толща суглинков не является однородной и включает в себя маломощные прослой супесей и песков, то она не является водоупором, а представляет собой слой с затрудненной фильтрацией. Этим объясняется подъем уровня водоносного горизонта над подошвой слоя суглинков. Водоупором первого (четвертичного) водоносного горизонта является горизонт серых глин камалинской свиты юрского возраста (Вкладка 1, Рисунок 2).

Промплощадка вместе с хранилищами ТРО расположена на пологом левом борту долины р. Кан, примерно в 150-200 м от русла. Шламонакопитель расположен практически на оси водораздела рек Кан и Сыргил. В месте расположения шламохранилищ мощность покрова суглинков находится в интервале 9-11 м. Расстояние от дна карт до водоносного горизонта составляет 5-7 метров.

Согласно геолого-фильтрационной модели на участке шламонакопителя первый безнапорный водоносный горизонт залегает на поверхности слабо проницаемых юрских глин, которые являются водоупором. Водовмещающими породами являются покровные суглинки с прослоями супесей и верхняя, местами трещиноватая, выветрелая часть пласта глин [Ковалев и др., 2009а, Богуславский и др., 2023].

Техногенный поток после смешения с грунтовыми водами, делится на две части – одна мигрирует в южном направлении к Сыргилу, вторая в северном направлении движется к реке Кан. Основной объем стока происходит в долину р. Сыргил, его можно оценить следующим образом:

перепад напоров между водоразделом и поймой достигает 25 м, уклон потока, стекающего по борту долины, составляет 0,125. Разгрузка осуществляется в торфяники заболоченной поймы, которые дренируются руслом р. Сыргил.

Сток безнапорных вод в направлении к р. Кан затруднен из-за слабого гидравлического уклона ($0,03 \div 0,05$) и малой эффективной мощности водоносного горизонта ($0,5 \div 1$ м), который на участке северного контура объекта залегает в кровельной зоне выветривания юрских глин. Расчет показывает, что в этих условиях при коэффициенте фильтрации 0,3 м/сут., в сторону Кана уходит ~ 4 % стока, а скорость распространения загрязнения составляет ~ 10 метров в год [Ковалев и др., 2009].

Шламонакопитель представляет собой грунтовые котлованы – 2 карты с обваловкой, в которые поочередно сливаются жидкие отходы. Днища карт шламонакопителя, сложенные суглинком, уплотнены на глубину 0,5 м.

Хранилище твердых НАО на территории предприятия представляют собой приповерхностные пункты хранения траншейного типа. Основную долю ТРО составляют шлаки, шламы, золы, металлолом, которые проходят кислотно-щелочную дезактивацию и промывку водой. Группы траншей имеют размеры по дну 2,6 м и глубину от 3 до 4,5 м, длина которых варьируется от 25 до 100 м. Хранилища дополнительно оборудованы снизу фильтрационным барьером, представляющим собой метровый слой глин Компановского месторождения. Сверху траншеи перекрываются глиняным замком, препятствующим попаданию атмосферных осадков.

Воздействие комбината проявляется в виде формирования гидрохимических аномалий от карт шламохранилища. В водах отмечаются повышенные концентрации нитрат- и сульфат-ионов, кальция. Концентрации урана в грунтовых водах находятся на уровне фона и изменяется от 6 мкг/л на участке шламохранилищ, до 15 мкг/л. Выявлены аномальные содержания урана в отложениях, подстилающих шламохранилища (до 106 г/т [Ковалев, 1996]). Вторичная урановая аномалия сформировалась также в отложениях заболоченной поймы Сыргила (C_U до 22г/т). В донных отложениях Сыргила повышенных концентрация урана в пределах фоновых значений (2-5 г/т), воздействия предприятия можно проследить по неравновесному соотношению изотопов урана. На участке твердых НАО аномальных содержаний не выявлено. Гамма-фон на территории сооружений за пределами карт находится в интервале фоновых значений 10-15 мкР/час.

Хвостохранилище Новосибирского завода химических концентратов

НЗХК расположен в пределах Новосибирска, к северо-востоку от основной промплощадки, на удалении 7 км от завода и в 5 км от городской черты расположено шламохранилище. Шламовое хозяйство состоит из 3-х секций: первая – законсервирована; вторая – действующая; третья – недостроенная. Первая и вторая секции хвостохранилища представляют собой пруды-отстойники овражно-балочного типа, созданные путем перегораживания вершины Пашенского лога дамбой с забутованным

основанием. Дамба второй секции перегораживает лог на расстоянии ~500 м от дамбы первой секции.

В строении территории принимают участие палеозойские отложения, образования коры выветривания, а также слагающие верхний структурный ярус отложения кайнозоя. Верхнедевонские-нижнекаменноугольные нерасчлененные отложения отмечаются на глубинах от 12 м до 50 м, они перекрываются отложениями древней коры выветривания мощностью 8-10 м, верхняя часть которой представлена пестроцветными глинами. Они перекрываются сплошным чехлом четвертичных отложений. Неоген-четвертичные нерасчлененные отложения кочковской свиты (N_2-Q_{1kc}) имеют мощность 3-10 м. Представлены плотными глинами, от тугопластичных до полутвердых.

Кочковская свита перекрывается отложениями красnodубровской свиты (Q_{1kd}) аллювиально-озерного генезиса мощностью от 15 до 17 м. На участке размещения шламохранилищ свиту можно разделить на 3 пачки: 1) в основании выделяется пачка суглинков, мощностью 3-9 м. Суглинки серовато-коричневого и голубовато-серого цвета слабодопроницаемые ($K_f < 0,001$ м/сут); 2) выше пачка, представленная переслаиванием желтовато-бурого суглинка с супесями и мелкозернистыми песками, супеси и пески этой пачки являются наиболее водопроницаемыми ($K_f 1,5$ м/сут) грунтами в районе хвостохранилища, и именно к ним приурочен первый водоносный горизонт, который является напорно-безнапорным, мощность пачки изменяется от 2 до 9 м; 3) верхняя пачка отложений красnodубровской свиты представлена лессовидными желтовато-бурыми суглинками. Их мощность составляет 8-15 м и достигает максимальных значений на водораздельных участках, примыкающих к хвостохранилищу с запада и юго-запада ($K_f 0,001-0,01$ м/сут).

Красnodубровская свита перекрывается чехлом верхнечетвертичных-современных желто-бурых суглинков ($pQ_{2.3}$). Они выстилают территорию непрерывным чехлом мощностью от 10 м (на водоразделах) до 2-3 м в понижениях рельефа эолового генезиса [Волков и др, 1987]. На участке покровные отложения играют важную роль, отделяя высокопроницаемую пачку супесей и песков красnodубровской свиты от содержимого второй секции хвостохранилища, расположенной в естественном логу.

Речная сеть района относится к бассейну р. Барлак – правому притоку р. Оби. Участок хвостохранилища находится в верховьях ручья Пашенский. Протяженность ручья около 5,5 км. В 4,5 км ниже хвостохранилища ручей зарегулирован небольшой плотиной, образовавшей Качимовский пруд. Далее ручей впадает в реку Пашенка, который зарегулирован еще одной плотиной образовавшей озеро Гнилое. Главные особенности гидрогеологических условий участка состоят в следующем: 1) первый от поверхности водоносный горизонт приурочен к пласту пылеватых песков и супесей в средней части красnodубровской свиты; 2) в водораздельной части и в верховьях логов вмещающих 1 и 2 секции хвостохранилищ подземные воды первого от поверхности водоносного горизонта обладают напором, сохранению напорного режима в водоносном пласте способствуют хорошие водоупорные свойства перекрывающей толщи суглинков (верхняя пачка красnodубровских суглинков); 3) до

строительства хвостового хозяйства днища логов были сырые заболоченные, но без признаков поверхностного водотока. Водотоки, обследованные в соседних системах логов, позволяют предполагать наличие рассеянной разгрузка грунтовых вод, фильтрующихся через торфы по глинистому днищу лога. По данным бурения, в днище лога сформирован слой торфа мощностью ~1 м, по которому идет фильтрация в ручей Пашенский в настоящее время; 4) на карте гидроизогипс отчетливо фиксируется связь пруда второй секции с первым водоносным горизонтом, причем в верхней части отмечается его разгрузка, а в нижней части фиксируется фильтрация воды из водохранилища через пески правого борта; 5) дамба пруда 2-й секции хвостохранилища – «фильтрующая»; 6) общее генеральное направление разгрузки грунтовых вод от водораздельной области питания в долину ручья Пашенский и его правых притоков. Таким образом, в бортах лога, в котором размещаются секции шламоохранилища, выходит на поверхность обводненная средняя пачка переслаивающихся супесей и песков краснодубровской свиты, к которой приурочен первый водоносный горизонт. В результате этого в карту хвостохранилища постоянно поступает ~ 4000 м³/год грунтовых вод. Эти воды не позволяют вывести НАО из зоны активного водообмена без дополнительных мероприятий по отводу грунтовых вод [Богуславский и др., 2014б].

Первая секция хвостохранилища функционировала с 1954 до 1964 г. Специальные противофильтрационные мероприятия здесь не проводились, её консервация имела место с 1990 по 2003 годы. Сейчас это спланированная площадка, покрытая растительностью. С 1964 г. была введена в эксплуатацию и используется до настоящего времени 2-я секция хвостохранилища. Как и первая, вторая секция представляет собой буферный пруд-отстойник овражно-балочного типа, созданный путем перегораживания раздвоенной вершины Пашенского лога дамбой с забутованным основанием, и расположена непосредственно за первой секцией по направлению течения Пашенского ручья. До 2001 г. профильтровавшиеся воды поступали в водный сток Пашенского лога. В 2001 г. с целью исключения попадания вод в гидрографическую сеть был построен дренаж. Согласно проекту, воды, фильтрующиеся через дамбу, возвращаются обратно во 2-ю секцию.

Так как завод был перепрофилирован, отходы первого и второго поколения полностью различаются. На первом этапе нарабатывались два типа отходов: хвосты гидратных кеков и рудные пески, они отличаются наличием в составе дочерних элементов уранового ряда, а также спутников урановой минерализации: тория, мышьяка, свинца и др. Отходы второго поколения не содержат дочерних элементов, в них отсутствуют тяжелые металлы. На ранних этапах работы предприятия по существующим нормативам допускалась использование рудных песков в строительстве производственных объектов, в частности, эти пески являются основанием дамб первой и второй секции хвостохранилища. Хвосты гидратных кеков составляют основной объём шламов первой и второй секциях хвостохранилища. Отходы второго поколения в виде чехла мощностью 1-3 метра перекрывают хвосты гидратных кеков во второй (эксплуатируемой)

секции. Отложения первого и второго поколения имеют заметное влияние на состав вод второй секции и грунтовых вод, концентрация урана в водах шламохранилища достигает 3 мг/л, что существенно превышает концентрации урана в современном сбросе. На современном этапе отложения первой и второй секции можно объединить в единый пункт хранения НАО.

Гидрохимическая аномалия участка распространяется от карты шламохранилища с поверхностным стоком и распространяется на расстояние ~ 7 км с удалением от сооружения, под влиянием впадающих ручьёв концентрации загрязняющих элементов постепенно уменьшаются, приближаясь к фоновым значениям. В водах отмечаются повышенные концентрации нитрат- и сульфат-ионов, натрия кальция. Концентрация урана снижается от 1 мг/л до 2-5 мкг/л. Геохимические аномалии выявлены непосредственно на участке размещения шламохранилища в подстилающих грунтах до 0,05 вес. % . По руслу ручья в донных и пойменных отложениях аномальные содержания пролеживаются на такое же расстояние, с концентрациями от 0,1 до 0,001 вес. %.

Глава 4 Экспериментальное моделирование процессов миграции Формы нахождения урана в образцах РАО

Единый технологический подход к утилизации кислотных отходов обуславливают схожие черты минерального состава шламов. При нейтрализации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ раствор быстро достигает пересыщения по отношению к кальциту, доломиту, бариту, гипсу и бассаниту $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Если в исходных растворах содержатся высокие концентрации фторид-иона, то при нейтрализации происходит образование флюорита CaF_2 , который в отдельных случаях может слагать основную массу отходов (АЭХК). Несмотря на исходно высокие концентрации нитрат-иона, благодаря высокой растворимости его соединений, нитраты мигрируют с жидкой фазой так же, как и хлорид-ион. Уран находится в рассеянной форме, в новообразованных фазах, в частности, гипса [Nalivaiko et al., 2023], либо образует самостоятельные выделения моно- и полиуранатов кальция переменного состава, размером до 10 микрон. Исследованные пробы в шламах содержат заметную долю до (20 %) рентгеноаморфной составляющей, это связано, по-видимому, с высокой скоростью кристаллизации новых фаз, которые остаются в мелкодисперсном состоянии [Богуславский и др., 2013].

Фторидно-сульфатные шламы АЭХК основными минеральными фазами твердого осадка являются флюорит низкой степени кристалличности, в подчиненном количестве содержится гипс, брусит, кальцит, кварц, амфибол, параалюмогидрокальцит $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, эттрингит $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Встречаются отдельные выделения уранатов кальция. Судя по установленному соотношению Ca/U 1,7, в отдельных зернах можно предположить наличие рентгеноаморфной X-фазы [Atkins et al., 1988; Сокол и др., 2016]. Cu – 0,23% (Вкладка 2, Рисунок 3Г) [Шемелина и др., 2013а].

Карбонатные шламы ЭХЗ представлены кальцитом и гипсом, эттрингитом. Малые примеси (5-10 %) составляют кварц, (гидр)оксиды

железа. Найдены следы (1-5 %) Na-Al сульфата $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, бассанита, рапидкрикита $\text{Ca}_2(\text{CO}_3)\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, флюорита. Минеральных фаз с высоким содержанием урана не установлено, это связано с существенно более низким содержанием урана ($C_U - 0,01$ %), отходы содержат высокие концентрации тяжелых металлов (Zn, Ni, Cu, Cr).

Рудные пески НЗХК. Породообразующие: мусковит, хлорит, полевые шпаты, гипс, кальцит, доломит, сидерит, каолинит; рудные: пиролюзит, вернадит, манганит, пирит, галенит, гематит, гетит, барит, уранинит. Соотношение между породообразующей и рудными составляющими составляет 85 и 15 % соответственно. Урановые фазы— уранинит ($C_U 0,04$ %) отходы содержат дочерние урана (Вкладка 2, Рисунок 3А).

Хосты гидратных кеков НЗХК. Преобладает гипс, в подчиненном количестве кварц, слюда, плагиоклаз, хлорит, доломит, стронцианит, барит, гематит, оксиды урана ($C_U - 0,15$ %). Рентгеноаморфные фазы не поддаются точной расшифровке, однако можно предполагать сульфаты ряда металлов. Кроме урана отходы содержат дочерние элементы урана, а также элементы сопутствующие урановому оруденению: As, Pb, Sb (Вкладка 2, Рисунок 3Б).

Карбонатно-сульфатные шламы (отходы второго поколения) НЗХК. Основные фазы – гипс, кальцит; примеси сложных сульфатов – бенторита $\text{Ca}_6(\text{AlCr})_2 (\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, этtringита $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, вольтаита $\text{K}_2(\text{Fe}_5\text{Fe}_4)(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, сложный оксид манганалюмоксид, бассанит, барит и др. Уран находится как в рассеянной форме, так и образует самостоятельные выделения моно- и полиуранатов кальция переменного состава размером до 10 микрон. $C_U - 0,14$ %, отходы содержат высокие концентрации циркония до 0,25 % (Вкладка 2, Рисунок 3В).

Определение закономерностей выщелачивания урана из образцов РАО

Для моделирования процессов взаимодействия шламов с природными водами после прекращения эксплуатации шламохранилищ проведены динамические эксперименты по выщелачиванию шламов, а также эксперименты по ступенчатому выщелачиванию.

На Рисунке 4 (Вкладка 2) показано изменение УЭП выщелатов и C_U урана в ходе экспериментов. Продолжительность выщелачивания 80 суток, скорость потока 2,5-3,5 мл/час. Концентрация $(\text{SO}_4)^{-2}$ в начальный момент может достигать 1,5-3,0 г/л, кальция до 0,97 г/л, они резко снижаются уже на 20-25 сутки, за исключением растворов, выщелачивающих гидратные кеки НЗХК. Превышение в 1,5-2 раза концентраций этих ионов относительно константы растворимости гипса ($\text{IP} 10^{-4,58}$), свидетельствует об исходном наличии в шламах сложных солей и остатков непрореагировавшего $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Остальные ионы находятся в подчиненном количестве.

В ходе экспериментов образцы шламов выщелачиваются в разной степени: 6 % шлам АЭХК, 39 % шлам ЭХЗ, 47 % карбонатно-сульфатный шлам НЗХК, 64 % гидратные кеки НЗХК. В первых порциях раствора концентрация урана достигала 3 мг/л (шлам, кеки и пески НЗХК), после выщелачивания основной массы гипса она снижалась до 0,25-0,7 мг/л, а на заключительной стадии составляла 0,1-0,2 мг/л. Значительно меньше

выносятся уран из шламов АЭХК и ЭХЗ ($< 0,5$ мг/л). При взаимодействии вещества отходов НЗХК с растворами в первых порциях высокое содержание урана совпадает с измеренным в шламохранилище *in situ*, при этом до 20 % его входит в водорастворимую и ионообменную фракции. Общий вынос урана составил от 0,9 % (ЭХЗ) до 16,0 % (гидратные кеки), поэтому отмечается увеличение удельной активности шламов [Богуславский, 2013]. Сопоставляя результаты динамического эксперимента с распределением урана по фракциям, следует отметить, что рудных песков и гипсовых шламов процент выноса урана совпадает с суммой водорастворимой и обменных фракций, тогда как для остальных образцов процент выноса в был в 2-7 раз меньше суммы водорастворимой и подвижных фракций, что может быть объяснено формированием минералов урана в ходе эксперимента [Yin M. et al. 2019].

На Рисунке 5 (Вкладка 2) показаны результаты моделирования растворения урансодержащего шлама подземными водами [Gaskova et al., 2015]. На начальных этапах влияние отходов является преобладающим, совокупность этtringита, гипса, кальцита, флюорита и хлорита стабильна (вода/порода 50). С увеличением объемов прошедшей воды, минеральные комплексы включают в себя хлорит, кальцит, флюорит, примесь цеолитоподобной фазы $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В долгосрочной перспективе в условиях промывного режима в хранилище останутся только инертные гидроксиды алюминия и железа (вода/порода 5000). Как и в эксперименте, концентрации SO_4^{2-} и Ca^{2+} являются высокими в начале взаимодействия (5000 и 650 мг/л) и снижаются до 123 и 74 мг/л, соответственно, при соотношении вода/порода 250.

В расчете в первых объемах элюента в раствор высвобождалось до 3 мг/л урана из-за растворения $\text{UO}_2\text{CO}_{3(s)}$ и $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, далее оставался в системе только $\text{CaUO}_4(\text{тв.})$. Фазу CaUO_4 в отходах не зафиксирована, она получена по результатам моделирования, по литературным данным она может формироваться в условиях зоны гипергенеза как в техногенных системах при избытке кальция [Rai et al., 1998; Gorman-Lewis et al., 2008; Wang et al., 2017], так и в природных даже при $T < 50$ °C [Othmane et al., 2013].

Для сравнения были проанализированы формы нахождения урана в твердых РАО, которые нарабатываются при термической ликвидации загрязненного оборудования. Они содержат высокие содержания металлов в крупных фракциях (90 %), в алевритовой фракции, которая отбиралась для экспериментов ($< 0,5$ мм) содержание металлов составляло: Al > 30 %, Fe > 5 %, Cu > 2 %, U 0,2-0,3 %. При этом основная доля урана > 80 % смывается только раствором 1M HNO_3 , а доля водорастворимых и ионообменных форм урана составила 4,4 %. Как показали расчеты, в условиях потенциального контакта этих отходов с грунтовыми водами, окисление металлического алюминия и железа приводит к образованию гетита и гиббсита по реакциям: $\text{Fe}^0 + 0,5\text{O}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH}$ и $\text{Al}^0 + 0,5\text{O}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlOOH}$, при этом формируются следующие факторы, препятствующие миграции урана – снижение окислительно-восстановительного потенциала в водах, что переводит уран в степень окисления U(IV); образование минералов, которые являются хорошими

сорбентами, вероятно для данных условий активизация и изменение состава бактериального сообщества [Водяницкий, Минеев, 2015]. Преобладающей формой нахождения урана в растворах, согласно результатам моделирования, будет нейтральный гидроксокомплекс $U(OH)_4^0$. Эти отходы наименее опасны, поскольку позволяет активизировать мощный окислительно-восстановительный барьер, ведущий к иммобилизации урана.

Очистка подземных вод в зоне влияния шламохранилищ стимулируем микробных сообществ

Эксперименты по биосорбции проводились на грунтовых водах шламохранилищ предприятий ЯТЦ по единой схеме [Boguslavsky et al., 2023]. Здесь наиболее подробно описаны результаты экспериментов с грунтовыми водами НЗХК, которые являются типичными для всех участков. Для эксперимента использованы три пробы подземных вод и грунтов, отобранных с глубины 7-9 м на разном расстоянии от действующей карты шламохранилища. Образец 1 характеризует естественный фон участка, он находится на удалении более 300 метров выше по потоку от хранилища. Образец 3 – это вода из скважины, находящейся на расстоянии ~10 м от границы шламохранилища, где разбавление техногенных вод грунтовыми проявлено минимально. Образец 2 отобран из скважины на расстоянии ~150 м по потоку грунтовых вод (Таблица 1).

Микробиологические параметры грунтовых вод. В пробах грунтовых вод обнаружено разнообразное микробное сообщество, включающее бактерии аэробного и анаэробного типов метаболизма. В пробах 2 и 3 численность денитрифицирующих и сульфатредуцирующих бактерий была больше, чем в фоновой скважине. В пробе 3 обнаружено максимальное количество денитрификаторов и сульфатредукторов (Вкладка 3, Рисунок 6). Исключением являются Fe-редукторы, преобладающие в фоновых водах, жизнедеятельности которых способствуют анаэробные условия (отрицательные значения Eh). При неглубоком расположении грунтовых вод ввиду недостатка органического вещества и окислительной обстановки, природная денитрификация развивается слабо [Водяницкий, Минеев, 2015].

Необходимое условие протекания реакции денитрификации – это соблюсти баланс между содержанием окислителя (нитрата/нитрита), как акцептора электронов, и восстановителя, т.е. донора электронов. Оптимальным донором электронов для денитрифицирующего микробного сообщества служила молочная сыворотка – богатый субстрат, содержащий разнообразные органические и минеральные вещества, в том числе калий и фосфор [Slavov, 2017]. На Рисунке 7 (Вкладка 3) приведены результаты определения изменения концентраций сульфатов, нитратов, нитритов и значения Eh вод в ходе эксперимента, как видно время денитрификации и сульфатредукции зависит от исходной минерализации. Сначала происходит снижение концентрации $(NO_3)^-$ и только после денитрификации начиналось восстановление $(SO_4)^{-2}$. Нитрит является

промежуточным продуктом восстановления нитрата поэтому его содержание при денитрификации первоначально возрастает и становится ниже предела обнаружения при снижении концентрации нитратов до 100 – 150 мг/л.

Таблица 1. – Химический состав исследуемых проб

Образец /параметр		1 (фон.)	2 (средн.)	3 (макс.)
pH		7,01	6,80	6,97
Eh	мВ	-190	-28	90
Минерализация	г/л	0,47	3,83	14,91
Cl ⁻	мг/л	11	590	3200
HCO ₃ ⁻	мг/л	549	161	180
NO ₃ ⁻	мг/л	12,2	1124	6169
SO ₄ ²⁻	мг/л	30	1769	470
Ca	мг/л	123	56	1436
Mg	мг/л	33,2	114,4	65,5
Na	мг/л	0,24	685	1249,8
Mn	мг/л	0,40	2,3	1,29
Fe	мг/л	0,01	10,7	< 0,01
Cu	мг/л	0,20	3,2	0,59
Zn	мг/л	0,14	0,31	0,19
U	мг/л	0,002	0,0008	1,58

В этих экспериментах отмечается выпадение двух генераций осадка. Осадок (I) светлого цвета появлялся через несколько часов после добавления молочной сыворотки. Осадок (II) темного цвета выпадал одновременно со снижением содержания сульфат-ионов. После завершения экспериментов анализ твердой фазы, проведенный на СЭМ-EDX, позволил установить, что эти фазы отличаются как по морфологии, так и по составу. Фаза (I) представлена неоднородными частицами с обилием острых граней. Она содержит более высокие концентрации P и Ca и не содержит урана (Вкладка 3, Рисунок 8А). Появление этой фазы в первые часы после смешивания растворов позволяет предположить причиной её образования резкое пересыщение растворов. Фаза (II) представлена агрегатами, сложенные большим количеством сферических и продолговатых частиц 1-5 микрон (Вкладка 3, Рисунок 8Б). Она содержит существенно больше S, Fe, Na, K, Cu достигает 5,36 масс.%, и формируется в результате деятельности сульфатредуцирующих бактерий.

Термодинамическое моделирование форм нахождения элементов в растворах, отобранных в ходе эксперимента, позволило проследить смену валентного состояния ряда элементов при измеренных pH-Eh (Таблица 2). Отдельные авторы отмечают увеличение pH при микробной денитрификации [Wiesmann, 1994], однако в наших экспериментах изменения не установлено и расчет проведен для pH 6,8-7,0. Протекание биологических процессов зависит от редокс пар, т.е. донора и акцептора электронов [Strakhovenko и др., 2018]. Существует так называемая «геохимическая лестница» (Reerburgh, 1982), согласно которой при смещении Eh от окислительных условий к восстановительным, первыми

восстанавливаются нитраты (как в эксперименте), потом Mn, за которым следует пара $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$, восстановление серы должно следовать за восстановлением железа, а восстановление урана сильно зависит от присутствия его карбонатных комплексов [Галицкая и др., 2016]. В средах, бедных CO_2 , равновесие $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$ находится в области восстановления железа. Однако равновесие $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{U}^{4+}$ резко сдвинуто вниз по оси Eh. Микробные сообщества посредством изменения Eh-pH среды влияют на подвижность и формы миграции урана. В частности, формирование микробных метаболитов способствовало удалению урана из раствора за счет формирования крупных агрегатов более 2,4 мкм, что снижает риск миграции урана в коллоидных и псевдоколлоидных формах. Моделирование ступенчатого протекания процессов, влияющих на распределение переменного-валентных элементов между раствором и твердой фазой, показало, что удалению урана способствовало осаждение двух типов соединений – фосфатов (PO_4^{3-} поступают с сывороткой) и оксидов U(IV). Оксиды U(IV) появляются при восстановлении сульфатов и появлении пирита (черный осадок).

Таблица 2. – Результаты термодинамического моделирования форм нахождения элементов

Проба 1, Eh -190 мВ, pH 7	Проба 2, Eh -28 мВ, pH 6,8	Проба 3, Eh 90 мВ, pH 6,97
Fe(2) $1,791 \times 10^{-7}$ общ	Fe(2) $1,916 \times 10^{-4}$ общ	Fe(2) $1,789 \times 10^{-7}$ общ
FeHCO_3^{3+} $1,221 \times 10^{-7}$	Fe^{+2} $1,174 \times 10^{-4}$	Fe^{+2} $1,228 \times 10^{-7}$
Fe^{+2} $5,063 \times 10^{-8}$	FeHCO_3^{+} $5,211 \times 10^{-5}$	FeHCO_3^{+} $4,586 \times 10^{-8}$
FeCO_3 $5,398 \times 10^{-9}$	FeSO_4 $2,004 \times 10^{-5}$	FeSO_4 $5,715 \times 10^{-9}$
Fe(3) $9,001 \times 10^{-16}$ общ	Fe(3) $3,672 \times 10^{-10}$ общ	Fe(3) $2,042 \times 10^{-10}$ общ
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $7,288 \times 10^{-16}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $2,590 \times 10^{-10}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $1,577 \times 10^{-10}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}$ $1,691 \times 10^{-16}$	Mn(2) $4,187 \times 10^{-5}$ общ	Mn(2) $2,348 \times 10^{-5}$ общ
Mn(2) $7,281 \times 10^{-6}$ общ	Mn^{+2} $3,364 \times 10^{-5}$	Mn^{+2} $1,995 \times 10^{-5}$
Mn^{+2} $6,500 \times 10^{-6}$	MnSO_4 $7,171 \times 10^{-6}$	MnSO_4 $1,445 \times 10^{-6}$
MnCO_3 $4,273 \times 10^{-7}$	MnCl^{+} $3,834 \times 10^{-7}$	MnCl^{+} $1,253 \times 10^{-6}$
MnHCO_3^{+} $2,274 \times 10^{-7}$	MnCO_3 $2,279 \times 10^{-7}$	MnNO_3^{+} $5,278 \times 10^{-7}$
MnSO_4 $1,230 \times 10^{-7}$	MnNO_3^{+} $2,215 \times 10^{-7}$	MnCO_3 $1,624 \times 10^{-7}$
U(4) $4,201 \times 10^{-5}$ общ	MnHCO_3^{+} $2,167 \times 10^{-7}$	MnHCO_3^{+} $1,080 \times 10^{-7}$
$\text{U}(\text{OH})_4$ $4,201 \times 10^{-5}$	U(4) $4,032 \times 10^{-5}$ общ	U(4) $1,981 \times 10^{-9}$ общ
U(6) $6,807 \times 10^{-11}$ общ	$\text{U}(\text{OH})_4$ $4,032 \times 10^{-5}$	$\text{U}(\text{OH})_4$ $1,981 \times 10^{-9}$
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ $4,052 \times 10^{-11}$	U(6) $1,684 \times 10^{-6}$ общ	U(6) $4,201 \times 10^{-5}$ общ
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{-2}$ $2,630 \times 10^{-11}$	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{-2}$ $8,494 \times 10^{-7}$	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ $2,311 \times 10^{-5}$
UO_2CO_3 $7,639 \times 10^{-13}$	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ $4,590 \times 10^{-7}$	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{-2}$ $1,569 \times 10^{-5}$
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$ $4,781 \times 10^{-13}$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$ $1,299 \times 10^{-7}$	$(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^{-}$ $1,18 \times 10^{-6}$
S(-2) $3,805 \times 10^{-5}$ общ	UO_2CO_3 $9,090 \times 10^{-8}$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$ $4,695 \times 10^{-7}$
H_2S $2,449 \times 10^{-5}$	$(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^{-}$ $7,60 \times 10^{-8}$	UO_2CO_3 $3,347 \times 10^{-7}$
HS^{-} $1,356 \times 10^{-5}$	S(6) $6,976 \times 10^{-3}$ общ	$(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{-6}$ $1,310 \times 10^{-8}$
S(6) $2,743 \times 10^{-4}$ общ	SO_4^{-2} $5,117 \times 10^{-3}$	S(6) $4,894 \times 10^{-3}$ общ
SO_4^{-2} $2,358 \times 10^{-4}$	CaSO_4 $1,640 \times 10^{-3}$	SO_4^{-2} $3,075 \times 10^{-3}$
CaSO_4 $3,601 \times 10^{-5}$	NaSO_4^{-} $1,921 \times 10^{-4}$	CaSO_4 $1,345 \times 10^{-3}$
NaSO_4^{-} $2,314 \times 10^{-6}$	FeSO_4 $2,004 \times 10^{-5}$	NaSO_4^{-} $4,715 \times 10^{-4}$
MnSO_4 $1,230 \times 10^{-7}$	MnSO_4 $7,171 \times 10^{-6}$	

Можно сделать вывод, что восстановление $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^{-2}$, Fe^{+3} , U^{+6} может быть активировано добавлением питательных растворов к микробным сообществам непосредственно в водоносном горизонте, что означает перспективность очистки загрязненных вод биохимическим методом. Максимальная эффективность подобной ремедиации возможна при промежуточном уровне загрязнений (до 5-6 г/л), а в условиях пиковых концентраций загрязняющих компонентов деятельность микроорганизмов будет подавляться (Вкладка 4, Рисунок 9). Этот метод подходит для застойных вод, либо участков с небольшими скоростями фильтрации. При высокой скорости распространения грунтовых вод растворы могут выходить на поверхность до того, как микроорганизмы успеют разложить $(\text{NO}_3)^-$ и $(\text{SO}_4)^{-2}$. Время протекания денитрификации и сульфатредукции для пробы с минерализацией 20,5 г/л превышает 400 суток [Boguslavsky et al., 2023].

Эксперименты по иммобилизации урана вмещающими грунтами

Для оценки иммобилизационного потенциала вмещающих грунтов проводились эксперименты, нацеленные на понимание механизмов поглощения урана разными типами отложений, определялись сорбционные параметры пород. Вмещающими, как правило, являются алюмосиликатные грунты – супеси, суглинки и глины. На двух площадках разгрузка грунтовых вод происходит в отложениях заболоченных пойм, поэтому изучались образцы торфа с территории шламохранилищ и фоновых участков. Торфы представляют дополнительный интерес, так как могут использоваться при рекультивации для создания сорбционно-восстановительных геохимических барьеров. Максимальное насыщение оценивалось, прежде всего, из анализа эмпирических данных, грунты на границе сооружений, десятилетия контактируя с повышенными концентрациями урана в растворах, достигали предельной для сформировавшихся условий степени насыщения. Грунты, для которых эмпирические данные отсутствовали, насыщались ураном в ходе лабораторного эксперимента. Формы нахождения урана в загрязненных грунтах оценивались ступенчатым выщелачиванием. Уровни накопления урана грунтами в реальных условиях заметно превышают значения, полученные в экспериментальных работах. Причин этому несколько 1) при продолжительном контакте грунтов происходит более полная проработка и во взаимодействие вступают не только периферийные части, а вся масса породы; 2) на участках под картами активность свободного кислорода существенно ниже, что влияет на окислительный потенциал растворов.

Механизмы сорбции урана глинистыми минералами хорошо изучены, уранил может входить в межслоевую позицию глинистых минералов, сорбироваться на краевых дефектах минералов, присоединяться при помощи водородных связей [Ревердатто и др., 2006, 2007; Путилина и др., 2014; Разворотнева и др., 2016; Romanchuk et al., 2020]. Водородные связи обладают наименьшей энергией, поэтому благодаря им уранил не выводится из раствора, а скорее задерживается в потоке, отставая от кислотных ионов [Ковалев и др., 1996а]. Сорбция зависит от многих факторов, ведущими из которых будут pH, Eh, ионная сила растворов, наличие карбонат ионов, содержания глинистых минералов их структур [Гаськова, 2009; Kim et al., 2015, Campbell et al., 2015; Разворотнева и др., 2016].

Для участка АЭХК выявлено наиболее низкое поглощение, предельные значения не превысили 11 г/т. При насыщении в лабораторных условиях средняя концентрация урана для выделенной пелитовой составляющей супеси – 9,2 и 3,4 г/т (для фоновых и минерализованных техногенных вод соответственно), в образцах суглинков – 5,8 и 3,8 г/т. Такие низкие показатели сорбции связаны с преобладанием кварца и полевых шпатов в алевролитовой и алевролитовых фракциях, глинистые минералы в этих грунтах находятся в подчиненных концентрациях (~ 5 %). Результаты ступенчатого выщелачивания показали, что доля подвижных форм (водорастворимая и ионообменная) составляет 50-54 %. Таким образом, эти грунты не являются значимым геохимическим барьером для распространения загрязнения.

На участке ЭХЗ, по данным Ковалева В.П. [1996б], в суглинках непосредственно под картами ЭХЗ установлены концентрации U от 33 до 105,6 г/т. В наших работах в грунтах, окружающих карты, для суглинков установлена предельная концентрация 13,1 г/т на участках с примесью лигнитового материала. Методы СЭМ и авторадииграфий не позволили выявить собственных урановых фаз. Экспериментальное насыщение ураном, в зависимости от характеристик растворов, изменяется от 18 до 72 г/т, что сопоставимо с эмпирическими наблюдениями. Доля подвижных форм урана находится на уровне 10-20 % (Богуславский и др., 2011).

Для участка НЗХК C_U в грунтах, отобранных при бурении изменялись от 50 до 230 г/т. Наиболее насыщенные грунты отмечены в грунтах подстилающих шламохранилище. В экспериментах по насыщению суглинков предельные концентрации урана составили ~ 104 г/т (исходный раствор UO_2^{2+} 1 мг/л). Эксперименты по ступенчатому выщелачиванию показали, что доля подвижных форм в этих отложениях может достигать 15-23 % в грунтах на участке и 20-27% в грунтах, насыщенных экспериментально.

В отличие от алюмосиликатных пород, органоминеральные отложения, кроме собственно сорбции, способны снижать в растворах Eh, способствуя осаждению урана. Сорбционная способность торфа объясняется сильной ассоциацией урана с природным органическим веществом [Sachs et al., 2006; Regenspurg et al., 2010; Janot et al., 2016; Dublet et al., 2017]. Методом ИК-спектроскопии показано, что интенсивность полос поглощения в области с максимумами при 1410 и 1720 cm^{-1} снижается при взаимодействии низинного, переходного и верхнего вида торфов с раствором иона уранила 10^{-3} г/л, причем, увеличение pH раствора усиливает этот процесс. Это связано с переходом карбоксильной группы гуминовых кислот в ионизированную форму за счет диссоциации $-COOH > H^+ + COO^-$ с последующим взаимодействием этой отрицательно заряженной группы с положительно заряженным UO_2^{2+} . Карбоксилатная группа интенсивно поглощается в области валентных колебаний 1580-1590 cm^{-1} . Появление этих полос поглощения в ИК-спектрах является прямым доказательством взаимодействия $-COOH$ группы гумусовых кислот с катионами уранила. Интенсивность линий поглощения в области 1720 cm^{-1} спектра сильно колеблется в зависимости от содержания свободных карбоксильных групп больше, чем в низинном торфе. Вследствие этого в ИК-спектрах низинного торфа наблюдается снижение интенсивности полосы 1720 cm^{-1} и появляются две новые полосы с максимумами при 1590-

1580 см⁻¹ и 1400 см⁻¹, подтверждающие образование солевых форм в карбоксигруппе. Также наблюдаются интенсивные широкие полосы поглощения в области 3450-3330 см⁻¹, обусловленные гидроксильными группами, связанными водородными связями. Для низинного торфа наблюдаются полосы в диапазоне 1250-1230 см⁻¹, обусловленные присутствием гидроксильной группы и группы =C-O-, а также четко выявляются полосы деформационных колебаний ОН групп, принадлежащих спиртам при 1150-1050 см⁻¹. В ИК-спектрах урансодержащих образцов заметны существенные изменения по сравнению с исходными образцами как в области валентных, так и деформационных колебаний ионизированной карбоксильной группы, спиртовых групп, а также для области ниже 950-980 см⁻¹ проявляется характерное поглощение замещенных ароматических структур гумусовых веществ. Можно заключить, что взаимодействие радионуклидов с гумусовыми кислотами, в основном, происходит с участием этих групп. Высокая обменная ёмкость гуминовых кислот (1200-1950 мг-экв/100 г) обеспечивает образование прочных комплексных соединений с радионуклидами, препятствующих их дальнейшей миграции [Разворотнева и др., 2007; Boguskavsky et al., 2017]. Связывание урана с гумусовыми кислотами протекает преимущественно по ионообменному механизму, основанному на сорбционных свойствах карбоновых участков с образованием труднорастворимых гуматов. Изотермы адсорбции, описываемые уравнением Фрейндлиха, указывают на неоднородность поверхности исследуемых торфов, характеризующуюся наличием различных адсорбционных центров гуминовых кислот [Shvartseva et al., 2022, 2024].

На участке ЭХЗ в торфах поймы Сыргила, концентрации урана находятся на уровне 1-22 г/т (среднее 4,6 при N – 42 образца).

В лабораторных экспериментах по насыщению урана использовались растворы, аналогичные фоновым водам (гидрокарбонатные кальциевые), в этих условиях максимальные концентрации достигали ~ 2,5 % (вес). Доля подвижного урана не превышала 5-9 %. Можно заключить, что насыщение торфов в настоящее время незначительное и вынос урана из отложений поймы в существующих условиях не проявляется, а при удалении (NO₃)⁻ станет практически невозможен [Boguskavsky et al., 2020].

На хвостохранилищах НЗХК отмечены наиболее высокие концентрации урана в торфе. На участках, прилегающих к дамбе, они достигают 426 г/т. В лабораторных экспериментах по данным СЭМ массовая C_U для отдельных частиц достигала 38 % (вес). При этом содержание подвижных форм, как в грунтах *in situ*, так и в грунтах, насыщавшихся экспериментально, оно практически не отличалось и составило 3-9 % и 5-9 % соответственно.

ГЛАВА 5 Построение моделей хранилищ

В главе представлены модели миграции основных ионов и микроэлементов для различных звеньев техно-природных систем, сформировавшихся на изученных участках. В их основе лежат многолетние натурные наблюдения, результаты экспериментального и теоретического моделирования. Для объектов выделялись участки, отличающиеся геохимическими обстановками и условиями миграции. В выделенных звеньях определены гидрохимическая и микробиологическая

характеристика и рассчитаны формы нахождения урана в жидкой и твердой фазах. После прекращения сброса техногенных растворов грунтовые воды по составу будут приближаться к естественным, поэтому дополнительно рассмотрены фоновые участки.

В зависимости от конструктивных особенностей хранилищ, геологического строения участка, размещения отдельных объектов, их геоморфологического положения, подходы к консервации отдельных объектов будут различаться. Общим требованием для консервации будет вывод отходов из зоны активного водообмена. Вторая опасность связана с пересыханием шламов и их ветровым разносом. Для решения этой задачи достаточно технических мер, т.е. создания экранов. Для ремедиации загрязненных грунтовых вод в случае их застойного характера, могут использоваться биологические методы или перевод загрязняющих компонентов в нерастворимые формы с помощью органики или $Fe_{мет}$.

Шламохранилище АЭХК

Принципиальная схема процессов на участке состоит: взаимодействие техногенных растворов, метеорных и грунтовых вод с накопленными шламами → зона смешения дренирующих технологических растворов и грунтовых вод → зона миграции с грунтовыми водами (Вкладка 4, Рисунок 10А).

1 Взаимодействие поступающих в отстойник вод со шламами

Химический состав и объем сброса растворов в карты существенно изменились после изменения технологии разделения и остановки сублиматного производства (получение UF_6) в 2014 году. Так, еще в 2005 году минерализация стоков в картах была равна 13-31 г/л, а по химическому составу это были щелочные растворы с pH 9,6-10,3. В зимнюю межень 2011 года были замерены следующие параметры в картах 5 и 6: pH 9,6, Eh 257 мВ, минерализация 6,48 г/л, нитрат 1370 мг/л, сульфат 0,5 г/л, натрий 1,6 г/л аммоний 0,24 мг/л. В ходе опробования 2019 года (летняя межень) в этих картах общая минерализация осталась на том же уровне, однако ведущим анионом стал сульфат (~3000 г/л), pH 6,7; урана 9 мкг/л. Шламы АЭХК наименее растворимы, поэтому данная трансформация связана с изменением технологических процессов, которые накладываются на взаимодействие пульпы с осадками. При проведении выщелачивания шламов в первых порциях фильтрата преобладает сульфат (0,3 г/л), натрий (0,06 г/л), кальций (0,02 г/л). Начальная концентрация урана в растворах, вступающих во взаимодействие с отходами, достигает 0,2-0,3 мг/л. Превышение нормативов в водах отмечается по никелю (1,5 ПДК).

Основным фактором, контролирующим поведение урана, будет взаимодействие вода-порода при малом их отношении. Осадки, состоящие преимущественно из рентгеноаморфного флюорита, содержат ~ 6 % растворимых соединений, поэтому выщелачивание может проходить в ограниченных пределах. Из имеющихся шести карт две рекультивированы, две подготовлены к рекультивации, две продолжают эксплуатироваться [Шемелина, 2019]. Гипотетическая опасность может возникнуть при подтоплении грунтовыми водами карт № 2-6 подготовленных к рекультивации. На этом участке выделяется зона аэрации, которая сформировалась непосредственно под картами. В результате многолетнего промывания вмещающих пород высокоминерализованными растворами, в грунтах отмечены новообразования гипса, кальцита, других сложных солей. Высокие значения pH растворов (до 10), преобладавшие ранее,

способствуют разложению и преобразованию глинистой составляющей, а также повышению подвижности кремнезема. Это, в свою очередь, меняет фильтрационно-емкостные свойства зоны аэрации и снижает экранирующие характеристики грунтов. Глинистые минералы в этой зоне составляют 20-30 % и, несмотря на преобладание смектита с самой высокой емкостью катионного обмена (70-150 мг-экв/100 г), сорбции урана в этой зоне не происходит [Богуславский и др., 2012]. Экологическую опасность хранилища могут представлять при образовании пляжей при пересыхании шламохранилищ.

II Зона смешения технологических растворов и грунтовых вод

Зона находится непосредственно под картами ниже зоны аэрации, она включает в себя породы первого водоносного горизонта, литологически совпадает с зоной выветривания юрских песчаников. Значения pH растворов находятся в интервале 8,0-9,0, минерализация вод составляет 3-6 г/л, в одной скважине, расположенной в нескольких десятках метров от шламохранилища, стабильно фиксируется более высокая минерализация в интервале 10-12 г/л, причем $(\text{NO}_3)^- \gg (\text{SO}_4)^{-2} \gg (\text{HCO}_3)^-$; $\text{Ca}^{+2} \sim \text{Na}^+ \sim (\text{NH}_4)^+ \gg \text{Mg}^{+2}$ [Boguslavsky et al., 2020]. В этой зоне на естественно преобразованную кору выветривания наложился процесс техногенного изменения минералов. При этом доля магния растет за счет реакций ионного обмена и растворения твердых фаз пород. Из глинистых минералов этой зоны в неизменном виде преобладают каолинит и смектит. В зоне, подверженной влиянию высокоминерализованных растворов, в глинистой фракции появляется иллит-смектит, смектит (монтмориллонит). На глубине около 7,5 м под дном хранилища отмечаются новообразования опала, форма выделения частиц позволяет предположить участие в его формировании микробиологических процессов [Krupskaya et al., 2020].

Факторы, контролирующие миграцию в порядке снижения значимости: разбавление грунтовыми водами > ионный обмен на минералах вмещающих пород. При измеренных параметрах pH и Eh железо и марганец находятся в разных формах окисления, сера в виде сульфата, азот в преимущественно виде нитрата. Под действием растворов происходит метаморфизация вмещающих пород с выносом в раствор Mg, Mn, Sr с одновременным снижением концентрации кальция и натрия. В подстилающих грунтах $U/U(\text{Ra}) > 1$, что говорит о преобладании накопления над выносом, однако абсолютные значения в грунтах не превышают 5,6 г/т. Эксперименты по определению форм урана в грунтах показали, что ~ 50 % приходится на легкорастворимые (обменные и водорастворимые) формы. Высокие концентрации нитрат- и сульфат-ионов подавляют активность микроорганизмов.

III Зона миграции с грунтовыми водами

Зона простирается от шламохранилищ в северо-западном направлении и обусловлена направлением потока грунтовых вод. Гидрохимическая аномалия распространяется на расстояние порядка 1 км, при этом состав вод постепенно приближается к фоновым. В поперечнике зона высокоминерализованных растворов в разные годы, в зависимости от обводненности, изменялась от 400 до 600 м. В непосредственной близости от шламохранилищ состав грунтовых вод существенно техногенный: pH = 8,0-9,0, общая минерализация 3,86-9,05 г/л, содержание урана в водах 0,1-8

(ср. 1) мкг/л. С удалением от шламохранилищ концентрации загрязняющих элементов уменьшаются под действием разбавления и сорбции катионов на грунтах и возможным влиянием микроорганизмов. Согласно расчетам, основными формами U в растворе являются карбонатные комплексы $UO_2CO_3OH^0$, $CaUO_2(CO_3)_2$. Связано это с прочностью подобных ассоциатов при $pH > 6,5$. Равновесные для этой зоны миграции твердые фазы: карбонаты, кварц, $Fe(OH)_3$, барит, хлорит, апатит. Осаждение карбонатов *in situ* подтверждается появлением кальцита в осадке, полученном при прокачке скважин. Осаждение урана, в отсутствие восстановителей, может проходить по сорбционному механизму и в меньшей степени быть связанным с микроорганизмами. Содержание урана в грунтах находится в интервале 0,5- 3,5 г/т (ср. 2,4), при этом концентрация U(Ra) в тех же пробах изменяется в интервале 0,9-1,6 (ср. 1,3); это несоответствие свидетельствует о незначительном накоплении урана в отложениях [Богуславский и др., 2012].

Основная техногенная нагрузка для этой зоны связана с высокими содержаниями в грунтовых водах нитратов, сульфатов и натрия. Ведущим фактором, контролирующим миграцию на этом участке, будет разбавление грунтовыми водами. Сорбция урана на алюмосиликатных глинистых отложениях подавляется окислительными условиями и ионной нагрузкой, создаваемыми концентрацией NO_3 более 2 г/л. В пробах отмечается снижение численности всех групп микроорганизмов по сравнению с фоновыми пробами. Преобладают аэробные органотрофы 10^6 кл/мл (среди них представители семейств *Pseudomonadaceae* *Rhodobacteraceae* *Alcaligenaceae* *Microbacteriaceae*), *денитрифицирующие бактерии обнаружены в концентрации 10^4 кл/мл (представители семейств Pseudomonadaceae Alcaligenaceae)*, классических сульфатвосстанавливающих бактерий в пробе не обнаружено. Их функции могут не столь эффективно выполнять бактерии других групп, накапливая серу для нужд клетки. Снижение по сравнению с фоном сульфатредуцирующих бактерий сможет быть связано с окислительным стрессом, обусловленным наличием кислорода и нитратов [Safonov et al., 2019; Boguslavsky et al., 2023]. Урановые аномалии не формируются, что связано с относительно невысоким сорбционным потенциалом пород водоносного горизонта и высокими значениями Eh, создаваемыми нитрат-ионом.

Фоновые участки

Фоновые воды отобраны из скважины расположенной юго-западнее шламохранилищ, на том же склоне. Значения pH природных растворов находится в интервале 6,5-6,7. По ионному составу воды участка гидрокарбонатно магниево-кальциевые, минерализация до 0,5 г/л. Содержание урана 0,1-0,3 мкг/л. Согласно модельным расчетам, для фоновой зоны основной формой урана в растворе являются уранил – карбонатные комплексы. Уран в грунтах находится в рассеянном виде и в виде примеси в аксессуарных минералах, содержание урана изменяется от < 1 (порог обнаружения РФА-СИ) в песках до 3 г/т в супесях. Миграция урана определяется в этой зоне балансом процессов сорбции/десорбции. Фактором, контролирующим миграцию, является наличие в ландшафте сорбентов, способных накапливать уран (лигнитовые прослои, донные отложения и др.). Например, на глубине 11,3 м (зеркало вод на уровне 6,0 м) отмечен прослой выветрелого песчаника с углистыми прослоями,

содержащий 31,5 г/т урана. В отсутствие восстановителей и сорбентов, процессы десорбции преобладают над сорбцией в отношении $U/U(Ra) < 1$. Согласно расчетам, равновесными с раствором являются следующие твердые фазы: $FeOOH$, $CaCO_3$, апатит. В фоновых пробах преобладают аэробные органотрофы 10^7 кл/мл (среди них представители семейства *Comamonadaceae Rhodocyclaceae* и *Pseudomonadaceae*), сульфатредукторы 10^5 кл/мл (представители семейств *Desulfobulbaceae* и *Desulfocapsaceae* и восстанавливающие сульфиты *Paludibacteraceae*), а также денитрифицирующие микроорганизмы (преимущественно представители семейств *Comamonadaceae* и *Pseudomonadaceae*), численность которых составляла 10^5 кл/мл. В условиях недостаточного питания влияние микроорганизмов на геохимические процессы проявляется незначительно, можно ожидать развитие бактерий цикла железа, восстановительную ветвь которого могут осуществлять представители семейств *Comamonadaceae* и *Pseudomonadaceae*, окислительную *Galionellaceae*, *Sulfurimonadaceae* и др [Safonov et al., 2019; Попова и др., 2019].

Вывод из эксплуатации шламового хозяйства АЭХК

Реализация проекта вывода шламохранилища из зоны активного водообмена проведена для первой и второй карт по проекту консервации выполненному ФГУП НГПИИ «ВНИПИЭТ» [Бобоедов и др., 2004а,б]. Для консервации сформирован покрывающий экран из нескольких слоёв-элементов. НАО закрываются и выравниваются местным грунтом, который заполняет пустоты между слоями. Поверхность выравниваемых отложений запроектирована с уклоном от 0,0003 до 0,13 в сторону понижения рельефа площадки, толщина колеблется от 0,5 до 1,5 метров. Для обеспечения гидроизоляции от поверхностных вод, а также противоэрозионной защиты выполнен «замок» толщиной 0,5 метра из глины Трошковского месторождения. Гидроизолирующий слой выходит за габариты шламохранилищ не менее чем на 2 метра. Над поверхностью гидроизолирующего слоя запроектирован слой почвы мощностью 0,5 метра, необходимый для развития корневой системы трав.

До принятия закона ФЗ №190 "Об обращении с радиоактивными отходами " от 11.07.2011, с картами 3 и 4 планировалось поступить тем же образом. Однако размещение земельного участка, на котором расположены карты в черте города Ангарска, не позволяет провести консервацию *in situ*.

Перекрытие карт сверху водопором, как было выполнено для первой и второй секций, является достаточным мероприятием, способным оградить НАО от контакта с метеорными водами. Консервация участка осложняется отсутствием в подножье карт барьеров, отделяющих НАО от грунтовых вод. Исходные физические барьеры состояли из бетона и битумного слоя и на текущий момент не выполняют изолирующей функции [Богуславский и др., 2012]. Подстилающие карты супеси также не являются надежным барьером. Величина существующей зоны аэрации составляет 1-2,5 м (2012 г.). С учетом исчезновения гидродинамической аномалии, расстояние от НАО до грунтовых вод будет находиться на уровне ~2 метров. Для предотвращения гипотетического сценария подтопления достаточно создания по юго-западной стороне шламового поля дренажа на отметках 436,5 (западный угол 1 карты) – 438 метров (на южной оконечности карты б) для отвода потока грунтовых вод.

Разубоживание подстилающей гидрохимической аномалии фоновыми грунтовыми водами приведет к её постепенному исчезновению. Эти закономерности уже можно фиксировать, сравнивая данные мониторинга 2011 и 2017 годов (Вкладка 4, Рисунок 11). По мере вымывания сульфата и нитрата, состав растворов постепенно приблизится к составу фоновых вод. Порядок скоростей этого процесса можно определить, экстраполируя имеющиеся данные мониторинга. Если с 2005 по 2016 год минерализация вод снизилась в 1,5-2 раза, то очистка растворов до нормируемых значений произойдет через 10-20 лет после осушения карт. Ускорить процесс восстановления качества грунтовых вод можно посредством стимуляции деятельности микроорганизмов. Необходимые денитрификаторы и сульфатредукторы в водах участка находятся в количестве 10^2 - 10^3 кл/мл даже в сильно загрязненных водах, в водах с минерализацией 5-7 г/л их концентрация возрастает до 10^4 - 10^5 кл/мл [Boguslavsky et al., 2023].

В настоящее время дальнейшая судьба хранилищ не определена в связи с существующей нормативной базой, не позволяющей проводить захоронение в пределах городской черты. Принятая на данный момент стратегия ликвидации предприятия предусматривает извлечение и перезахоронение накопленных НАО, однако есть сомнения в реализуемости и целесообразности такого решения. Более правильным, по мнению автора, является перевод шламохранилищ в категорию особых отходов и консервация на месте путем перекрытия оставшихся карт глиняными замками. Законодательное ограничение на такой перевод имеет административную природу и может быть ликвидировано путем корректировки городской черты Ангарска. Далее в соответствии с предложенными рекомендациями, провести мероприятия для снижения уровня первого водоносного горизонта.

Шламохранилище Зеленогорского ЭХЗ

Система шламохранилища ЭХЗ более сложная, загрязненные грунтовые воды разгружаются в заболоченную пойму Сыргила и после контакта с торфами попадают в ручей. Схема состоит из следующих звеньев: накопленные шламы, взаимодействующие с поступающими технологическими растворами и метеорными водами → зона смешения разбавленных технологических растворов и грунтовых вод → зона миграции дренажных стоков → заболоченная пойма Сыргила → русло реки Сыргил (Вкладка 4, Рисунок 10Б).

I Взаимодействие поступающих в шламохранилище вод с накопленными шламами

Поступление шламов в карту прекратилось несколько лет назад после реконструкции системы обработки сбрасываемых растворов [Меркулов и др., 2019], при этом состав и объём осветленной пульпы не изменился. В настоящее время сбрасываются растворы, практически не содержащие уран (~10 мкг/л). Минерализация сбрасываемых растворов превышает 50 г/л, ведущий катион кальций (более 10 г/л), натрий (0,5 – 1,5 г/л), из анионов преобладает нитрат (более 30 г/л), сульфат (2,0 – 3,0 г/л), рН ~ 6,0. После перехода с диффузионной на центрифужную технологию обогащения урана, который произошел еще в 70-80 годах прошлого века, объём и состав сбрасываемых растворов существенно не изменялись, поэтому накопленные в картах шламы остаются равновесными с этими водами. Поведение урана контролируется растворимостью его соединений

во время сброса технологических растворов и поступления сезонных метеорных вод. Основным фактором, контролирующим миграцию на этом участке, будет растворение шламов метеорными водами. Как показали лабораторные эксперименты, до 39 мас.%. От общей массы шламов являются растворимыми грунтовыми водами, при этом концентрация урана в растворах после выщелачивания не превышает 10 мкг/л. В первых порциях фильтра преобладают сульфаты (~ 3 г/л), кальция (0,6 г/л) Экологическую опасность хранилища могут представлять при пересыхании верхнего слоя шламов и развитии ветровой эрозии, поэтому необходимо избегать пересыхания шламов.

II Зона смешения технологических растворов и грунтовых вод

Находится непосредственно под шламохранилищами и практически не выходит за их контуры. Она включает зону аэрации и первый водоносный горизонт. Значения Eh растворов в районе шламохранилищ находятся в интервале 90-120 мВ при pH ~ 8. Минерализация вод на этом участке достигает 15 г/л, концентрации ионов (NO_3^-) >> (SO_4^{2-}) >> (HCO_3^-); Ca^{+2} >> Mg^{2+} , Na^+) [Boguslavsky et al., 2020], концентрация урана 5,6 мкг/л (остается в растворе после выпадения оксидов и разбавления). Основными формами U в растворе являются $\text{UO}_2\text{CO}_3\text{OH}^0$, $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_2$. Равновесные твердые фазы: кальцит, кварц, гетит, барит, родохрозит, каолинит. В этой зоне, согласно расчетам, появляется возможность выпадения из раствора нестехиометрических оксидов урана (IV, VI) UO_{2+x} .

Факторы, контролирующие миграцию в порядке снижения значимости: разбавление грунтовыми водами > осаждение твердых фаз на органике > ионный обмен на минералах вмещающих пород. Железо и марганец находятся в разных формах окисления, сера в виде сульфата, а азот в виде нитрата. Под действием дренажных вод происходит метаморфизация вмещающих пород с выносом в раствор (повышаются по сравнению с пульпой) Na, Mg, Mn, Sr с одновременным снижением концентрации кальция. Грунты, отобранные на этом участке, содержат до 13 г/т урана, это связано с органическим веществом. Уран фиксируется по валовым содержаниям, скоплений урана или выпадения урановых фаз в грунтах ни по данным СЭМ, ни по результатам автордиографии не зафиксировано. Незначительное накопление урана отмечено в условиях положительных значений Eh, вызванного высоким содержанием нитрат-иона (до 9 г/л), фиксируется по отношениям $\text{U}/\text{U}(\text{Ra}) > 1$. Высокие концентрации нитрат- и сульфат-ионов будут подавлять активность микроорганизмов, здесь их количество на два – четыре порядка ниже, чем на участках с более низкой минерализацией, поэтому проявление микробной денитрификации и сульфатредукции возможно только после вывода шламохранилищ из эксплуатации [Boguslavskii et al., 2020].

III Зона миграции с грунтовыми водами

Простирается от шламохранилищ в двух направлениях, в южном она ограничивается поймой Сыргила, где происходит разгрузка водоносного горизонта в пойменные отложения, в северном она простирается в сторону Кана. Значения Eh растворов находятся в интервале 30-160 мВ, pH 6,9-7,9. Содержание ионов в растворах испытывают колебания, связанные с гидрологическими сезонами (минимальные концентрации в весеннее половодье, максимальные в зимнюю межень) и постепенно их минерализация снижается по мере удаления грунтовых вод от

шламохранилища с 8-10 до 2-3 г/л. В направлении основной разгрузки воды разбавляются слабее, и на границе поймы отмечены значения минерализации до 12 г/л. По составу воды сульфатно-нитратные кальциевые $(\text{NO}_3)^- \gg (\text{SO}_4)^{-2} \gg (\text{HCO}_3)^-$; $\text{Ca}^{+2} \gg \text{Mg}^{+2}, \text{Na}^+$. Основными формами U в растворе являются карбонатные комплексы $\text{UO}_2\text{CO}_3\text{OH}^0$, $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_2$. Связано это с их устойчивостью при $\text{pH} > 6,5$. Равновесными для этой зоны миграции являются твердые фазы: карбонаты, кварц, гетит, барит, хлорит, апатит. Содержание урана в грунтах находится в интервале 2,5-5 г/т (ср. 2,8), при этом концентрация U(Ra) в тех же пробах изменяется в интервале 2,0-2,7 (ср. 2,2), что показывает незначительное накопление урана в отложениях.

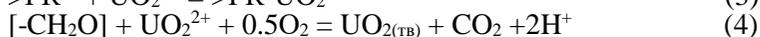
Основным фактором, контролирующим миграцию на этом участке, будет разбавление грунтовыми водами. Несмотря на относительно высокую сорбционную емкость суглинков, полученную в экспериментах, накопление урана на алюмосиликатных отложениях находится на низком уровне, так как подавляется высоким содержанием ионов в растворе и будет играть второстепенную роль до прекращения эксплуатации шламохранилищ. Осаждение урана в отсутствии восстановителей может быть биогенным, связанным с биопленками или даже биогенным уранинитом [Попова и др., 2019а, Safonov et al, 2021]. Высокое обилие анаэробной микрофлоры в пробах воды свидетельствует о том, что происходит ее развитие за счет стимулирующего действия нитратов [Safonov et al., 2020]. Обнаруженные бактерии циклов серы и железа также создают возможные предпосылки для иммобилизации урана и его осаждения в сульфидных отложениях и в виде бактериальных биопленок на поверхности глинистых частиц. Известно, что некоторые представители родов *Pseudomonas* и *Desulfovibrio*, которые были обнаружены в образцах грунтовых вод при анализе генов 16S рРНК, способны использовать уран в качестве акцептора электронов в дыхательных циклах, непосредственно восстанавливая его до плохо растворимого биогенного уранинита [Payne et al., 2002; Newsome et al., 2014].

IV Заболоченная пойма Сыргила

В данную зону попадают отложения поймы Сыргила на участке разгрузки загрязненных грунтовых вод. Они являются типичными низинными торфами с высоким содержанием терригенной составляющей. Коэффициент озоления торфов находится в интервале 0,25-0,73 (в среднем 0,47). При разгрузке воды сильно меняют свой химический состав, значения pH (7-7,5) соответствуют нейтральной среде, Eh в поверхностном слое 150-250 мВ. Такие уровни окислительно-восстановительного потенциала связаны с влиянием загрязненных вод. На участке заболоченной поймы выше по течению, при отсутствии техногенной нагрузки значение Eh равно -150 мВ, pH 7,9. Минерализация вод на этом участке изменяется в широких пределах от 6 до 12 г/л, в водах преобладает нитрат $(\text{NO}_3)^- \gg (\text{HCO}_3)^- \sim (\text{SO}_4)^{-2}$; $\text{Ca}^{+2} \gg \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^+$. Содержание урана в водах 6-15 мкг/л. В торфах поймы Сыргила концентрации урана достигают 22 г/т (среднее 4,6).

Согласно модельным расчетам, болотные воды находятся в равновесии с гетитом, баритом, апатитом и хлоритом. В составе болотных вод определяется до 200 мг/л фульвокислот (ФК), комплекс $> \text{ФК-UO}_2^+$ составляет до 50 % от других форм нахождения урана. Растворы

пересыщены по отношению к твердому раствору карбонатов (Ca, Mg, Mn)CO₃, но это общая тенденция для природных водоемов [Страховенко, Гаськова 2018]. Пирит, который фиксируется в твердых фазах (микрочастицы в торфе) может появляться только при отрицательных значениях Eh < -0,2 В, поэтому можно предположить появление локальных застойных участков, в которых торф будет нейтрализовать нитрат. Заболоченная пойма с высоким содержанием органического вещества является оптимальной зоной для развития биоты, поэтому здесь одновременно протекают процессы сорбции (3) на гуминовых кислотах (ГК) и восстановления (4) урана, а также его осаждение на биогенные минеральные фазы [Гаськова и др., 2011]. Учитывая сорбционную емкость этих отложений, наблюдаемое накопление урана находится на уровне первых процентов от максимальной ёмкости, более полному насыщению препятствует нитрат-ион, поэтому после завершения сброса нитратных растворов сорбированный уран станет еще менее подвижным, что предотвратит возможность его дальнейшего распространения.



Большое количество анаэробных бактерий циклов азота, серы и железа позволяет болотной системе самоочищаться от макрокомпонентов загрязняющих веществ (нитратов, сульфатов). Восстановленные формы железа и серы являются дополнительным фактором, стабилизирующим U в восстановленной форме и предотвращающим его миграцию. В этой зоне фиксируется комплексный биогеохимический барьер, в котором одновременно происходит микробное восстановление; накопление уранила на мортмассе. Здесь возможно восстановление нитрата до азота.

Остаточные концентрации загрязнителей из пойменных отложений собираются в русле Сыргила, которое на небольшом участке испытывает воздействие двух производственных объектов: городских коммунальных очистных сооружений и шламохранилищ ЭХЗ. Причем объём сброса первых на несколько порядков превышает вторые, поэтому концентрация урана в ручье после разбавления сбросом очистных сооружений уменьшается даже относительно фона более чем в 2 раза с 1,4 до 0,6 мкг/л и на этом уровне остается до впадения Сыргила в реку Кан [Гаськова и др., 2011]. Воды реки Сыргил являются нейтральными, гидрокарбонатно-кальциево-натриевыми с минерализацией 0,4-0,2 г/л. Воды реки Кан после впадения Сыргила еще менее минерализованы (0,18-0,09 г/л), они могут быть отнесены к гидрокарбонатно-кальциевому типу природных вод. Концентрации всех анионов и катионов ниже ПДК. Опробование донных и пойменных отложений ниже по течению до впадения в Кан выявили отдельные превышения концентраций урана до 6,7, а среднее значение урана по 16 точкам составило 3,9 г/т. Таким образом, на этом участке преобладают два процесса: разбавление вод фоновыми и техногенными растворами и сорбция на донных отложениях.

Фоновые участки

Оценивались по скважине, которая расположена западнее шламохранилищ на том же водоразделе. Значения Eh растворов находятся в интервале 150-180 мВ, рН изменяется от 7,3 до 7,7. Воды участка гидрокарбонатно-кальциевые, нейтральные, минерализация до 0,5 г/л. Содержание урана варьируют от 0,5 до 1,5 мкг/л. Для фоновой зоны

основной формой урана в растворе являются уранил – карбонатные комплексы. Уран в грунтах находится в рассеянном виде и в виде примеси в акцессорных минералах.

Миграция урана определяется в этой зоне балансом процессов сорбции/десорбции. Фактором, контролирующим миграцию, является наличие в ландшафте сорбентов, способных накапливаться уран (лигнитовые прослои, донные отложения и др.). Фоновое содержание урана в торфе – 2,0 г/т, в донных отложениях – 2,8 г/т. Имобилизация урана в этой зоне может происходить за счет восстановления и сорбции на отложениях, содержащих органику, например, на участке шламохранилищ в слое углесодержащих прослоев юрской толщи на глубине 14 м (ниже водоупора) содержание урана составило 6,9 г/т, при одновременном снижении отношения Th/U до ~ 1, (это природная аномалия не связанная с техногенным воздействием так как линия U-234 находится ниже порога обнаружения). В отсутствии восстановителей и сорбентов процессы десорбции преобладают над сорбцией, содержание урана в грунтах находится в интервале 2,1-4,0 (ср. 3,0) U/U(Ra) < 1. Равновесными с раствором являются следующие твердые фазы: FeOOH, CaCO₃, апатит. В фоновых условиях микробиологические процессы проявлены слабо в связи с отсутствием питания.

Вывод из эксплуатации шламохранилищ ПО ЭХЗ будет заключаться в перекрытии шламохранилища сверху гидроизоляции – созданием «глиняного замка». Учитывая то, что шламохранилище расположено на водоразделе, а высота от подошвы карт до водоносного горизонта превышает 5 метров, нет оснований опасаться подтопления НАО грунтовыми водами.

Прекращение эксплуатации шламового хозяйства приведет к постепенному снижению концентрации (NO₃⁻) в водоносном горизонте. По экспериментальным данным однократное замещение загрязненных грунтовых вод в породах водоносного горизонта снизит содержание основных ионов раствора до 14 % от исходного, трехкратное до 1,5 % и пятикратное до 0,4 %, таким образом снижение концентрации нитрата на два порядка в районе южного склона (долина Сыргила), согласно расчетам, произойдет уже через 10-15 лет. На водосборном участке Кана линза загрязнённых вод будет размываться существенно медленнее, поэтому для удаления нитратного шлейфа рекомендуется провести стимуляцию микробного сообщества посредством введения в пласт органических питательных растворов. Необходимые денитрификаторы и сульфатредукторы в водах участка находятся в количестве 10⁵ (сульфатредукторы) – 10⁷ (денитрификаторы) клеток/мл даже в сильно загрязненных водах [Boguslavsky et al., 2023].

Существующие на комбинате хранилища ТРО в ходе изучения не выявили экологических угроз. Содержащиеся в отходах металлические алюминий и железо при контакте с грунтовыми или атмосферными водами будут образовывать гидрооксиды. Реакция окисления этих элементов приведет к снижению окислительно-восстановительного потенциала до – 0.2 вольт, что в свою очередь будет способствовать восстановлению урана и уменьшению его содержания в растворе. Как показали результаты многолетних мониторинговых исследований, а также результаты бурения и моделирования, миграция урана за пределы шламохранилищ не произойдет даже в результате гипотетического контакта отходов с

грунтовыми водами, поэтому дополнительные природоохранные мероприятия не требуются [Богуславский, Гаськова, 2019].

Шламохранилище Новосибирского завода химических концентратов

Принципиальная схема участка состоит из следующих звеньев: взаимодействие поступающих техногенных растворов, метеорных и грунтовых вод с накопленными шламами → зона миграции с грунтовыми водами → русло Пашенки. Одновременно с миграцией в грунтовые воды, до последнего времени происходила фильтрация техногенных вод из шламохранилища в русло реки Пашенка через дамбу шламохранилища, которая в силу конструктивных особенностей является дополнительным источником загрязнения, в модели она выделена в отдельное звено [Богуславский и др., 2016]. В существующих условиях в южной части хранилища происходит разгрузка в шламоотстойник грунтовых вод, а в северо-восточной происходит фильтрация вод шламоотстойника в водоносный горизонт, поэтому на участке проблематично выделить зону смешения грунтовых и техногенных вод (Вкладка 4, Рисунок 10В).

I Взаимодействие поступающих в отстойник вод с накопленными шламами

В отличие от остальных объектов сброс растворов в шламохранилище до недавнего времени производился несколькими производственными источниками, от спецрабочей до отходов производства ТВЭЛов, графики и объёмы сброса этих производств изменялись как в суточном так и в недельных и месячных циклах, поэтому получить хоть сколько-то достоверный средний состав сбрасываемых по пульпопроводу растворов не представляется возможным. Наиболее корректно в данном случае использовать состав вод непосредственно шламоотстойника, который, обладая значительным объёмом, выравнивает состав сбрасываемых растворов. При этом воды шламоотстойника зимой покрываются льдом, что приводит к возрастанию минерализации и распреснению во время снеготаяния. На состав вод в отстойнике также оказывают влияние шламы, накопленные в шламохранилище. Хвосты гидратных кеков, состоящие преимущественно из гипса, как и современные карбонатно-сульфатные шламы, в составе которых преобладает гипс и кальцит, содержат 64% и 47% растворимых солей. Воды секции содержат в анионном составе 2,0 – 4,0 г/л NO_3^- ; 2,0 – 3,0 г/л Cl^- ; 0,5 – 1 г/л SO_4^{2-} , из катионов преобладают 2,0 – 3,0 г/л Na ; 1,0 – 1,5 г/л Ca . Основным фактором, контролирующим миграцию на этом участке, будет растворение шламов. В экспериментах по выщелачиванию шламов в первых порциях фильтрата концентрация сульфата достигает 4 г/л, кальция до 1 г/л, концентрация урана достигает 2,6 мг/л. Пока в составе сбросов присутствуют высокие содержания нитрата и хлорита, они преобладают в анионном составе, после их выноса будет преобладать сульфат в концентрациях соответствующих растворимости гипса.

II Зона миграции с грунтовыми водами

Эта зона проходит по правому и левому бортам Пашенского лога и исчезает по мере выхода водоносных горизонтов в Пашенский лог. К западу и востоку от лога зеркало грунтовых вод поднимается, что препятствует распространению вод в этих направлениях. В скважинах на расстоянии 400-600 м от тальвега лога в районе дамбы в водах загрязнители

отсутствуют. На границе шламохранилищ значения Eh растворов находятся в интервале 50-90 мВ при pH ~ 7,0. Минерализация вод на этом участке составляет 8-12 г/л, состав воды очень схож с водами шламохранилища ((NO₃)⁻ >> (Cl)⁻ >> (SO₄)⁻ >> (HCO₃)⁻; Na⁺ >> Ca⁺⁺ >> Mg⁺⁺), по мере удаления от отстойника значения Eh растворов снижаются до – 50-50 мВ при pH ~ 6,5 - 7,0. Минерализация вод изменяется до 3-5 г/л, соотношение ионов остаётся прежним. Концентрация урана по мере удаления снижается с 2-3 до 0,8-1,5 мг/л, при этом заметного накопления урана ни в песках, ни в супесях водоносного горизонта не установлено. Основные формы урана в растворе определяются значением Eh в зоне положительных значений – это уранил-карбонатные комплексы (UO₂)²⁺, которые при снижении Eh разрушаются и переходят в U(OH)₄, при этом они сохраняют возможность миграции в коллоидной форме, что подтверждается экспериментами по каскадной фильтрации грунтовых вод [Safonov et al., 2021]. Колебания урана в грунтах в пределах фона (1,5-3,0 г/т) и зависят от соотношения в грунте алевритовой и алевролитовой фракций (U/U(Ra) < 1).

В сформировавшихся условиях, миграция грунтовых вод от шламохранилища до разгрузки вод в Пашенский ручей происходит на расстоянии первых сотен метров, поэтому разбавление грунтовыми водами на этом объекте проявляется слабее, чем на других. Сорбция урана на алюмосиликатных отложениях находится на довольно низком уровне, так как водоносный породы водоносного горизонта представлены кварц-полевошпатовыми песками, а более ёмкие по отношению к урану суглинки являются водоупорами и не участвуют в водообмене, также влияние на сорбционную ёмкость оказывает нитрат-ион. Биогенное накопления урана в грунтах фактически не фиксируется. Численность денитрифицирующих и сульфатредуцирующих бактерий больше, чем в фоновой скважине. В пробе из самой грязной скважины обнаружено максимальное количество денитрификаторов и сульфатредукторов (Acidimicrobiale, Flavobacteriaceae, Gallionella, Parcubeacteria, Sulfurimonas, Veillonellaceae, Verrucomicrobia, Xanthomonadaceae) [Safonov et al., 2021]. При неглубоком расположении грунтовых вод (до 10 м), ввиду недостатка органического вещества и окислительной обстановки, природная денитрификация развивается слабо [Vodyanitskii, Mineev, 2015]. Основная техногенная нагрузка для этой зоны связана с высокими содержаниями солей и прежде всего нитратов в грунтовых водах. Урановые аномалии на участке не формируются, что связано с относительно невысоким сорбционным потенциалом пород водоносного горизонта и высокими содержаниями нитрат иона.

III Зона фильтрации через дамбу

Данная зона распространяется на дамбу второй секции, ядро которой выполнено из отходов первого поколения – рудных песков после выщелачивания. Эта дамба фильтрационного типа, через которую происходит фильтрация растворов из хвостохранилища с разгрузкой непосредственно в Пашенский лог. После модификации, на нижнем бьефе поперёк лога был построен дренаж и перекачивающая станция. В соответствии с проектом фильтрующиеся через дамбу воды собираются в дренажной канаве и в автоматическом режиме перекачиваются обратно во вторую секцию. После фильтрации вод через дамбу происходит заметное

увеличение содержания многих компонентов в частности U в 1,7-3,7 раза, SO₄ в 1,5-7 раз, Si 10-19 раз Mn 11 – 100 раз, при этом концентрация химически инертных Cl⁻ и NO₃⁻ остается на том же уровне, а концентрация натрия и кальция снижаются в 1,1-2 раза, что может свидетельствовать о замещении в породах дамбы Mn, Mo, Ni, Si, Sr, Zn, U на натрий и кальций.

На этом участке наблюдается выщелачивание урана и других компонентов из отходов, условия для накопления урана на участке отсутствуют. Единственная возможность нейтрализовать данный процесс – это выведение дамбы из зоны активного водообмена. До прекращения фильтрации через дамбу растворов она будет являться загрязнителем поверхностного стока и сохраняется необходимость сбора и возврата/очистки фильтрата. На этом участке активность микробиологических процессов многократно уступает интенсивности химических процессов выщелачивания, связанных с неравновесием в поверхностных условиях рудных минералов урана.

IV Миграция с поверхностным стоком

В Пашенском ручье собираются воды, которые разгружаются из водоносного горизонта, и воды, которые фильтруются на участке дамбы с подрусовым стоком. Установить соотношение между этими источниками не представляется возможным, более того, очевидно, что это соотношение зависит от уровня вод шламоотстойника и может заметно меняться. Условно можно принять, что в верховьях Пашенского лога имеется единый источник поверхностного загрязнения, который относительно постоянно действует с начала формирования хвостохранилища. Влияние этого источника на состав поверхностных вод фиксируется на расстоянии ~ 7,6 км. Ручей Пашенка на этом участке перегорожен 2 земляными дамбами; первая образует Качимовский пруд, а вторая озеро «Гнилое», после которого состав вод приближается к фоновым. По мере движения поверхностных вод в водоток впадают природные и техногенные притоки, каждый из которых их разбавляет. Сильное разбавление отмечается на участке сброса вод со шламоохранилища ТЭЦ (~ 1,5 км от источника), также сток разбавляется фоновыми водами на участке слияния ручьёв Пашенка и Барлак (~ 5 км от источника). По мере миграции состав вод меняется от техногенных приближенных к водам отстойника от (NO₃)⁻ ~ Cl⁻ > SO₄ > (HCO₃)⁻, до (HCO₃)⁻ > (NO₃)⁻ ~ Cl⁻ ~ SO₄ и от Na⁺ ~ Ca⁺⁺ >> Mg⁺⁺ до Ca⁺⁺ > Mg⁺⁺ > Na⁺. Минерализация снижается от 10 г/л (в водах торфяников) на прилегающем к дамбе участкам до 0,4 г/л в районе впадения в Обь [Пузанков и др., 2004]. В соответствии с расчетными данными уран в растворе находится в виде комплекса Ca₂UO₂(CO₃)₃. Частично уран осаждается в результате восстановления до UO_{2(тв)} на органике. В ближней зоне отмечено накопление урана на гидрооксидах марганца, также отмечены урановые фазы, содержащие As и P, размер кристаллов не превышает 5 мкм поэтому точный состав этих арсенато-фосфатов уранила установить не удалось. Основные факторы миграции – это разбавление поверхностного стока, а также сорбция на органическом веществе. На всем участке до выхода их Гнилого озера, за время работы предприятия сформировалась протяженная геохимическая аномалия в русловых и пойменных отложениях Пашенского лога. Загрязнение в донных и пойменных отложениях фиксируется до глубины 2 метров, а на выходе из Качимовского озера урановая аномалия достигает глубины 4-х метров.

Содержание урана в органоминеральных отложениях на участке, примыкающему к дамбе, в отдельных точках достигает 0,1 %, в подстилающих алюмосиликатных отложениях до 0,05 %. Средние содержания урана в органо-минеральных отложениях Качимовского озера 72,8 г/т, Гнилого – 14,1 г/т, фракций ($U/U(Ra) \gg 1$) Фонового – 2,94 г/т ($U/U(Ra) < 1$). В отложениях Гнилого преобладает нахождение урана в гидроксидной и органической формах, в отложениях Качимовского в карбонатной фракции. На долю подвижной фракции приходится до 10 % урана в органоминеральных отложениях и до 23% в подстилающем глеевом горизонте. В болотных водах обнаружено метаболически разнообразное микробное сообщество, включающее микроорганизмы цикла железа, азота и серы. Обнаружена высокая численность анаэробных микроорганизмов восстановительной ветви цикла азота и железа. В пробах из болота НЗХК доминировали нитрат и железовосстанавливающие бактерии рода *Pseudomonas* и органотрофные бактерии, способные разлагать сложные органические вещества. Классические бактерии цикла серы обнаружены не были [Safonov et al., 2021].

Фоновые участки

Охарактеризованы по скважине, расположенной к юго-востоку от отстойника на пологом склоне. Значения Eh растворов находятся в интервале -150-200 мВ при pH ~ 7,0. Воды гидрокарбонатно кальциевые, нейтральные, минерализация до 0,5 г/л. Содержание урана составляет 1-2,0 мг/л. Согласно модельным расчетам, для фоновой зоны основной формой урана в растворе являются гидроксиды U^{4+} . Уран в грунтах находится в рассеянном виде и в виде примеси в акцессорных минералах. Фоновое содержание урана в отложениях краснодубровской свиты находятся в интервале 1,5 – 1,9 г/т.

Миграция урана определяется в этой зоне балансом процессов сорбции/десорбции. Фактором, контролирующим миграцию, является наличие в ландшафте сорбентов, способных накапливать уран. Несмотря на существующие в текущее время благоприятные условия для накопления урана, судя по его соотношению с радием ($U/U(Ra) < 1$), можно заключить, что фактически накопления урана не происходит, либо восстановительные условия сформировались не так давно.

В отсутствии восстановителей и сорбентов процессы десорбции преобладают над сорбцией, содержание урана в грунтах находится в интервале 2,1-4,0 (ср. 3,0) $U/U(Ra) < 1$. Согласно расчетам, равновесными с раствором являются следующие твердые фазы: $FeOOH$, $CaCO_3$. В водах доминируют бактерии цикла железа (*Gallionella*, *Geobacter*) и серы: рода *Sulfurimonas Desulfobacteraceae*, *Desulfosporosinus*, *Desulfovibrio*), а также органотрофные бактерии семейств *Comamonadaceae* и порядка *Bacteroidales*, представители которых обладают широким спектром метаболических возможностей, в том числе, способны восстанавливать нитрат и нитрит, железо и другие элементы в анаэробных условиях [Safonov et al., 2021].

Вывод из эксплуатации шламохранилища НЗХК осложнен размещением в тальвеге лога, ниже уровня местного водоносного горизонта. Даже если произвести осушение шламов, без гидроизоляции дна и бортов невозможно предотвратить поступление в шламохранилище грунтовых вод. Грунтовые воды способны активно реагировать со шламами с

выщелачиванием урана и других соединений. Загрязненные грунтовые воды будут высачиваться в Пашенский лог, что приведет к дальнейшему распространению загрязнения. Поэтому, кроме осушения секции и перекрытия отложений непроницаемыми грунтами, необходимо решить проблему поступления в шламоотстойник грунтовых вод. Для этого есть три варианта решения: создание дренажа ниже дамбы второй секции для сбора фильтратов с последующей очисткой; второй путь - создание системы скважин для откачки грунтовых вод с целью локального понижения уровня грунтовых вод и третий – отвод незагрязненных грунтовых вод от участка хранения РАО.

Предприятием был выбран третий путь, по которому осушение РАО достигается перенаправлением потока незагрязненных грунтовых вод посредством создания шпунтовой стенки, расположенной по фронту и на флангах потока. Устройство такой стенки не потребует контакта с РАО, соответственно исключается распространение загрязнения и появление дополнительных радиоактивных отходов. Такой физический барьер, при рациональном подборе материала, не будет иметь ограничений по сроку эксплуатации. Однажды созданное препятствие для подземных вод сопрягается с геологической средой, и на протяжении сотен и тысяч лет будет функционировать без вмешательства человека. Глубина проектируемой шпунтовой завесы зависит от уровня рельефа и глубины залегания подошвы проницаемой пачки краснодубровской свиты, она должна не менее чем на метр заглубляться в подстилающий проницаемую пачку водоупор (суглинки нижней пачки краснодубровской свиты). На разных участках глубина проектируемого барьера изменяется от 13 метров (с восточной стороны) и 15-16 метров (на южных границах) до 20 метров (в западной части участка). Стенка должна быть выполнена из материала с $K_f < 10^{-5}$ м/сут. Для эффективной изоляции РАО, при таком значении коэффициента фильтрации, её мощность должна быть не менее 1,5 метров. Отдельной проблемой, вставшей перед проектировщиками, являлась очистка ~ 200-300 тыс. м³ накопленных в чаше нитратно-сульфатных растворов с содержанием урана 2-3 мг/л. Такую очистку можно произвести разными способами, среди наиболее экономичных - сорбция на свежесинтезированных оксидах железа [Островский и др., 1999] либо соосаждение урана с фосфатами кальция [Софронова, Богуславский, 2022]. После осушения второй секции необходимо исключить поступления в отложения метеорных вод. Эта задача решается перекрытием карты сверху водоупорным слоем, и созданием обводных нагорных капав для отвода незагрязненного стока с прилегающих участков.

В результате реализации этих мероприятий ожидаются следующие изменения: 1) изменение направления движения потоков грунтовых вод; 2) снижение уровня грунтовых вод в пределах контура, ограниченного стенкой, до отметок 184-195 м, в зависимости от подошвы проницаемого слоя; 3) осушение второй секции хвостохранилища; 4) снижение влажности илов, содержащихся во 2-й секции; 5) прекращение миграции загрязнений за пределы второй секции. Оконтуривание загрязненного участка непроницаемой стеной в грунте опробовано на ряде объектов, в том числе, хранилищах РАО на АО «СХК» [Ильина и др., 2021], где оно показало свою эффективность. Предложенное решение было реализовано в проекте консервации 2 секции выполненного Новосибирским филиалом АО ГСПИ

(Государственный специализированный проектный институт), в разработке которого автор принимал непосредственное участие.

Использование биологических методов очистки в данном случае неэффективно в силу высокой скорости движения грунтовых вод, согласно расчетам, скорость миграции грунтовых вод от северо-восточного края отстойника составляет менее 3 месяцев при высокой исходной минерализации растворов (> 15 г/л), при этих условиях микроорганизмы не смогут заметно повлиять на содержание сульфат- и нитрат-ионов.

Отдельной задачей является нейтрализация радиоактивной аномалии, сформировавшейся в пойме Пашенского лога. Сейчас этот участок оснащен физической защитой, дополнительные мероприятия не проводятся. Наличие доли водорастворимых форм урана в отложениях будет способствовать загрязнению поверхностного стока после ликвидации шламохранилища.

Как уже отмечалось, содержание урана в отложениях Пашенского болота на участке, контактирующем с дамбой, достигает 0,1 % причём до 10 % этого урана находятся в водорастворимой и ионообменной фракциях. Рекультивация этого участка возможна путем извлечения и перезахоронения загрязненного грунта поймы Пашенского лога.

Альтернативой механической извлечения загрязненного грунта является модификация торфа путем добавки металлического железа и гуминовых препаратов. Как показали наши исследования, оптимальным является совокупность этих двух добавок. При этом подвижность урана снижается почти в 2 раза. Результаты ступенчатого выщелачивания также фиксируют, что уран в модифицированных грунтах перераспределяется из обменной и карбонатной фракций во фракции связанные с органикой и с оксидами и гидроксидами (Fe и Mn) [Shvartseva et al., 2022]. Для ослабления неблагоприятного влияния желателен проведение мероприятий по перекрытию этой аномалии слоем краснодубровских суглинков $\sim 0,5$ м с одновременным переносом русла на границу сформированной аномалии (в противном случае под действием эрозии с паводковым стоком этот экран постоянно будет разрушаться), при этих условиях поверхностный и подземный сток не будет контактировать с загрязненными грунтами, и эмиссия урана прекратится.

Направление геохимической эволюции состава растворов и загрязнения грунтов на участках размещения НАО как прогноз результатов взаимодействия шламохранилищ с окружающей средой.

Дальнейшую эволюцию сформированных геохимических аномалий можно разделить на два этапа. Первый будет связан с постепенным выходом из отложений свободной воды и постепенной деградации сформированной гидрохимической аномалии. Отсутствие высоких концентраций нитрат-иона сдвинет редокс-потенциал в восстановительную область, при этом будут возникать предпосылки к переходу урана из шести- в четырёхвалентную форму и его осаждение [Богуславский и др., 2012; Путилина и др., 2014]. Продолжительность этого периода может занять несколько десятков лет. Как показали наблюдения в законсервированной секции АЭХК за 10 лет, прошедших после консервации, консистенция шламов остается пастообразной, по пластичности они практически не отличаются от шламов, извлекаемых из действующих отстойников. Дальнейшее загрязнение за счет постепенного

выноса загрязнений из сформированных ранее вторичных геохимических аномалий будет сопоставимо с фоновыми содержаниями урана в природных водах и не будет представлять существенной экологической угрозы.

Второй этап – это стабильное существование отстойников. Изменения, которые при этом будут происходить связаны с 1) изменением радионуклидного состава и 2) перекристаллизацией отложений.

Изменение радионуклидного состава связано с постепенным распадом родоначальных изотопов U-235, U-238 и накоплением их дочерних продуктов. При этом в отложениях обогатительных комбинатов зачастую присутствует изотоп U-234. Постепенно в отложениях будут накапливаться дочерние продукты. Учитывая период полураспада урана, опасность увеличения гамма-фона над законсервированными участками носит гипотетический характер.

Перекристаллизация отложений обуславливается уменьшением поверхностной энергии вещества при возрастании величины кристаллов. Перекристаллизация с укрупнением зерен может совершаться в разных условиях: в присутствии растворителя и в твердом состоянии [Терентьев, 2002]. В нашем случае наличие капиллярной воды будет способствовать развитию этого процесса даже в температурных условиях приповерхностной зоны. Вместе с укрупнением кристаллов основной массы гипса, кальцита, флюорита можно ожидать и отделение примесей с одновременной собирательной перекристаллизацией урановых фаз [Краснова, Петров, 1997].

В отсутствии агентов миграции сформированные залежи могут находиться в приповерхностных условиях в течение сотен и тысяч лет, существенно не отличаясь от существующих природных урановых аномалий [Ковалев и др., 1996а,б; Ковалев, Богуславский, 2005]. В пределах Алтае-Саянской складчатой области и Енисейского кряжа работами Березовской экспедиции было выявлено 30 месторождений и свыше 150 рудопроявлений урана [Рубинов, Шевцова, 2008]. Глубина залегания отдельных рудных тел изменяется от первых километров до выхода урансодержащих отложений на поверхность. Экологическую опасность для этих участков может представлять только линейная эрозия или целенаправленное разрушение защитных барьеров. Однако периодический мониторинг и физическая защита способны предотвратить развитие этих угроз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для хранилищ НАО изучено геологическое строение, химический и минеральный состав отходов, показаны пути миграции загрязняющих компонентов, выявлены геохимические барьеры и сформированных на них геохимические аномалии. Определены иммобилизационные характеристики вмещающих пород. Ряд процессов, протекающих в системах, имеют природные аналоги, однако часть закономерностей наблюдаются только в техногенных системах (Вкладка 4, Таблица 3).

Проведено определение состава НАО, форм нахождения в них урана. Методами лабораторного и термодинамического моделирования определена подвижность урана и показано изменение состава РАО в условиях контакта с грунтовыми водами.

Показана принципиальная возможность очистки грунтовых вод от сульфата, нитрата и уранила активацией микробных сообществ непосредственно в водоносном горизонте, в результате закачки питательных растворов в водоносный горизонт. Данный подход представляется перспективным для очистки загрязненной части горизонтов биохимическим методом.

Для каждой из изученных систем предложены мероприятия по усилению защитных характеристик сформированных техно-природных систем с использованием инженерных, геохимических и микробиологических подходов. Полученные результаты могут служить необходимым основанием в расчетах для обоснования перевода рассматриваемых систем в хранилища особых радиоактивных отходов.

Рассмотренные в работе объекты в дальнейшем следует переводить в объекты размещения особых отходов. Только отстойники АЭХК, расположенные в пределах городской черты, в соответствии с 190-ФЗ не могут попасть в эту категорию. Однако это ограничение обусловлено не научными или санитарными причинами, а отнесением этого участка к городской черте Ангарска и может быть легко снято путем корректировки административной границы. В соответствии с научно-техническим пособием по подготовке обосновывающих материалов для принятия решения об отнесении радиоактивных отходов к особым радиоактивным [Особые радиоактивные отходы, 2015]; для принятия решения об отнесении отходов к категории особых (неудаляемых) необходимо подробное описание системы захоронения, включая окружающую природную среду и население, анализ потенциально протекающих в ней процессов:

- источник радионуклидов: форма РАО и их упаковка, ее отдельные элементы (если имеются);

- инженерная часть ПЗРО (пункт захоронения радиоактивных отходов): инженерные барьеры безопасности ПЗРО, включающие строительные конструкции ячеек захоронения РАО, применяемые буферные материалы, запечатывающие элементы, покрывающий и подстилающий экраны;

- ближняя зона: вмещающие и (или) несущие горные породы, измененные в процессе сооружения и (или) эксплуатации ПЗРО, или те, на которые может быть оказано непосредственное влияние после закрытия ПЗРО;

- дальняя зона: неизменные горные породы, на которые не оказывалось влияние при сооружении и эксплуатации ПЗРО, состояние и характеристики которых влияют на миграцию радионуклидов в окружающей природной среде;

- биосфера: физическая среда (атмосфера, почва, донные отложения, поверхностные воды) и взаимодействующие с ней живые организмы, включая человека.

В предложенной работе охарактеризованы большинство пунктов из этого перечня. Рассмотрение реакции биосферы на протекающие процессы и аномалии выходит за рамки компетенции автора, однако предложенная работа может являться хорошим основанием для проведения подобной оценки.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Главы в монографиях

1. Богуславский А.Е., Зольников И.Д., Лямина В.А. и др. Геохимическая характеристика территории. В кн: Динамика экосистем Новосибирского Академгородка. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. – С. 44-55.

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

2. Gaskova O.L., **Boguslavsky A.E.**, Shemelina O.V. Uranium release from contaminated sludge materials and uptake by subsurface sediments: Experimental study and thermodynamic modeling // Applied geochemistry. – 2015. – Vol. 55. – 152-159. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.018>

3. Gaskova O., **Boguslavsky A.**, Safonov A. Thermodynamic modeling of uranium (VI) reductive immobilization in groundwater of NCCP sludge storages (Novosibirsk, Russia) // Journal of geoscience and environment protection. – 2018. – Iss. 6 – P. 181-189. <https://doi.org/10.4236/gep.2018.611014>

4. Krupskaya V., **Boguslavskiy A.**, Zakusin S. et al. The influence of liquid low-radioactive waste repositories on the mineral composition of surrounding soils // Sustainability. – 2020. – Vol. 12. – Iss. 19:8259. – P. 1-11. <https://doi.org/10.3390/su12198259>

5. **Boguslavsky A.E.**, Gaskova O.L., Naymushina O.S. et al. Environmental monitoring of low-level radioactive waste disposal in electrochemical plant facilities in Zelenogorsk, Russia // Applied geochemistry. – 2020. – Vol. 119. – Art. 104598 <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104598>

6. Safonov A.V., **Boguslavsky A.E.**, Gaskova O.L. et al. Biogeochemical modelling of uranium immobilization and aquifer remediation strategies near NCCP sludge storage facilities // Applied sciences. – 2021. – Vol. 11. – Iss. 6:2875. <https://doi.org/10.3390/app11062875>

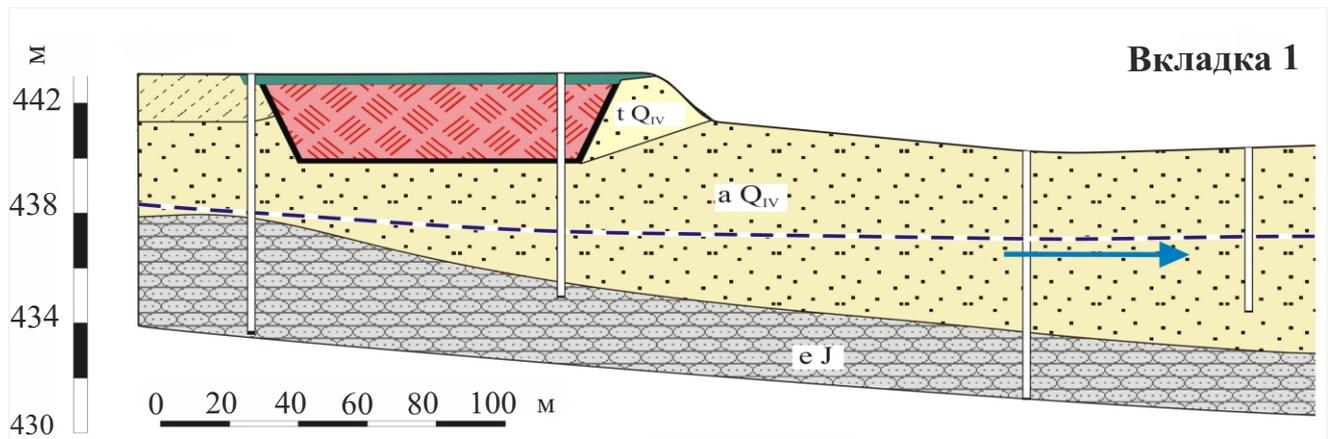
7. **Boguslavsky A.**, Shvartseva O., Popova N. et al. Biogeochemical in situ barriers in the aquifers near uranium sludge storages // Water. – 2023. – Vol. 15:3020. <https://doi.org/10.3390/w15173020>

8. Shvartseva O., Gaskova O, Yurtaev A., **Boguslavsky A.** et al. Water–Rock–Organic Matter Interactions in Wetland Ecosystem: Hydrogeochemical Investigation and Computer Modeling // Water. – 2024. – Vol. 16:428. <https://doi.org/10.3390/w16030428>

9. **Богуславский А.Е.**, Ковалев В.П. Перераспределение естественных радиоактивных элементов в голоценовых ландшафтных зонах Приобского плато и Восточной Кулунды // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – Т. 11. – № 6. – С. 893-906.

10. Пузанков Ю.М., Мельгунов С.В., **Богуславский А.Е.** Интегральное влияние Новосибирского мегаполиса на речной сток естественных радионуклидов // Сибирский экологический журнал. – 2004. – № 1. – С. 81-86.

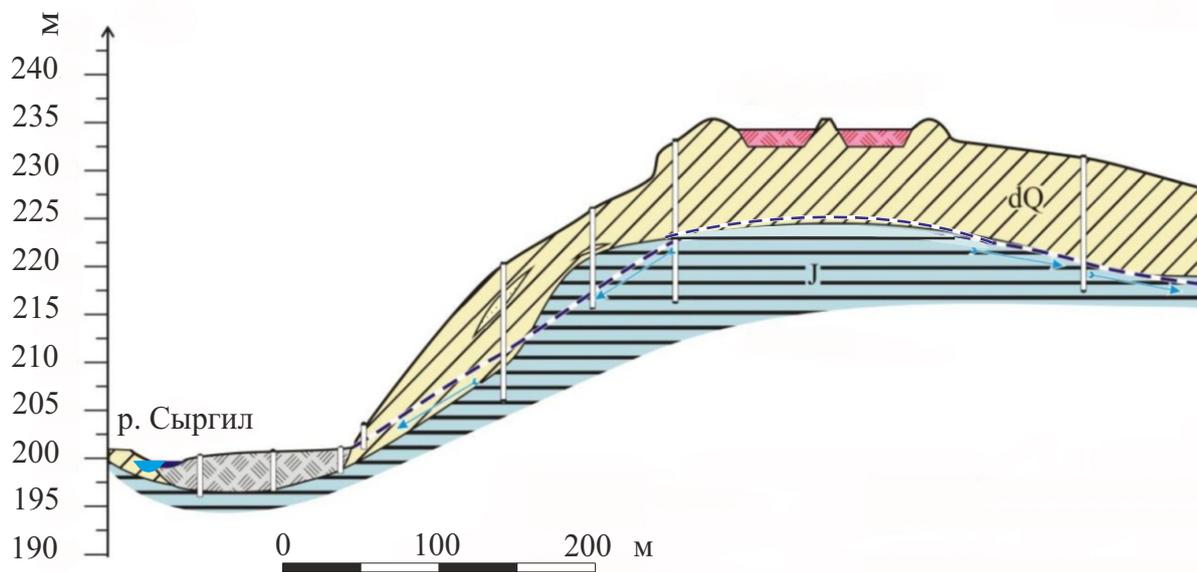
11. **Богуславский А.Е.** Динамика накопления урана в донных отложениях озерных котловин Кулундинской равнины // Сибирский экологический журнал. – 2004. – № 1. – С. 119-127.
12. Ковалев В.П., **Богуславский А.Е.** Создание экобезопасных аккумуляций радионуклидов на искусственных геохимических барьерах по моделям формирования природных аномалий // Ползуновский вестник. – 2005. – № 4(Ч.2). – С. 157-162.
13. Разворотнева Л.И., **Богуславский А.Е.**, Ковалев В.П. и др. Сорбция урана на геохимических барьерах на основе торфов разного генезиса // Экология промышленного производства. – 2007. – № 3. – С. 33-37
14. Гаськова О.Л., **Богуславский А.Е.**, Сиротенко Т.Г. Геохимический состав природных вод в районе расположения пункта хранения низкоактивных радиоактивных отходов // Водные ресурсы. – 2011. – Т. 38. – № 5. – С.553-563.
15. **Богуславский А.Е.**, Гаськова О.Л., Шемелина О.В. Миграция урана в грунтовых водах в районах шламохранилищ АЭХК // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – № 5(20). – С. 515-529.
16. Шемелина О.В., **Богуславский А.Е.**, Колмогоров Ю.П. Определение содержания радиоактивных элементов в шламоотстойниках и вмещающих грунтах // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т.77. – № 2. – С. 220-223.
17. **Богуславский А.Е.**, Гаськова О.Л., Шемелина О.В. Геохимическая модель влияния шламохранилищ низкоактивных РАО на окружающую среду при выводе из эксплуатации // Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – № 3. – С. 279-283.
18. Разворотнева Л.И., **Богуславский А.Е.**, Маркович Т.И. Геохимические аспекты экобезопасной консервации жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – № 3. – С. 274-278.
19. Сафонов А. В., **Богуславский А. Е.**, Болдырев К. А. и др. Биогенные факторы формирования геохимических урановых аномалий в районе шламохранилища Новосибирского завода химконцентратов//Геохимия. – 2019. – Т. 64, № 6. – С. 644-650. – DOI 10.31857/S0016-7525646644-650.
20. Сафонов А.В., **Богуславский А.Е.**, Болдырев К.А. и др. Геохимическое моделирование поведения урана в подземных водах вблизи шламохранилищ при биоремедиации // Геохимия. – 2021. – Т.66. – № 1. – С.63-72. <https://doi.org/10.31857/S0016752521010088>
21. Андроханов В.А., **Богуславский А.Е.**, Соколов Д.А. и др. Почвенно-экологическая оценка рекультивации отвалов угольных месторождений // Химия в интересах устойчивого развития. – 2023. – Т. – № 31. – С. 1-12 <https://doi.org/10.15372/KhUR2023433>



Условные обозначения

- | | |
|---|----------------------------------|
| Горизонт подземных вод | Насыпной грунт tQ_{IV} |
| Супесь aQ_{IV} | Уранил-карбонатные шламы С 311/2 |
| Песок aQ_{IV} | Глиняный перекрывающий слой |
| Песчаник выветрелый с прослоями угля eJ | |

Рисунок 1. - Геологический разрез участка размещения шламохранилищ АЭХК [Богуславский, 2012]



Условные обозначения

- | | | |
|---------------|-------------------------|------------------------|
| Супеси dQ | Глина легкая J | РАО |
| Суглинки dQ | Торф заболоченной поймы | Горизонт подземных вод |

Рисунок 2. - Геологический разрез участка размещения шламохранилищ ЭХЗ [Boguslavsky, 2020]

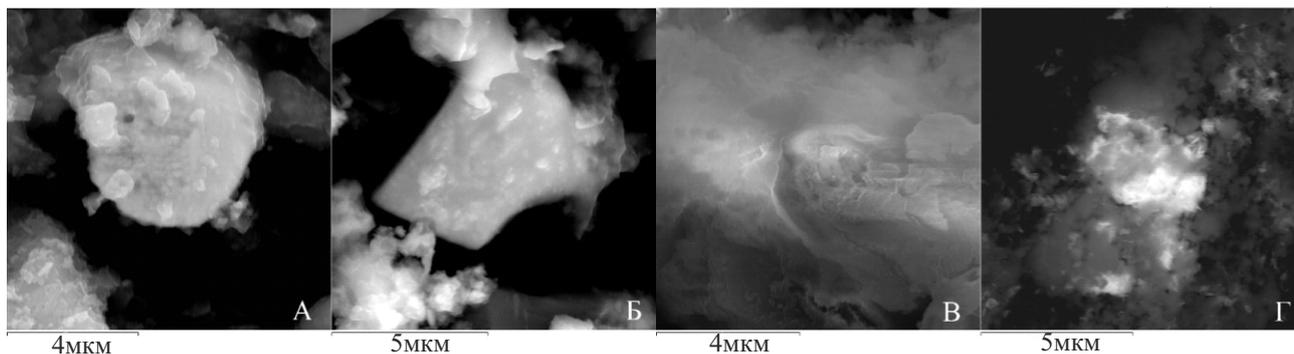


Рисунок 3. - Формы выделения урансодержащих фаз в образцах РАО (снимок в режиме обратнорассеянных электронов). А - рудные пески после выщелачивания НЗХК, Б - хвосты гидратных кеков НЗХК, В - карбонатно-сульфатный шлам НЗХК, Г - карбонатный шлам АЭХК (яркость участка пропорциональна содержанию урана в образце) [Богуславский, 2013]

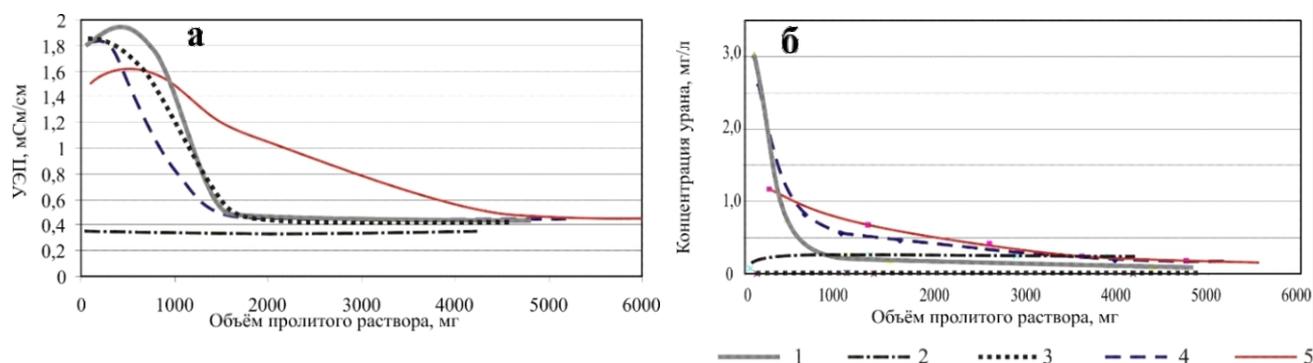


Рисунок 4. - Изменение УЭП (а) и концентрации урана (б) в динамическом эксперименте: 1 - карбонатно-сульфатный шлам НЗХК, 2 - фторидно-сульфатные шламы АЭХК, 3 - карбонатные шламы ЭХЗ, 4 - рудные пески НЗХК, 5 - гидратные кеки НЗХК.

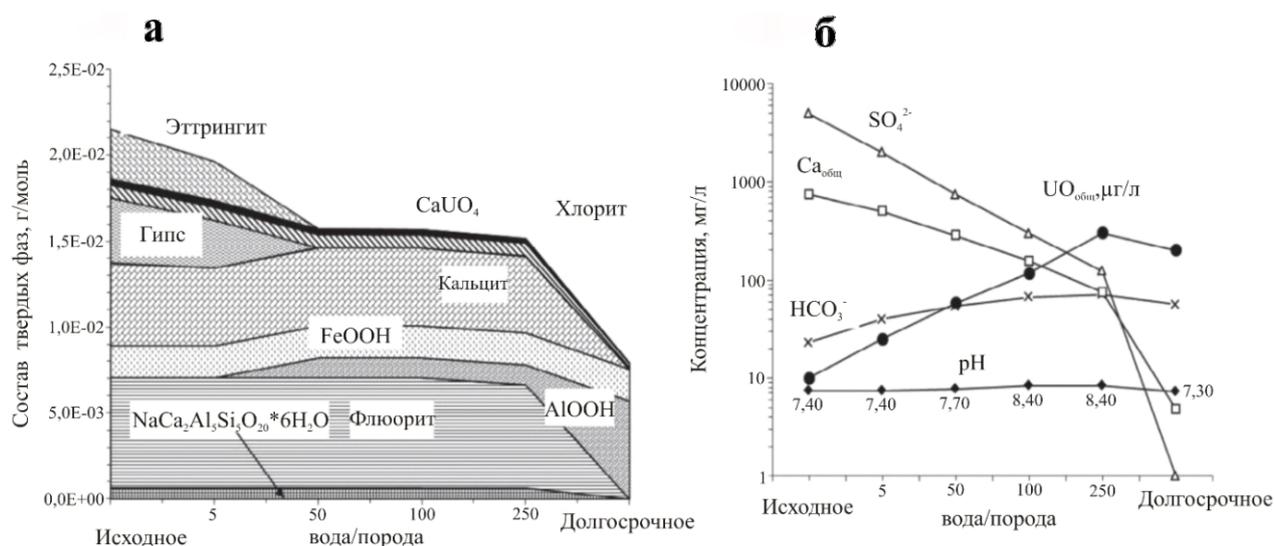


Рисунок 5. - Термодинамическая модель (метод проточных реакторов) растворения U-содержащего карбонатного шлама (20 г) в зависимости от отношения вода-порода в равновесии с атмосферными газами: изменение соотношения твердых фаз (а) и состав взаимодействующих растворов (б) при 25°C, 1 атм. Долгосрочное означает 5000, уран задан в виде $\text{CaUO}_{4(\text{тв})}$ с примесью $\text{UO}_2\text{CO}_{3(\text{тв})}$ и $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{тв})}$ [Gaskova et al., 2015]

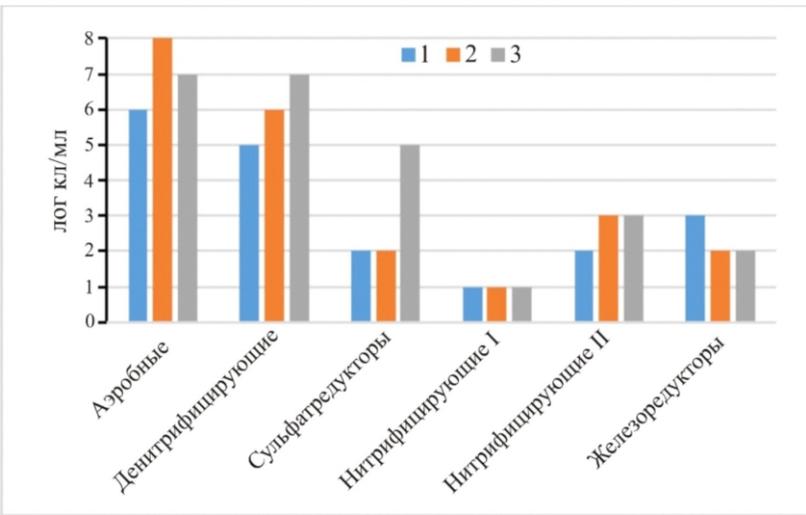


Рисунок 6. - Численность клеток различных функциональных групп в пробах грунтовой воды, кл/мл [Safonov et al., 2021]

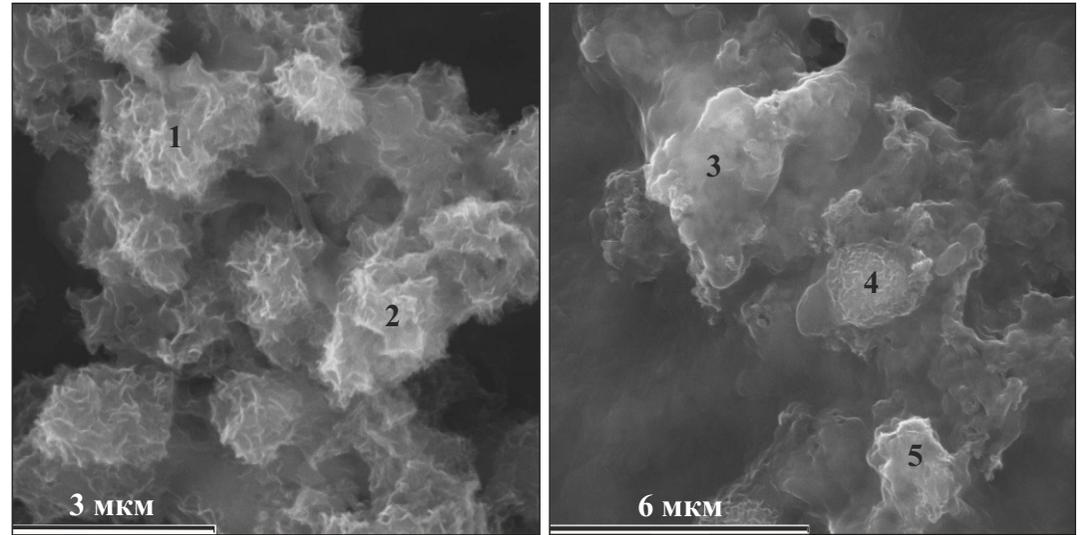


Рисунок 8. - Две генерации осадка образующихся в экспериментах по очистке вод стимулированием микробных сообществ. Слева осадок (I), справа осадок (II) [Сафонов и др., 2021].

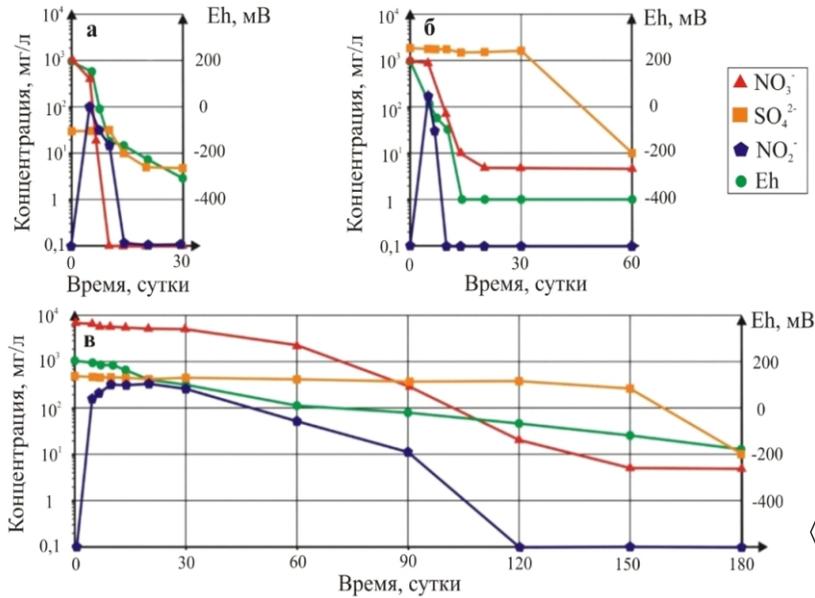


Таблица - Элементный анализ EDX-спектров двух фаз осадка, приведенных на Рисунке 8

№	Элементы, % масс											
	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	U	P	S	Cl	O
1	0,38	0,33	0,29	1,87	24,2	0,98	0,15	н.о.	15,19	0,20	0,19	56,2
2	0,42	0,33	0,37	1,71	24,5	0,99	0,12	н.о.	14,95	0,20	0,16	56,2
3	0,74	н.о.	0,47	2,19	20,8	6,07	0,40	2,20	11,15	1,79	1,53	52,7
4	0,92	н.о.	0,78	2,19	18,0	6,76	0,88	5,36	10,41	2,42	1,77	50,5
5	0,96	н.о.	0,64	2,29	19,4	6,56	0,64	5,23	11,12	2,20	1,65	49,0

Рисунок 7. - Результаты лабораторного моделирования восстановления соединений азота и серы присутствии молочной сыворотки. Значения pH оставались ~6,8 [Gaskova et al., 2018; Сафонов и др., 2021]

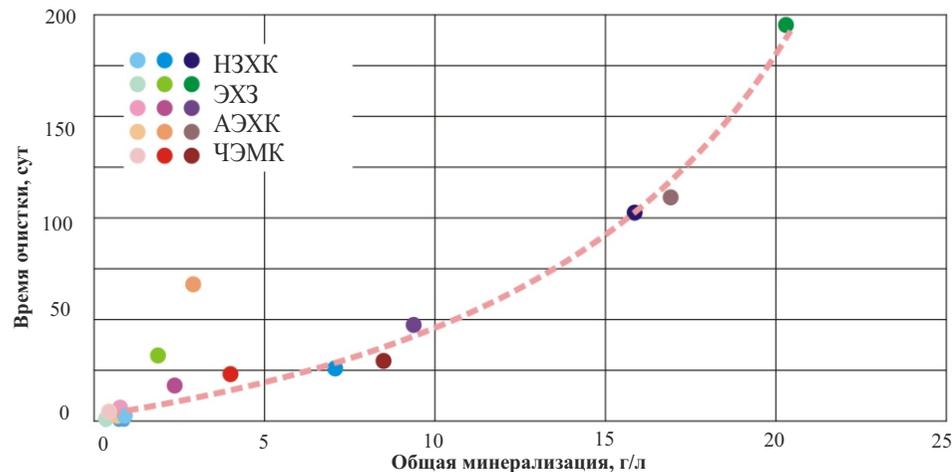


Рисунок 9. - Зависимость времени денитрификации от минерализации грунтовых вод экспериментальные данные [Boguslavsky et al., 2023]

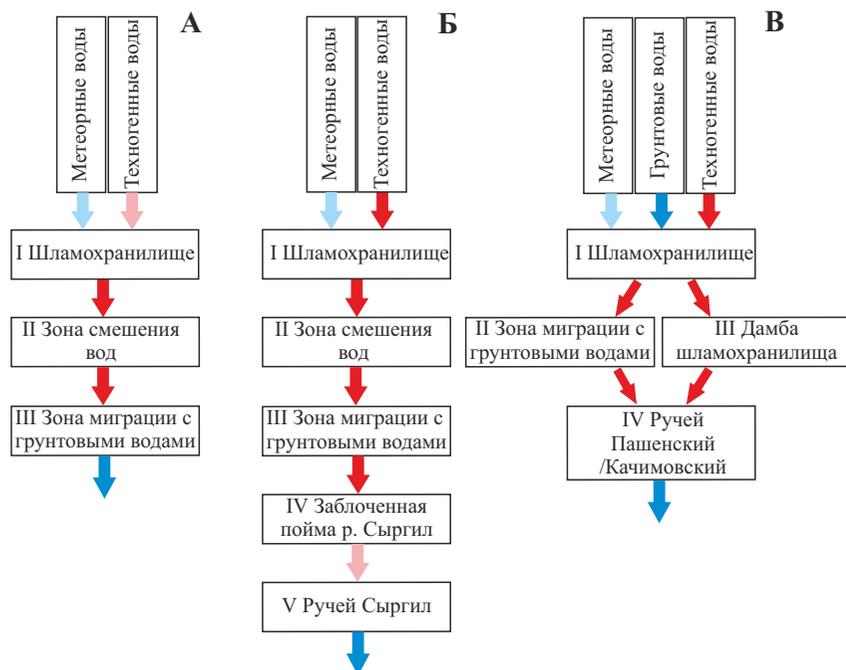


Рисунок 10 - Схема выделенных звеньев в рассматриваемых системах: А - АЭХК; Б - ЭХЗ; В - НЗХК.

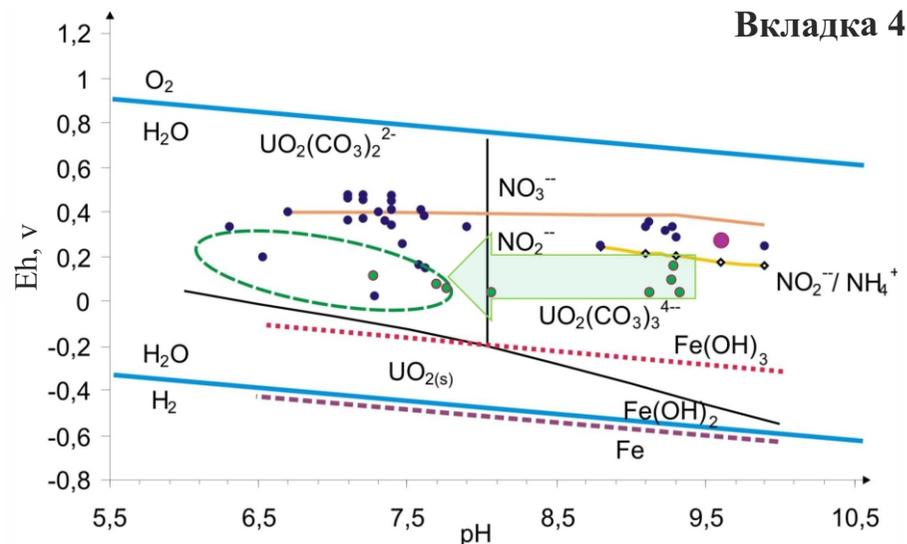


Рисунок 11. - Диаграмма Пурбэ для участка АЭХК. Темные точки - пробы грунтовых вод (2011 г.), красная точка - проба жидкой фазы из шламохранилища, зеленые точки - пробы из тех же скважин (2017 г.)

Таблица 3 Природные и техногенные закономерности миграции урана в сформировавшихся системах.

Природные	Техногенные
Миграция U в форме уранил-карбонатных комплексов: $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ и др.	Технологическое отделение U от дочерних и сопутствующих элементов
Сорбция урана на органике, алюмосиликатах (глинах), оксидах и гидроксидах Fe, Mn, Al	Высокие концентрации NO_3^- приводят к увеличению редокс потенциала Eh до 100 - 300 мВ даже в болотных системах
Осаждение урана в виде $U(OH)_4$ в восстановительных условиях	Наличие в шламах растворимых U-фаз, которые легко переходят в раствор при контакте с природными водами
Образование минеральных фаз в виде арсенатов, фосфатов в восстановительных условиях	Миграция элементов в условиях высокоминерализованных растворов (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl ⁻)

Технический редактор Т.С. Курганова

Подписано в печать 29.01.2024

Формат 60x84/16. Бумага офсет №1. Гарнитура

Таймс Печ.л. 1,0. Тираж 100. Зак. № 223

ИНГГ СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 3