Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

БОГУСЛАВСКИЙ АНАТОЛИЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

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

Специальность

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

Диссертация на соискание учёной степени доктора геолого-минералогических наук

Научный Консультант д.г.-м.н. Гаськова Ольга Лукинична

Новосибирск - 2024

оглавление

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	3
введение	6
ГЛАВА 1. Характеристика современной гипергенной миграции урана на территории	3C
1 M	13
1 миграция урана и трансурановых элементов в природных и техногенных систе	Max
2 Перераспределение естественных радиоактивных элементов в природных ландшафтах на юге Западной Сибири	22
3 Геохимические аномалии на участках выветривание урановых месторождений	31
4 Предприятия ЯТЦ и их воздействие на окружающую среду	38
5 предотвращение оесконтрольной миграции и пути реабилитации территории от урановых загрязнений	Г 54
урановых загрязнения ГЛАВА 2. Метолика исследования	63
	61
о Опросование и просоподготовка	04
8 Экспериментальные работы	69
9 Методы обработки информации	74
ГЛАВА 3. Распределения радиоактивных элементов на участках размещения хранили	ŧЩ
PAO	81
10 Технологическая характеристика рассматриваемых комбинатов	81
11 Хвостохранилище Ангарского электролизно-химического комбината АЭХК	82
12 Хвостохранилище Электрохимического завода ЭХЗ	104
13 Хвостохранилище Новосибирского завода химических концентратов НЗХК	125
ГЛАВА 4. Экспериментальное моделирование процессов миграции	 161
14 Моделирование выщелачивания урана из низкоуровневых радиоактивных	
отходов	161
15 Биоремедиация подземных вод шламохранилищ	190
то эксперименты по иммооилизации урана на грунтах изученных участков ГПАВА 5. Построение молодей ураниции	210
ТЛАДА Э. ПОСТроение моделеи хранилищ	•• 240
17 Электролизно-химический комбинат г. Ангарск. Термодинамическое	246
моделирование поведения урана на территории шламового поля	246
10 Электролизно-химический завод 1. зеленогорск. Физико-химическое молелирование повеления урана на территории шламоуранициш	260
19 Термодинамическое моделирование поведения элементов в техно-природной	200
системе хвостохранилище ОАО «НЗХК» - Пашенский лог	276
20 Мероприятия по выводу хранилищ из эксплуатации и дальнейшая эволюция	
сформированных урановых аномалий	299
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	316
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	319
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	362

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ОНАО – особые низкоактивные отходы

ICP MS (ИСП МС) – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

MTT - MTT-тест

PRB – permeable reactive barrier, проницаемые реакционноспособные барьеры

WGA - (wheat germ agglutinin), агглютинин из проростков пшеницы

XANES - спектроскопия рентгеновского поглощения

АЭХК – АО «Ангарский электролизный химический комбинат» «АЭХК»

ВАО – высокоактивные отходы

ВВЭР – водо-водяной энергетический реактор

ВИМС – ФГБУ «Всероссийский НИИ минерального сырья им. Н.М. Федоровского»

ВНИИНМ – АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»

ГК –гуминовые кислоты

ГТК – гидротермический коэффициент

ГУП МосНПО «Радон – Государственное унитарное предприятие города Москвы – объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию

РАО и охране окружающей среды

ГФ МГУ – Географический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

ГФУ – гексафторид урана

ЕКО – ёмкость катионного обмена

ЕРАЭ – естественные радиоактивные элементы

ЖРО – жидкие радиоактивные отходы

ИГЕМ – Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук

ИГМ СО РАН – Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии Наук

ИК-спектр – инфракрасный спектр

ИНХ СО РАН – Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии Наук

ИПА СО РАН – Институт почвоведения и агрохимии Сибирского отделения Российской Академии Наук

ИЯФ СО РАН – Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской

Академии Наук

КБП – коэффициенты биологического поглощения

КГРК – Кара-Балтинский горнорудный комбинат

КГХК – Красноярский горно-химический комбинат

КПШ – калиевый полевой шпат

МАГАТЭ – (IAEA) – Международное агентство по атомной энергии (International Atomic Energy Agency)

МКРЗ – Международная комиссия по радиационной защите

МПР РФ – Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации

МСЗ – ПАО «Машиностроительный завод» (ПАО «МСЗ», г. Электросталь)

НАО – низкоактивные отходы

НЗХК – ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» «НЗХК»

НИР – научно-исследовательские работы

ОЯТ – отработанное ядерное топливо

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПЗРО – пункт захоронения радиоактивных отходов

ППГХО – ПАО «Приаргунское производственное горно-химическое объединение имени Е.П.

Славского»

ПХРО – пункт хранения радиоактивных отходов

РАО – радиоактивные отходы

РФА-СИ – рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения

САНПИН – Санитарно-эпидемиологические правила и нормы

САО – среднеактивные отходы

СГС – сцинтилляционная гамма-спектрометрия

ССЗ – северо-северо запад

СХК – Сибирский химический комбинат

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТВС – тепловыделяющая сборка

ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент

ТРО – твердые радиоактивные отходы

ТЭЦ – теплоэлектроцентраль

 $Y\Gamma B-уровень грунтовых вод$

УЭП – удельная электропроводность

УЭХК – Уральский электрохимический комбинат (АО «УЭХК»)

ФГБУ – Федеральное государственное бюджетное учреждение

ФГУГП – Федеральное государственное унитарное геологическое предприятие

ФГУП – Федеральное государственное унитарное предприятие

ФГУП ВНИИФТРИ – Всероссийский НИИ физико-технических и радиотехнических измерений

ФГУП ВНИПИЭТ (ВНИПИЭТ) – Федеральное государственное унитарное предприятие «Новосибирский государственный проектно-изыскательский институт»

АО ГСПИ – Акционерное общество «Государственный специализированный проектный институт»

ЦЗЛ – Центральная заводская лаборатория

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

- ЭПС эндоплазматическая сеть
- ЭХЗ Электрохимический завод АО «ПО «ЭХЗ» г. Зеленогорск

ЭХРНМ – электрохимический ряд напряжения металлов

ЯТЦ – ядерно-топливный цикл

введение

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 генерируются отходы, различающиеся по агрегатному состоянию, формам нахождения, 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; Rzhevskaia 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 0.015 мг/л), имеет длительный период полураспада, а также высокую миграционную способность в присутствии кислорода в виде коллоидов и истинных 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 (щламохранилищ) 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» (H3XK); АО «Анга́рский электро́лизный хими́ческий комбина́т» (AЭXK); 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 (<u>http://kremlin.ru/acts/bank/41879</u>).

Цели и задачи работы

Цель 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:

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

2. Выявить особенности распределения естественных радионуклидов на участках хранения низко-активных отходов; охарактеризовать вещественный состав депонирующих сред; условия и формы нахождения радионуклидов.

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

4. 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 TPO ЭХЗ); корректировке существующих проектов (хранилище TPO, АЭХК), разработке проектов консервации (1 и 2 секция шламохранилиша НЗХК), при разработке и корректировке систем мониторинга отдельных объектов (шламохранилища и хранилище TPO ЭХЗ; шламовое

хозяйство H3XK). 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 низкоуровневых РАО, вмещающих пород и информация 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 SO₄²⁻, NO₃⁻, (UO₂)⁺⁺ 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) (минеральный 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

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 послойным отбором кернов, в том числе более 15 скважин непосредственно через отложения РАО. 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.

Защищаемые положения

1. Впервые для кластера промышленных предприятий ЯТЦ доказано, что в районе шламохранилищ НАО техногенные растворы, распространяясь с подземным и поверхностным стоками, создают гидрогеохимические аномалии ряда компонентов NO_3^{-1} , SO_4^{-2} , урана. В пределах шламохранилищ концентрации NO_3^{-1} , SO_4^{-2} и, в отдельных случаях, Cl достигают n – n·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.

Апробация работы

Данные, приведённые в диссертации, опубликованы в 21 статьях в ведущих отечественных и зарубежных журналах. Статьи, на которых основан материал 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; SGEM 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.

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:

7. Экологическая минералогия, минералогическое обеспечение работ по решению задач утилизации и хранения промышленных и других отходов;

13. Изучение химического состава природного вещества в геологических и связанных с ними системах (земной коре, глубинных геосферах Земли, гидросфере, атмосфере, техносфере, внеземных объектах, живом веществе) и процессах, исследование состояния, форм нахождения, закономерностей распространенности и поведения (распределения, концентрирования, фракционирования) химических элементов и их изотопов;

16. Изучение поведения химических элементов и их изотопов в биокосных системах, выявление контролирующих его механизмов химических и биохимических реакций;

22. Экологическая геохимия, геохимический мониторинг окружающей среды.

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). Список отчетов по хоздоговорным работам и грантам в работе по которым автором получены представленные результаты приведен в приложении 1.

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 20 статьях в рецензируемых журналах по перечню ВАК.

Структура и объем работы Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 476 наименований. Объем диссертации составляет 364 страницы, включая 80 таблиц и 97 рисунков. Нумерация рисунков и таблиц – сквозная.

Благодарности

Автор благодарен всем коллегам, участвовавшим в выполнении работ и обсуждении полученных результатов, в проведении полевых работ, выполнявшим техническое и химикоаналитическое 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: Л.П. Рихванову, О.С. Шварцевой, С.Б. Бортниковой, Н.В. Юркевич, О.П. Саевой, 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; ПАО «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; АО 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; а также струдников Новосибирского филиала АО 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, С.В. Палесский, М.С. Мельгунов и др.

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

ГЛАВА 1. Характеристика современной гипергенной миграции урана на территории 3C 1 Миграция урана и трансурановых элементов в природных и техногенных системах

В обзоре главное внимание уделено урану и его дочерним элементам, из которых набольшую опасность представляет радий, а также торию, который используется как маркер для оценки перераспределения урана в элементах биосферы. Здесь не затрагиваются вопросы, связанные с эманацией радона, так как: а) на территории шламохранилищ ЭХЗ и АЭХК дочерние продукты урана не фиксируются даже в следовых концентрациях, и проблема радона как дополнительного радиационного фактора появится на этих участках через сотни и тысячи лет; б) на территории H3XK, где дочерние элементы урана присутствуют, отложения обводнены. Миграция радона в обводнённых отложениях будет определяться скоростью движения воды. В условиях застойных вод, как показано в работе А.Г. Андреева с соавторами [Андреев и др., 1981] миграция радона по механизму диффузионного переноса, вследствие малого периода полураспада, не превысит 11 см (расчет на 4,5 периода полураспада $n/n_0=0,1$). Промывной режим, при котором скорость потока вод, контактирующих с РАО будет измеряться в метрах в сутки, поэтому для этих объектов эманация радона в атмосферу будет происходить в минимальных объёмах.

Уран. Радиоактивный слабо распространенный элемент кларк 0,0003% [Иванов, 1997]. Уран представлен тремя радиоактивными природными изотопами: ²³⁸U (99,275%), – альфаизлучатель ($T_{\frac{1}{2}}$ - 4,51*10⁹ лет); ²³⁵U (0,720%) – альфа-излучатель ($T_{\frac{1}{2}}$ - 7,13*10⁸ лет); ²³⁴U (0,005 %), альфа-излучатель ($T_{\frac{1}{2}}$ - 2,48*10⁵ лет); Суммарная радиоактивность U гораздо ниже таковой ²²⁶Ra, равновесное соотношение урана и радия, устанавливающееся в закрытых системах Ra/U = 1/3,36*10⁷.

В систематике элементов А.И. Перельман определяет уран как наиболее типичный элемент, концентрирующийся при взаимодействии кислородных вод с восстановительными (глеевыми) барьерами в интервале pH 3 - 8,5. В природных биосферных условиях в процессе гипергенеза, в окислительной обстановке U является сильным мигрантом [Перельман, 1972; Арбузов, Рихванов, 2010]. Восстановительные условия в инфильтрационном потоке возникают благодаря наличию в породе органических и минеральных веществ биогенной и абиогенной природы, которые окисляются растворенным в воде кислородом, обычно с участием микроорганизмов [Кочкин, 2022].

Среднее значение для U в морской воде 0,2 - 4*10⁻⁶ г/л, в речной (растворенная форма) 10⁻⁸ - 10⁻⁴ *г/л [Овчинников, 1990; Титаева, 1991, 1992]. По данным И.Е. Старика [1958], Л.С. Евсеевой и А.И. Перельмана [1962], в водах рек нашей страны фоновое содержание U зависит от климатических условий. Водотоки засушливых районов обычно характеризуются несколько

более высоким его количеством – 10⁻⁵ - 10⁻⁶ г/л (реки Средней Азии и Южного Урала), в районах влажного климата 10⁻⁶ - 10⁻⁷ г/л (реки Севера, Центральных и Восточных районов бывшего СССР). Среднее содержание U в поверхностных водах п*10⁻⁶ г/л. На один-два порядка оно увеличивается в поверхностных водах пустынных областей и на порядок снижается в поверхностных водах гумидных зон. В щелочных сильно минерализованных водах бессточных впадин аридной зоны, под действием эвапоритового барьера концентрации могут доходить до 10 мг/л и более.

Коэффициент водной миграции U – 3,1 (Са - 3,3, Mg - 2,3), гораздо выше, чем Th – 0,07 (Сг 0,08, Zr 0,02). Содержание в подземных водах по данным С.Л. Шварцева [1998], г/л: U 3,4*10⁻⁶, Th 4,2*10⁻⁷. Активная водная миграция в сочетании с переменной валентностью создают предпосылки для формирования гипергеных геохимических аномалий. На сентябрь 2019 г. были известны 1430 месторождений урана этого типа (почти 40% от общего числа) с суммарными запасами ок. 5 млн т (ок. 8% общих ресурсов урана в мире) [World Uranium Geology..., 2020]. Экзогенное эпигенетическое урановое рудообразование происходило со времени образования кислородной атмосферы, самые древние месторождения в песчаниках образовались около 2 млрд лет назад, а на ряде месторождений накопление урана отмечается и в настоящее время [Кочкин, 2022].

Уран считается металлом слабого биологического поглощения [Перельман, 1972; Арбузов, Рихванов, 2010] и не имеет подтвержденной функциональной роли в питании растений, хотя он естественным образом присутствует в растениях в небольших количествах [Ebbs et al., 1998; Sasmaza, Obek, 2009]. Было показано, что поглощение U растениями зависит от степени загрязнения U почвой и водой [Caldwell et al., 2012], pH, температуры, ионов почвы, катионообменной способности почвы, и содержания органического вещества [Antosiewicz, 1992, Salim et al., 1993].

Вместе с тем установлено, что некоторые растения интенсивно поглощают растворенные U-протеиновые комплексы [Кабата-Пендиас, 1989]. Накопление U как для наземных, так и для водных растений является видоспецифичным, и их биоаккумуляция к этому радиоактивному элементу зависит от характеристик растений, а также физико-химических свойств среды (например, pH), которые контролируют комплексообразование U. Установлено, что корни наземных видов растений, а именно *J. Squarrosus u C. Corymbosa*, а также водных видов *R. fluitans* наиболее эффективно аккумулируют U из окружающей среды в районе шахты Севилья. При концентрации U в почвах в диапазоне от 7,5 до 557 г/т со средним значением 162 г/т, содержание урана в корневищах этих видов составляло соответственно от 30 до 450 г/т (в пересчете на сухое вещество [Avas et al., 2016]). На загрязненных ураном почвах, в районе хвостохранилища максимальное содержание урана зафиксировано в *Phragmites Australis* до 16

г/т [Guang-yue Li et al., 2011]. Биодоступность урана на приповерхностных загрязненных участках определяется фосфатными формами уранила, которые легко усваиваются растениями [Edayilam et al., 2020].

Содержание подвижного U в почвах опробованных регионов России (концентрация в водной вытяжке) находится в интервале 0,2-26*10⁻⁷ г/л. Более высокие значения (3*10⁻⁶ г/л и выше) отвечают, как правило, участкам проявления урановой минерализации. В пределах Ленинградской и Кировской областей зафиксированы концентрации от 0,3 до 8,9*10⁻⁷ г/л U, т.е. отличаются более чем на порядок. Статистическая оценка распределения этих значений по 9 характерным ландшафтно-географическим зонам показывает относительное уменьшение содержания водорастворимой фракции с севера на юг. Это является по всей видимости климатической отражением зональности, хотя возможно вклад внесен влиянием почвообразующих пород, учитывая, в частности, развитие в северных районах фосфатоносных толщ юры и мела с повышенным содержанием рассеянного урана [Иванов, 1997].

Распределение урана в почвах Западной Сибири близко к нормальному закону [Рихванов, 1997; Экогеохимия Западной Сибири, 1996]. Обычно наблюдается прямая зависимость между содержаниями Th и K в изученных почвах, что, очевидно, отражает их связь с минеральной составляющей [Гавшин и др., 1993; Богуславский и др., 2013]. В большинстве случаев почвы наследуют геохимическую специфику подпочвенных субстратов, за исключением болотных почв, которые, являясь естественным геохимическим барьером, легко накапливают уран, поступающий с поверхносными водами [Перельман, 1972, 1989]. Отмечается совпадение вариаций распределения фоновых значений урана в почвах и подпочвенных субстратах [Ковалев и др., 1999; Зольников и др., 2013]. Уровень накопления естественных радиоактивных элементов в автономных почвах определяется составом почвообразующих пород. Такую закономерность, выявленную на большом фактическом материале, отмечают, для почв Алтайского края Гавшин и др. [1993], для почв Томской области Рихванов [1997], для почв Новосибирской области В.П. Ковалев с соавторами [Экогеохимия Западной Сибири, 1996; Ковалев и др., 1999]. Средние концентрации урана, определенного по радию для разных ландшафтных зон Западной Сибири изменяются от 1,8 до 2,0 г/т. [Экогеохимия Западной Сибири, 1996; Ковалев и др., 1999; Рихванов, 2009; Рихванов, Страховенко, 2013; Страховенко и др., 2013; Маликова, Страховенко, 2011; Андроханов и др., 2023]. Концентрации урана, определенные прямыми измерениями, в атмоморфных почвах изменяется составляют от 1,1 до 2,0 [Экогеохимия Западной Сибири, 1996].

Такое поведение урана связано с его геохимическими свойствами. Химически уран весьма активен и имеет несколько степеней окисления -3+, 4+, 5+, 6+; особенно устойчивое состояние в геохимии и минералогии имеют U⁴⁺ и U⁶⁺, которые ведут себя как элементы с

отличающимися свойствами [Singh, Balasubramanian, 2014]. Четырехвалентный уран в природе наиболее сходен с Th⁴⁺ и Ce⁴⁺, TR³⁺ и с элементами иттриевой группы. Шестивалентный уран отличается от всех элементов очень крупным размером комплексного катиона $(UO_2)^{2-}$, способным образовывать собственные урановые минералы и разнообразные комплексы в растворе. Уран легко меняет степень окисления в гипергенных условиях чутко реагируя на изменения Eh. Поэтому на миграцию урана могут влиять многие абиогенные и биогенные факторы, изменяющие окислительно-востановительный потенциал [Romanchuk et al., 2020]. Как показано при моделировании сезонных изменений в болотных отложениях (циклы обводнения/осушения) переход основной массы U^{IV} - U^{VI} и обратно осуществляется в течении 20 суток [Stetten et al., 2020].

Долгое время считалось, что пятивалентный уран не встречается в природе за небольшим исключением, так как катион $(U^{V}O)^{+3}$ нестабилен в водном растворе из-за его диспропорционирования на формы U^{IV} и $(U^{VI}O_2)^{+2}$ [Arnold et al., 2009]. Исследование с использованием методов XANES демонстрирует восстановление урана при окислении железа из Fe^{II} в Fe^{III} [Boland et al., 2014; Marshall et al., 2015].

Четырехвалентный уран является слабым основанием и присутствует в сильнокислых растворах, а при повышении pH гидролизуется, образуя U(OH)_{4(тв)}, не реагирующий с H₂O до 300 °C (растворим в HNO₃). Растворимы в воде UC1₄, и U(SO₄)₂. Силикаты U⁴⁺ растворимы в сильнокислых средах. U⁴⁺ образует устойчивый карбонатный комплекс U(CO₃)₅⁶⁻, а также малоустойчивые другие комплексные соединения (сульфатные, оксолатные, хлоридные) [Келлер, 1976; Химия урана, 1989]. В природных водах U⁴⁺ содержится в практически неопределимых количествах, произведение растворимости UO_{2(тв}) n*10⁻⁵².

Ионы (VI) наиболее устойчивы в условиях окислительной обстановки и в водных растворах гидролизуются с образованием $[UO_2(H_2O)_6]^{2+}$, $[UO_2(H_2O)_5]^+$ и др., а при наличии CO_3^{2-} – образуют устойчивые карбонатные комплексы $[UO_2CO_3]^0$; $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$; $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ и тройные комплексы с кальцием, например CaUO₂(CO₃)₃²⁻. Эти комплексы устойчивы в условиях зоны гипергенеза и входящий в их состав уран способен перемещаться на значительные расстояния [Титаева, 1992; Химия урана, 1989]. Термодинамически уран более подвижен в окислительных и щелочных условиях по сравнению с восстановительными и кислотными [Wehrli, Stumm, 1989; Dong, Brooks, 2006; Wanty, Goldhaber, 1992; Waseem et al., 2015]. Следовательно, стабильность U-комплексов зависит от pH [Ebbs et al., 1998; Malaviya, Singh, 2012; Shahandeh, Hossner, 2002]. Фосфатный комплекс UO₂(HPO₄)²⁻ является наиболее стабильным при pH 4,0-7,5 [Langmuir, 1978; Stojanović et al., 2016] и, по-видимому, является наиболее доступной формой для растений [Ebbs et al., 1998]. В ряде работ отмечено

формирование прочных уранил-гуматных комплексов (при концентрации гуматов 100 мг/л) [Reiller, 2004; Pashalidis, Buckau, 2007].

Максимальная адсорбция иона-уранила на Fe-оксидах и оксигидроксидах происходит в нейтральных условиях pH 6 и 7 [His, Langmuir, 1985]. Уран в окисленных состояниях, U(VI) и V (V), соответственно, может быть иммобилизован по механизму адсорбции на поверхности минералов [Giammar, Hering, 2001; Wright et al., 2014]. Было показано, что присутствие органического вещества усиливает адсорбцию U(VI) на минеральных поверхностях [Murphy et al., 1999; Peng, Korshin, 2011]. Уран в форме уранил-иона легко связывается с глинистыми минералами, образуя как правило связь с краевыми центрами сорбции [Tsunashima et al., 1981; Catalano, Brown, 2005].

Высокая адсорбирующая способность гидроксидов железа может быть использована и при очистке урансодержащих технологических растворов, а также при реабилитации техногенных водоёмов урановых производств. Так при контакте урансодержащих растворов со свежесинтезированной гидроокисью железа, полученной гальванохимическим методом, происходила очистка до 0,06-0,07 мг/л [Островский и др., 2010; Островский, 2022].

Поведение урана в техногенных системах во многом подчиняется тем же закономерностям, основное отличие заключается в химии растворов с которыми он попадает в окружающую среду. Исследователями последнее время были получены новые данные о формах миграции и осаждения радионуклидов и прежде всего урана, поступающего в окружающую среду в результате работы предприятий ЯТЦ.

В работе Гусева и др. [2018] исследовано поведение U(VI) в условиях захоронения жидких радиоактивных отходов в пласт-коллектор. Для установления механизма связывания радионуклида и песков пласта-коллектора, роли продуктов гидролиза катионов ЖРО в этом процессе, и были проведены модельные эксперименты. Связывание U(VI) с твердой фазой в условиях пласта-коллектора определяют сорбционные реакции с компонентами вмещающих пород. Доказана медленная кинетика выщелачивания урана при понижении pH раствора (поскольку после стадии закачки следует стадия оттеснения отходов раствором кислоты), модель построена с помощью PHREEQC Ver.3.2.0. В статье Rzhevskaia et al. [2021] используя ступенчатое выщелачивание на донных отложениях двух резервуаров, которые использовались для временного хранения ядерных отходов на Горно-химическом комбинате г. Железногорска, показано, что ключевую роль в миграции играют формы элементов в твердой фазе. Наконец, Romanchuk et al. [2020] опубликовали мини-обзор, который охватывает последние экспериментальные, модельные и термодинамические исследования миграции плутония и урана в окружающей среде, включая формы нахождения этих элементов и химические реакции, которые контролируют пути их миграции. В частности, здесь обсуждается двойственное действие микроорганизмов на поведение урана – восстановление или быстрое повторное окисление в процессах биосорбции, биоаккумуляции и биоминерализации [Cumberland et al., 2016]. Также еще раз поднимается вопрос о достоверности термодинамических данных, используемых при моделировании [Mühr-Ebert et al., 2019].

Изучение иммобилизационных параметров Нижнеканского массива гранитоидов (образцы отобраны из зоны экзоконтакта) показало, что наиболее важными минеральными фазами для сорбции цезия и радия являются катионообменные минералы (биотит и мусковит): накопление Cs и Ra на них в 2-3 раза выше, чем на других. Биотит и мусковит вместе с монацитом и магнетитом ответственны за сорбцию урана и нептуния. Плутоний и америций сильно сорбируются на минеральных фазах таких как магнетит, кальцит и апатит [Petrov et al., 2019].

Gomez et al. [2006] по результатам наблюдения и термодинамического моделирования установил, что в условиях взаимодействия вод с урановыми минералами на руднике «Los Ratones» на юго-западе Испании, низкая концентрация урана в подземных водах обусловлена соосаждением урана с гидроксидами железа. Гидрооксиды железа поглощают почти весь уран, растворенный в шахтных водах, прежде чем они выходят на поверхность.

В донных отложениях потока истоками которого являются шахтный дренаж из законсервированных шахт рудника Пиньял до Соуто (центральная Португалия) самые высокие концентрации многих элементов отмечены на гидроксидах железа. Осадок Fe-оксидов сохраняет самые высокие концентрации нескольких металлов, включая U и Th (до 485,20 и 1053,12 мг/кг соответственно) [Neiva et al., 2014].

Радий. Один из самых редких (кларк $1*10^{-10}$ %), высоко радиоактивных металлов. Как элемент радий представлен нестабильными радиоактивными изотопами: ²²⁴Ra, ²²⁶Ra и ²²⁸Ra. ²²⁶Ra имеет самый большой период полураспада ($T_{1/2}=1,62*10^3$ лет) и является альфа- и гамма - излучателем. Так как ²²⁶Ra по сравнению с другими изотопами радия имеет на несколько порядков больший период полураспада, то в зоне гипергенеза вне районов рудопроявления он составляет практически 100% природного радия. Изотопы ²²⁴Ra, ²²⁸Ra в заметных количествах регистрируются только в рудах тория [Титаева, 1992].

Радий типичный рассеянный металл попутной добычи, тесно связанный с урановыми рудами. Радий содержится в месторождениях U и Th. Собственных минералов и месторождений Ra не образует [Баженов и др., 1990]. Установлено, что концентрация радионуклидов радия в почвах увеличивается с уменьшением размера частиц [Иванов, 1997].

По Титаевой [1992], в почвах, характерных для гумидной климатической зоны, концентрация ²²⁶Ra, как правило, превышает равновесную концентрацию с ²³⁸U. Содержание радия здесь коррелирует с содержанием глинистых минералов, гидроксидов Fe, Mg, Al,

органического вещества, что указывает на его сорбционное или ионообменное поступление. Между радием и торием наблюдается заметная корреляция, она объясняется тем, что эти элементы слабые мигранты и связаны с алюмосиликатной составляющей почв [Гавшин и др., 1993]. В черноземах и почвах аридной климатической зоны радий накапливается на карбонатных и сульфатных испарительных барьерах, соосаждаясь с карбонатами и сульфатами других щелочноземельных металлов.

Радий используется при геохимических поисках радиоактивных руд. В таежных ландшафтах при кислом выщелачивании Ra и U выносятся из верхних горизонтов почв, вторичные ореолы ослаблены, и в этих условиях поиски по ним не эффективны. Более того, в таких условиях вторичные концентрации Ra и U могут быть разобщены в пространстве (Ra в глинистых отложениях, U в болотных). В безрудных лесных ландшафтах содержание Ra в почвах связано с его распространенностью в материнских породах, глинистые почвы обычно богаче, чем песчанистые. В разрезе почв Ra может выноситься из горизонтов A₁ и A₂ и аккумулируется в иллювиальном горизонте B на сорбционном барьере; в других случаях. Ra накапливается в горизонте A в результате биогенной аккумуляции [Токарев и др., 1975].

В водах гидросферы в целом содержание Ra (%) оценивается в $1*10^{-14}$, в водах рек и в подземных водах из зоны активного водообмена $2*10^{-13}$, в подземных глубинных водах затрудненного водообмена $n*10^{-10}$, в водах урановых месторождений $2*10^{-10}$, иногда $n*10^{-9}$.

Торий. Радиоактивный распространенный металл. Атом представлен радиоактивными природными изотопами: ²³²Th (~100%, T¹/₂ - 1,4[.]10¹⁰ лет); ²²⁸Th (T¹/₂ - 1,9 лет); ²³⁰Th (T¹/₂ - 8*10⁴ лет), ²³⁴Th (T¹/₂ - 24,1 дня); ²²⁷Th (T¹/₂ - 18,7 дня); ²³¹Th (T¹/₂ - 25,5 ч).

Среди месторождений, которые концентрируют Th неизвестно низкотемпературных гидротермальных и экзогенных гидрогенных месторождений (в этом его резкое отличие от U подмеченное еще В.И. Вернадским). Вместе с тем, он часто присутствует в различных типах обычно высокотемпературных урановых руд в виде ураноторита, браннерита, давидита и других минералов и добывается попутно [Смыслов, 1974].

В корах выветривания, по Андрееву и др. [1981], Th, выносимый из породообразующих минералов, в значительной части остается в зоне окисления благодаря сорбции глинистыми и гидроксидными частицами, причем вынос его возрастает от ультрабазитов к кислым породам. Формы переноса Th различны (взвесь, адсорбированная, дисперсно-коллоидная, растворенная).

В процессе выветривания Th относится к мало подвижным элементам слабого и очень слабого биологического захвата. Вместе с тем кларк Th в биосфере относительно высокий и он образует довольно устойчивые комплексные и органические соединения, что может приводить к повышенной подвижности. Этому, правда, препятствует наличие его химических осадителей (Р и др.), а также глинистых и других сорбентов [Перельман, 1972].

Данные о распределении Th показывают, что варьирование оценок его содержания в поверхностном горизонте различных типов почв и различных районов невелико 0,4-21 мг/кг с.в.; кларк для почв Th 9 мг/кг, а среднее по странам 7,8±2,8 мг/кг [Кузин, 1991].

Для различных регионов бывшего СССР содержания Th практически не меняются и составляют, мг/кг: Европейская часть – подзолы региона Верхней Волги 9,5, Западносибирская низменность 6,5 (Th/U – 4,4), Восточная Сибирь и Дальний Восток 6,4 (Th/U – 4,6), Средняя Азия и Центральный Казахстан 6,7 (Th/U – 2,9); при изменении Th/U отношения за счет накопления U в аридных областях [Иванов, 1997]. По данным Титаевой и др. [1992] основное количество Th в почвах находится в виде минеральной фракции при возможном обогащении иллювиального (B₂) горизонта за счет привноса илистой, обогащенной Th фракции. В почвах аридной зоны возможно интенсивное выщелачивание Th карбонатными почвенными водами и переотложение на вторичных карбонатах внутри почвенного профиля.

Типичные оценки концентрации Th в типах почв по А.М. Кузину (Бк/кг): сероземы 48, серо-коричневые 41, каштановые 37, черноземы 36, серые лесные 27, дерново-подзолистые 22, подзолистые 12, торфянистые 6. Главное значение в степени концентрации Th в почвах связывается со степенью ториеносности субстрата. На подвижную форму Th в почвах, приходится ~ 1%. Велика роль размера почвенных частиц, содержание Th при снижении размера частиц от 100 до 1 мкм увеличилось в ~ 4 раза (от 120 до 400 пки/г) [Иванов, 1997].

Кларк биосферы для Th принят 7,6 мг/кг, Th/U – 4,0 [Кузин, 1991]. По данным Н.А. Титаевой и А.И. Таскаева растения накапливают торий достаточно слабо, однако лучше, чем 238 U. Как и для U, для Th установлен «пороговый эффект», видовые и географические различия в накоплении (пороговая концентрация 232 Th в почве принята n*10⁻³ - n*10⁻² г/г). Подсчитаны коэффициенты биологического поглощения (КБП) Th для разных районов; высокими они оказались для всех районов, где наличие Th в породах связано с терригенными минералами и минимально с водной миграцией (горная тундра 0,5, горная тайга 0,3, лесостепь 0,46); в одном случае КБП оказался 0,03 – этот район характеризовался гораздо более высокими отношениями Th в парах: вода/порода (0,2), осадок/вода (3,4), почва/порода (1,2) [Титаева, 1991].

В реках Th находится в виде обломочной фракции во взвеси (глинистые частицы, гидрооксиды, акцессорные минералы). На долю растворенной формы приходится всего ~ 1-2% элемента (концентрация растворимой формы в воде составляет $n*10^{-10}$ - $n*10^{-8}$ г/л). Содержание его в обломочном материале крупных рек в среднем 9-12 г/т. При этом он коррелируется либо с Ti (терригенные частицы горных рек), либо с Al (глинистые частицы). От истоков к устью рек наблюдается обогащение тонкой фракцией и растворенной формой. Возможно присутствие тория в речных водах в составе простых или полиядерных гидроксокомплексов типа Th(OH)³⁺, Th(OH)²⁺, Th(OH)^{4°} и др., а также в виде низкомолекулярных фульвокислотных (гумидная зона)

или карбонатных комплексов (аридная эона). Поскольку эти комплексы малоустойчивы, миграция Th на большие растояния затруднена [Титаева, 1991].

В настоящий момент наблюдается всплеск работ по формам нахождения радионуклидов и других элементов в связи с развитием аналитических методов, методик фракционирования (ступенчатое выщелачивание и каскадная фильтрация), определения экологически значимых пределов токсичности вод, почв и донных отложений. Это предопределяет новые возможности для совершенствования прогнозирующей способности моделей миграции вещества в окружающей среде.

Приведем несколько примеров исследования фундаментальных свойств миграции радионуклидов. Например, Калмыковым [2008] с использованием метода нано-ВИМС (массспектрометрии вторичных ионов с нанометровым разрешением) впервые было исследовано пространственное распределение актинидов на коллоидных частицах, выделенных из подземных вод, отобранных на территории ПО «Маяк», и установлена предпочтительная их сорбция коллоидными частицами ферригидрита, диоксида марганца и гематита. Также доказано, что при взаимодействии ЖРО с подземными водами, обладающими восстановительными свойствами, происходит образование истинных коллоидных частиц An(IV). В одном из выпусков трудов Радиевого института [Андерсон и др., 2007] изучено сорбционное поведение радионуклидов Am(III), Pu(IV) в системах горные породы – модельные растворы, для этого выбраны разновидности андезитобазальтовых метавулканитов из района ПО «Маяк» и гранитоиды Нижнеканского массива Средней Сибири. Показано, что монолитные блоки массивов горных пород, сложенные рассмотренными типами пород, являются практически непроницаемыми относительно исследуемых элементов. В статье [Ткачев, 2008] получены данные о формах нахождения Ри в образцах грунтовых вод промплощадки ПО «Маяк», включая состояние его окисления. Изучена кинетика и равновесное распределение Pu(V) в процессе сорбции на железосодержащих минералах (гетит, гематит) и диоксиде марганца, являющихся основными частицами, инкорпорирующими Ри и U в указанных водах. Установлено, что в системах с гетитом и гуминовой кислотой равновесие форм Pu(IV)-Pu(V) смещается в сторону образования последнего.

Работы российских исследователей [Novikov, 2010; Алексеенко, 2000; Рыженко, Черкасова, 2012; Новиков и др., 2020] описывают поведение радионуклидов в подземных водах, дают детальный обзор существующих методов эксперимента в этой области, обсуждают результаты в терминах отношения вода/порода. Проводятся многочисленные работы по изучению миграции трансурановых и осколочных элементов в горных массивах, в том числе урановых месторождений [Белов и др., 2007; Лаверов и др., 2008; Кочкин, 2005; Паркер и др., 1999; Лисицин и др., 1997] При анализе современного состояния исследований в данной области

науки нельзя не назвать работу Величкина, Чуднявцевой [2009]. В ней показана важность ландшафтно-геохимических исследований при оценке техногенного воздействия горнопромышленного комплекса на ландшафты рудных полей, позволяющих идентифицировать геохимические аномалии различного генезиса: связанные с коренным оруденением и с гипергенной миграцией элементов, а также аномалии природного и техногенного происхождения (на примере ландшафтов Стрельцовского Мо-U рудного поля).

2 Перераспределение естественных радиоактивных элементов в природных ландшафтах на юге Западной Сибири

В разделе изложена результаты определения интенсивности миграции радиоактивных элементов в приповерхностных условиях на участках с фоновым содержанием радиоактивных элементов. Из приведенного обзора очевидно, что объём выноса будет контролироваться двумя основными параметрами объёмом воды, проходящим через почвенный профиль и концентрацией в водах гидрокарбонат иона. Эти параметры зависят от климатической зональности с севера на юг, снижается объём осадков и увеличивается их минерализация. Для определения влияния климата на скорость выноса нужно выделить участки с исходно равномерным содержанием исследуемого элемента которые продолжительное время существовали в условиях разных климатических зон. Очевидно, что даже эту задачу непросто решить, так как формирование почвенных профилей происходит за достаточно продолжительный период времени. Вторая проблема таких оценок связана с метрологическими ограничениями, вариации концентраций элементов для фоновых обстановок соизмеримы с погрешностями методов.

Условия юга Западной Сибири являются уникальными, так как почвообразующий субстрат представленный лёссовыми отложениями сформировался с геологической точки зрения одномоментно на рубеже голоцена на протяженном участке. По вопросу о генезисе лёссовидных отложений специалисты до сих пор не пришли к одному мнению. Некоторые исследователи считают, что они образованы в результате преимущественно эолового фактора, другие – что это полигенетические отложения, сформированные эоловыми, флювиальными, почвенными, криогенными и другими процессами [Архипов и др., 1981; Волков, Волкова, 1987; Карта отложений..., 1964; Никитенко, Арефьев 1980; Кригер, 1980]. В целом мы принимаем эоловую концепцию формирования покрова, которую подтверждают наши данные по механическому составу субстрата, однако, судя по обогащению всех субстратов подчиненных ландшафтов относительно автономных фракцией среднего и мелкого песка (0,25-0,05) в формировании этих субстратов совместно с эоловыми принимали участие флювиальные процессы. Возраст верхней части лёссовых отложений колеблется от 21 до 10 тысяч лет. Основной объем материала верхней части лёссовых отложений накоплен в период 19-18 до 14-15 тыс. лет

(ельцовский лёссовый горизонт) и 12-10,2 тыс. лет (баганский лёссовый горизонт) [Архипов и др., 1981; Зыкина и др., 2000].

В процессе эоловой транспортировки и постседиментационного переотложения материал, слагающий эту толщу, гомогенизировался. Однородность этой толщи по минеральному, петрохимическому и гранулометрическому составу отмечена многими исследователями, занимавшимися её изучением [Панфилов и др., 1979; Архипов и др., 1981; Волков, Волкова, 1987; Карта отложений..., 1964].

Таким образом верхний горизонт образовался одномоментно из одного источника и в процессе многократного нереотложения выравнивался по составу на территории от границы Казахстана, до границы Сибирских увалов. Для выявления особенностей поведения (мобилизации, транспортировки и накопления) ЕРАЭ в ландшафтах, была выбрана серия полигонов, принадлежащих разным ландшафтно-климатическим зонам. (от южной тайги до сухой степи) (Рисунок 1).



Рисунок 1. – Расположение типовых полигонов. Ландшафтно-климатические зоны: 1 – южная тайга, 2 – подтайга, 3 – лесостепь, 4 – пойменные ландшафты, 5 – боровые террасы, 6 – степь, 7 – сухая степь, 8-10 – горные ландшафты (лесостепные, лесные, межпоясные), 11

типовые участки) [Богуславский, 2003].

Участки выбирались таким образом, чтобы разработанность гидросети на разных полигонах была сопоставимой. Этому требованию отвечают верховые участки современной гидросети. Размеры отдельных полигонов составляют от 35 до 80 км². Такое размещение дает возможность провести оценку различия в мобилизации, транспортировке и отложении интересующих нас элементов в зависимости от климата. Всего было выбрано шесть участков в трех ландшафтных зонах (от южной тайги до сухой степи).

Полученные нами данные, при изучении почвообразующих субстратов на типовых полигонах, соответствуют литературным данным. Механический состав почвообразующих пород обнаруживает сильное сходство между субстратами автономных ландшафтов отдельных участков. В них преобладает крупная пыль (частицы размером 0,05-0,01 мм), ил (< 0,001 мм). Устойчиво высокое количество фракций крупной пыли и ила (диапазон колебаний - 36-54 %, и 20-33 % - соответственно) подчеркивает лёссовидный облик этих пород и указывает на сходство их генезиса. Вместе с тем, эти породы отличаются по потерям от действия HCl – то есть по содержанию карбонатов кальция, магния, а также всех легкорастворимых солей. Субстраты подчиненных ландшафтов на разных участках также схожи между собой. В них кроме крупного песка и ила в заметном количестве появляется пылеватый песок (8-30 %). На отдельных участках при переходе от автономных к подчиненным ландшафтам возрастает доля пылеватого песка (в среднем на 14 %), и снижается доля крупной пыли (в среднем на 13 %). В Таблице 1 представлены макроэлементные составы субстратов из полигонов трансекта. Лёссовидные суглинки на разных полигонах близки и по концентрациям ЕРАЭ в почвообразующих субстратах. Отложения на этих глубинах были в меньшей степени затронуты процессами голоценового гипергенеза и могут восприниматься в качестве образцов исходного состава почвообразующего субстрата в пределах каждого полигона (Таблица 2).

С голоценовым временем на водоразделах связано формирование современного почвенного покрова. Накопление гумуса происходило в ходе увлажнения территории после деградации последнего покровного оледенения на севере Западно-Сибирской равнины. После формирования лёссовидного покрова в изменившихся гидротермических условиях голоцена началось активное перераспределение химических элементов под действием процессов почвообразования. На плоских междуречьях на всем протяжении голоцена сформирован единый почвенный горизонт, а в понижениях рельефа под действием оползней, эрозионного сноса и других экзогенных процессов образовалось несколько почвенных разрезов.

	Участок	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ba	ппп	Сумма
1	Сарафановка	64,3	0,81	12,9	5,0	0,096	1,96	4,48	0,66	1,87	0,158	0,040	7,23	99,45
2	Топтоножка	66,5	0,82	13,7	5,5	0,097	1,60	1,47	0,66	2,04	0,162	0,043	6,40	98,95
3	Ивановка	63,7	0,73	11,5	4,6	0,090	2,34	5,67	1,46	1,91	0,147	0,033	7,36	99,61
4	Алеус	72,9	0,65	11,6	4,3	0,078	1,15	1,30	0,66	2,01	0,126	0,042	4,70	99,51
5	Разбойная	61,1	0,68	12,8	4,6	0,091	2,56	5,77	1,46	2,02	0,140	0,036	8,44	99,63
6	Кучук	66,7	0,72	10,9	4,0	0,083	1,96	5,34	1,14	1,85	0,146	0,038	6,65	99,57
7	Среднее+/-95	66	0,74	12	4,7	0,09	1,9	4,0	1,0	1,95	0,15	0,04	6,8	
	% дов.инт.	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	
		4,2	0,07	1,1	0,56	0,007	0,53	2,2	0,42	0,09	0,013	0,004	1,3	

Таблица 1. – Макроэлементный состав почвообразующих пород на полигонах рансекта

Таблица 2. – Концентрации радионуклидов в подпочвенном субстрате автономных

Участок	Глубина	$U_{\text{люм}}$,	U(Ra),	Th,	K,
	отбора см.	Γ/T	Γ/T	Γ/T	%
Сарафановка	200-210	1,7	2,2	7,1	1,48
Топтоножка	190-200	1,4	2,1	7,6	1,41
Ивановка	180-190	1,6	2,4	8,0	1,54
Алеус	150-160	1,8	2,2	6,1	1,25
Разбойная	150-160	1,8	2,3	6,5	1,43
Малиновый	175-185	1,5	2,2	6,5	1,34

ландшафтов

Значения радиационного баланса и среднегодовых температур постепенно увеличиваются с севера на юг, а годовой объем осадков и ГТК, наоборот, снижаются в том же направлении с 315 мм в степной зоне, до 510 мм в подзоне южной тайги. Климатическая зональность находит отражение в современном составе поверхносных вод, на участках таежной зоны воды ультрапресные; в лесостепной зоне они умеренно пресные и пресные; воды участка степной зоны слабосолоноватые (Таблица 3).

На полигонах, в соответствии с подходом предложенным Б.Б. Полыновым [1934] и разработанным А.И. Перельманом [1972] выделялись автономные, переходные и подчиненные (гидроморфные) ландшафты. В элементарных ландшафтах опробовались дерново-гумусовый горизонт и слой подпочвенного субстрата 70 – 100 см. Изменение средних концентраций в гумусовом горизонте и подпочвенном субстрате автономных ландшафтов показано в Таблицах 4 и 5.

Наиболее отчетливо связанными с гидротермической зональностью оказались распределения ЕРАЭ в автономных ландшафтах. В трансэлювиальных и особенно в подчиненных ландшафтах сложнее выделить зональные тренды. Это связано с действием поверхностных вод, которые сносят материал из всех горизонтов разных типов ландшафтов, маскируя неравномерное воздействие климатических факторов.

Участок	pН	Анионы					Катионы				Мине рализ	
		Cl-	SO4 ²⁻	NO ₃ -	HCO ₃ -	CO ₃ ²⁻	Fe ³⁺	Na ⁺	\mathbf{K}^+	Mg ²⁺	Ca ²⁺	ация
Сарафановка	7,0	7,0	12,6	< 1	72	14,4	0,66	10,7	3,4	8,0	51	180
Топтоножка	7,6	6,2	1,5	< 1	78	13,5	3,70	6,1	0,6	9,1	71	190
Ивановка	7,0	8,9	5,0	< 1	95	15	2,63	5,9	1,1	8,6	91	232
Алеус	8,0	22	44	< 1	132	22	0,22	111	4,5	31	49	415
Разбойная	8,0	54	120	< 1	98	9,6	0,20	139	4,8	41	43	509
Малиновый	7,8	124	358	< 1	230	79	0,20	568	7,1	93	49	1507

Таблица 3. – Катионный, анионный состав, рН и общая минерализация поверхностных вод на

гиповых участках	(мг/л)
------------------	--------

Таблица 4. – Концентрации радионуклидов в гумусовом горизонте автономных ландшафтов

Vuoenor	N	$U_{{\scriptscriptstyle \rm J}{\scriptscriptstyle \rm IOM}}$,	U(Ra),	Th,	Κ,
JACIOK	19	Γ/T	Γ/T	Γ/T	%
Сарафановка	14	$1,7\pm0,16$	$2,0\pm0,13$	$6,6\pm0,50$	$1,3\pm0,10$
Топтоножка	10	$1,7\pm0,20$	$2,1\pm0,24$	$7,0\pm0,56$	1,32 ± 0,09
Ивановка	11	$1,7\pm0,18$	$2,0 \pm 0,17$	$6,8\pm0,59$	1,34 ± 0,09
Алеус	13	$1,5\pm0,12$	$1,7\pm 0,17$	6,8 ± 0,61	$1,\!59\pm0,\!09$
Разбойная	9	$1,5 \pm 0,11$	$2,0\pm0,12$	8,2 ± 0,39	$1,67 \pm 0,08$
Малиновый	12	1,37 ± 0,09	$2,2 \pm 0,13$	$7,9 \pm 0,52$	$1,79 \pm 0,08$

Таблица 5. – Концентрации радионуклидов в почвообразующем субстрате автономных ландшафтов

Vuo	N	Uлюм,	U(Ra),	Th,	Κ,
участок	1	г/т	г/т	Γ/T	%
Сарафановка	14	$1,8\pm0,35$	$2,1\pm0,12$	$7,5\pm0,5$	$1,\!48\pm0,\!07$
Топтоножка	10	$1,64 \pm 0,12$	$2,1\pm0,12$	$8,3\pm0,50$	$1,5\pm0,09$
Ивановка	11	$1,7\pm0,24$	2,1 ± 0,19	$7,8\pm0,85$	$1{,}54\pm0{,}07$
Алеус	13	$1,4\pm0,19$	$2,0\pm0,15$	$7{,}5\pm0{,}61$	$1,\!64 \pm 0,\!06$
Разбойная	9	1,6 ± 0,13	$2,0 \pm 0,15$	$8,0 \pm 0,70$	$1,6 \pm 0,15$
Малиновый	12	1,5 ± 0,09	$2,2 \pm 0,1$	8,0±0,56	$1,7 \pm 0,11$

Сейчас в этих отложениях, благодаря выносу урана равновесие между Ra и U смещено в сторону радия. Мы принимаем с оговорками что к началу голоцена члены ряда распада урана находились между собой в радиоактивном равновесии, а наблюдаемое смещение равновесия вызвано миграцией урана за голоцен. При эоловом переносе терригенный материал гомогенизировался при этом разница в отложениях с дефицитом и профицитом Ra исчезала. А концентрации Ra и U выравнивались и приблизились к равновесным соотношениям изотопов. Лёссовые породы, являющиеся почвообразующими грунтами для современных почв, формировались в стадии максимальных оледенений, когда активность водообмена по вертикали была резко снижена. С момента формирования лёссового чехла прошло около 7-10 периодов полураспада радия, таким образом от радия, имевшегося в отложениях на момент формирования толщи (16-10 тысяч лет), к настоящему моменту осталось 0,78-0,097 %, а радий, который фиксируется сейчас, образовался уже в голоцене [Богуславский, Ковалев, 2003]. Ниже дана характеристика распределения отдельных элементов.

Уран. В почвообразующем субстрате наблюдается постепенное снижение с севера на юг среднего содержания урана, несмотря на то, что доверительные интервалы содержаний в почвах отдельных полигонов перекрываются. Минимальные значения отмечаются на участке Алеус. Причиной этого является разбавление суглинистого субстрата полигона кварц – полевошпатовыми песками, которые привносились из близлежащей ложбины стока.

Тенденция снижения с севера на юг среднего содержания урана в почве и почвообразующем субстрате возникла после формирования лёссового чехла под действием гипергенных процессов. В гумусовом горизонте та же тенденция выявляется еще более отчетливо и доверительные интервалы на наиболее контрастных участках – Сарафановка и Малиновый уже не пересекаются. Мы считаем, что увеличение выноса урана в южных участках связано с увеличением концентрации гидрокарбонат-иона в атмосферных и почвенных водах. В присутствии гидрокарбонат иона уран легко образует полиуранатные комплексы, которые способны мигрировать на большие расстояния [Смыслов, 1974; Ковалев и др., 1996а]. Это увеличение хорошо прослеживается по химическому составу поверхностных водотоков [Богуславский, Ковалев, 2003].

Радий. Содержание урана, вычисляемое по измеренному количеству радия, характеризуется более выдержанным распределением. В почвообразующем субстрате концентрации еще более выдержаны и находятся на одном уровне 2,04-2,28 г/т.

В почве концентрации U(Ra) находятся на том же уровне. От общего тренда отклоняется только участок Алеус. Причиной этого являются та же добавка песков из ложбины стока.

Для всех участков во всех типах элементарных ландшафтов наблюдается дефицит урана по отношению к радию, что свидетельствует о выносе урана поверхностными и подземными водами.

Торий. В почвообразующем субстрате распределение тория однородно без заметных отклонений. Доверительные интервалы перекрываются. В гумусовом горизонте эта однородность несколько нарушается, увеличивается концентрация тория в южных участках – Разбойная и Малиновый. При переходе от подпочвенного субстрата к гумусовому горизонту на полигонах Сарафановка – Алеус происходит разбавление верхнего горизонта гумусом, и концентрация тория снижается на 10-15 %. На более южных полигонах Разбойная и Малиновый содержание тория находится на том же уровне.

Калий. Калий сильнее всего отзывается на гидротермическую зональность. Отчетливый тренд увеличения средней концентрации калия направлен с севера на юг. Причиной снижения концентраций калия является атмосферные осадки. Калий типичный щелочной элемент, который легко переходит в водные растворы. Содержание калия имеет обратную корреляцию с количеством осадков (коэффициент корреляции – 0,90 для гумусового горизонта и – 0,91 для подпочвенного субстрата). Увеличение содержания калия в южной части лёссового покрова согласуется с данными других авторов [Лёссовые породы СССР, 1986].

Более отчетливо снижение содержания урана просматривается по геохимическим маркерам. Th/U отношение увеличивается с 4,03 до 5,13 в гумусовом горизонте и с 4,39 до 5,59 в подпочвенном субстрате. U/U(Ra) отношение уменьшается с 0,84 до 0,62 в гумусовом горизонте и с 0,90 до 0,66 в подпочвенном субстрате (Рисунок 2). Используя геохимические маркеры, можно провести оценку количества урана, вынесенного в эпоху голоценового потепления с изучаемых участков. При проведении оценки выноса урана по первому маркеру от концентрации урана, равновесной с измеренным значением радия, отнималась концентрация урана, полученная при измерении прямыми методами (РФА-СИ, лазерно-люминесцентным или методом запаздывающих нейтронов). Так как нами опробовался только первый метр почвенно-элювиальных профилей, то расчет выноса проводился для этого метра. Средняя мощность гумусового горизонта принята нами за 50 см, плотность 1,6 г/см³, и такая же мощность слоя подпочвенного за голоцен урана для гумусового горизонта 0-50 см и подпочвенного субстрата 50-100 см.

Второй маркер, по которому оценивается вынос урана – это отношение Th/U. Количественная оценка по этому маркеру проводилась следующим образом: для субстрата усреднялись значения U(Ra) и тория (2,10 и 7,85 г/т) и вычислялось их отношение (3,74) эти цифры принимались за характеристики первоначального субстрата.



Рисунок 2. – Изменение значений геохимических маркеров в автономных ландшафтах "открытых" полигонов трансекта. А – почвообразующий субстрат, Б – гумусовый горизонт.

Пунктиром проведены линии трендов [Богуславский, Ковалев, 2003]

После этого, по отклонению Th/U вычислялось изменение концентрации урана (концентрация тория принята за константу). Дальнейшие вычисления проводились, как и для первого маркера.

На Рисунке 3 представлен график выноса урана в разных ландшафтно-климатических зонах, точками показаны средние значения линиями и штриховкой выделены доверительные интервалы. Из анализа рисунка видно, что оценки, полученные по разным маркерам, коррелируют между собой. Максимальный вынос происходит в зоне степей где он достигает 540-600 килограмм из слоя подпочвенного субстрата площадью 1 км² и 540-560 килограмм из слоя

гумусового горизонта площадью 1 км². В подпочвенном субстрате сильнее выражены перепады между соседними участками, но в целом тренд увеличения можно описать прямой линией. График выноса урана из гумусового горизонта можно разделить на две части: первая от Сарафановки до Ивановки, вторая от Алеуса до Малинового. Причина этого заключается в типе почв в северной части это луговые и лесные, а начиная от Алеуса почвы автономных ландшафтов представлены в основном черноземами [Богуславский 2003].



Рисунок 3. – Оценка выноса урана на протяжении голоцена, проведенная по значениям геохимических маркеров из верхнего слоя мощностью один метр (кг/км²) [Богуславский, Ковалев, 2003]

Можно сравнить полученные оценки с современным выносом урана реками. Вынос с восточной части юга Западной Сибири оценивался следующим образом: через Обь в районе Колпашевского гидропоста расход воды составляет 4170 м³/с [Ресурсы поверхностных вод СССР, 1972], средняя концентрация урана в Оби принята 0,36*10⁻⁶ г/литр [Савичев, 2003]. Таким образом, ежегодно верхнее течение Оби выносит 132 тонны урана. Поскольку нас интересует равнинная часть, от этой цифры мы отнимаем 17 тонн урана доставляющихся с гор и предгорий Алтая (расход воды, по данным гидропоста Фоминское (слияние Бии и Катуни) 1090 м³/с, концентрация та же). Экстраполируя эти данные на весь голоцен, получаем 9,8 * 10⁵ тонн урана [Богуславский, Ковалев, 2003].

По нашим данным средний вынос из верхнего метра почвы таёжной и лесостепной зоны составляет 800 кг/км² (степная часть Алтая относится к водосборам Иртыша и озер

Кулундинской и Барабинской равнин). Умножая эту цифру на площадь водосбора степной части Оби – 387800 [Ресурсы поверхностных вод СССР, 1972] получаем оценку 3,1*10⁵ тонн урана. Полученные оценки являются величинами одного порядка, и на наш взгляд вполне сопоставимы. Различие может быть вызвано, во-первых, тем, что мощность зоны активного водообмена, из которой происходит вынос урана, превышает первый метр почвы в несколько раз, во-вторых, климатическими изменениями, которые неоднократно изменяли границы климатических зон [Богуславский, Ковалев, 2003]. Отсюда можно вывести оценку объёма урана, выносимого ежегодно в фоновых обстановках из слоя почвы мощностью 1 метр и площадью 1 км², он составит ~ 80 грамм или ~ 50 мкг/т.

3 Геохимические аномалии на участках выветривания урановых месторождений

Хранилища низкоуровневых отходов уранового ряда можно сопоставить с небольшими урановыми месторождениями или рудопроявлениями, с этой точки зрения представляется интересным рассмотреть содержания урана в геохимических и гидрогеохимических аномалиях формирующихся при выветривании таких объектов. В этом разделе рассмотрены геохимические и гидрогеохимические аномалии, сформированные при выветривании рудных месторождений на территории Сибирского региона. В пределах Алтае-Саянской складчатой области и Енисейского кряжа, работами Березовской экспедиции было выявлено 30 месторождений и свыше 150 рудопроявлений урана (Рисунок 4) [Долгушин и др., 1990]. Глубина залегания отдельных рудных тел изменяется от первых километров до выхода на поверхность. Среди них были выбраны объекты, в которых рудные тела выходили на дневную поверхность. Таким условиям соответствовали месторождения Приморское, Кемчуг и два рудопроявления в районе Талановского грабена (северная часть Кузнецкого Алатау): Светлое и Скалистое. Основной массив данный использованных в разделе получен из фондовых материалов Березовской экспедиции, кроме этого участок месторождения Приморского опробовался автором в ходе полевых работ 2013 года, с целью выявления современных лито- и гидрохимических аномалий на поверхности.

Месторождение Приморское расположено в Боградском районе Республики Хакасия, на левом берегу Красноярского водохранилища, в 70 км севернее г. Абакан. Генезис месторождения полигенный: стратиформный, осадочный, экзодиагенетический. Месторождение приурочено к западной части Сыдо-Ербинской впадины Минусинского межгорного прогиба, сложенной терригенными породами верхнего девона – нижнего карбона.



Рисунок 4. – Схема расположения месторождения Приморского.1 - границы урановорудных районов; 2 - границы урановорудных площадей; 3 - месторождения урана [Рубинов, Шевцова, 2008]. Урановорудные районы и перспективные площади: І Западно-Сибирский: І-1 Бийско-Барнаульская, І-2 Приобская, І-3 Мариинско-Тяжинская, І-4 Абалаковская; II Енисейско-Саянский: II-1 Сухопитско-Каменская, II-2 Центрально-Енисейская, II-3 Южно-Енисейская, II-4 Агульская, II-5 Туманшетская; III Хакасский (Минусинский); IV Кузнецко-Алтайский; V Тувинский. Урановые месторождения: 1. Кедровое, 2.Оленье, 3. Осиновское, 4. Костылевское, 5. Новое, 6. Быстрое, 7. Кременецкое, 8. Магнитное, 9. Чагинское, 10. Рябиновое, 11. Столбовое, 12. Ансах, 13. Кызынджульское, 14. Кемчуг, 15. Юрган, 16. Тумнинское, 17. Рассохинское, 18. Солонечное, 19. Монастырское, 20. Сибигур, 21. Приморское, 22. Оглахтинское, 23. Чалгыз-Хирское, 24. Тигир-Тайшенское, 30. Михайловское, 31. Шерегешевское, 32. Лабышское, 33. Базасское, 34. Усть-Уюкское, 35. Карасугское, 36.

Онкажинское

Рудовмещающие отложения тубинской свиты верхнего девона мощностью до 500 м представлены красноцветными песчаниками, алевролитами, гравелитами, ритмично переслаивающимися с горизонтами серо-зеленоцветных алевролитов, алевропелитов, песчаников и битуминозных мергелей. Почти повсеместно в продуктивных горизонтах распространены углефицированные растительные остатки, реже фосфатизированные кости рыб [Рубинов, Шевцова, 2008].

Ореол повышенной ураноносности (0,01 % урана и более) в тубинской свите прослежен в северо-восточном направлении на 10 км при средней ширине 3 км. Кондиционное урановое оруденение установлено в Среднем и Верхнем продуктивных горизонтах и локализовано в 7 рудных залежах, которые представляют собой уплощённые линзообразные тела протяжённостью 1,0-3,3 км при ширине 0,2-1,6 км с содержанием урана от 0,035 % до 3,9 %. Рудные залежи локализованы на глубине от 0-30 м до 355 м и характеризуются углами падения от 0° до 12°. Основное урановое оруденение приурочено к серо-зеленоцветным существенно глинистым породам Среднего горизонта, залегающим среди красноцветных песчаников и алевропесчаников. Руды тонкодисперсные и коллоидно-дисперсные. Урановые минералы представлены коффинитом, настураном, браннеритом; в зоне окисления развиты уранофан, склодовскит, шрёкингерит, ураноспинит, урансодержащие карбонаты И гиалит. Сопутствующая минерализация: пирит, марказит, молибденит, иордизит, пирротин, сфалерит, гематит, халькопирит, халькозин, лёллингит, самородный мышьяк. Запасы урана по категориям С1+2 составляют 7740 т при среднем содержании урана 0,26 %, в том числе 5038 т (65 %) со средним содержанием урана 0,57 %. Прогнозные ресурсы категории Р1-2361 т, категории Р2-6 тыс. т. Запасы урана в забалансовых рудах – 3862 т при среднем содержании 0,043 % [Рубинов, Шевцова, 2008].

Промышленное оруденение, оконтуренное по MC = 0,021 практически нигде не выходит на поверхность, это обстоятельство объясняется наличием интенсивно проявленного выщелачивания урана из руд. Изотопный анализ свинца в пробах, отобранных из участков с рудным оруденением, свидетельствует, что вынесено от 70 до 92 % урана. Максимальные обнаруженные концентрации урана составляют 0,01 % [Колбасин и др., 1977]. Несмотря на такие масштабы выноса в донных отложениях речки Тесь, надфоновые концентрации нами зафиксированы только в трех точках, в которых концентрация урана поднимается в 2-3 раза относительно фоновых проб и достигает 6,1-6,5 г/т. В этих пробах торий – урановое отношение опускается до 1,15, уран сорбирован на органических и глинистых частицах донных отложений. В русловых отложениях отношение U/U(Ra) приближается к 1 и только в отдельных пробах, обогащенных органикой, доходит до 1,2. По данным предыдущих исследований концентрация урана в поверхностных водотоках в районе приморского месторождения возрастает в 3-4 раза по

сравнению с фоном и прослеживается на расстоянии 35 километров до впадения реки в красноярское водохранилище. Максимальная отмеченная концентрация 2,5*10⁻⁵ г/л [Долгушин и др., 1990]. По нашим данным гидрохимическая аномалия не превышает 5 мг/л и прослеживается на расстоянии 2 км.

Месторождение Кемчуг находится в 70 км от г. Красноярска по трассе Абакан-Красноярск. Генезис месторождения гидротермальный. Месторождение расположено в центральной части Солгонского кряжа, в пределах локальной депрессионной структуры, сложенной вулканогенными образованиями быскарской серии нижнего-среднего девона. В низах разреза залегают базальтовые порфириты, миндалефиры, лабродоровые порфириты и пепловые туфы, которые выше по разрезу последовательно сменяются трахириолитовыми порфирами, базальтами, андезитами, их туфами и лавобрекчиями, трахитами, ортофирам и лавобрекчиями субщелочного состава, выше которых залегают базальты и андезитовые порфириты. Эффузивные образования рассечены мелкими штокообразными телами трахитов и сиенитов. Тектонические нарушения представлены субмеридиональными И субширотными крутопадающими зонами брекчирования и повышенной трещиноватости с амплитудами смещения до 200 м. К субмеридиональным разрывным структурам тяготеет пять ураноносных зон протяжённостью 550-850 м и шириной 40-250 м, вмещающих пологозалегающие рудные залежи размером 200-700х10-80 м [Рубинов, Шевцова, 2008].

Урановая минерализация представлена настураном, урановыми чернями, гидронастураном, браннеритом, коффинитом; в зоне окисления карнотитом, тюямунитом, ураноспинитом, повелитом, вульфенитом, отенитом; сопутствующая пиритом, марказитом, гематитом, иордизитом, лейкоксеном, анатазом, цирконом, рутилом. Руды равновесные, контрастные, прожилково-вкрапленные. Содержание урана 0.01-0,262 % (среднее-0,1 % на мощность 0,5-3,35 м), сопутствующих элементов (в %): молибдена до 2,34; свинца до 0,093; ванадия и мышьяка до 0,6; стронция до 0,2; цинка до 0,1; никеля до 0,15. Прогнозные ресурсы урана категории Р1 -0,6 тыс. т, Р2-4 тыс. т. [Рубинов, Шевцова, 2008].

Концентрация урана в поверхностных водотоках колеблется от n*10⁻⁸ до n*10⁻⁶ г/л при этом падение концентрации в два – три раза может происходить на расстоянии первых сотен метров до впадения ручьев в более крупные водотоки, а уменьшение концентрации на порядок отмечено на расстоянии первых км от рудных залежей [Гараев и др., 1986]. Причина такой высокой контрастности связана с неоднородностью расположения рудных тел, соответственно ручьи дренирующие рудные тела смешиваются с ручьями, выходящими на поверхность в безрудных участках, быстро теряют надфоновые концентрации.

Максимальное содержание урана в донных месторождениях на участке Кемчугского месторождения достигает 30 г/т [Гараев и др., 1986].

Месторождение Скалистое расположено в северной части Талановского грабена, в 1,5 км западнее пос. Тулуюл Тисульского района Кемеровской области. На месторождении до глубины 260 м проведены поисково-оценочные работы.

Площадь месторождения сложена трахитовыми порфирами, микросиенитами и стекловатыми лавами трахитовых порфиров, на которых залегают красноцветные туфоалевролиты, туфопесчаники и туфоконгломераты с послойными залежами лабродоровых и базальтовых порфиритов. Широко развит дайковый комплекс, представленный микросиенитами, пироксен-оливиновыми и диоритовыми порфиритами и спессартитами. В северной части месторождения распространены малые интрузии сиенитов [Рубинов, Шевцова, 2008].

Меридиональный разлом, ограничивающий грабен с запада, сопровождается субширотными и северо-западными нарушениями с окварцеванием, серицитизацией, хлортизацией, альбитизацией, карбонатизацией и пиритизацией пород. Урановое оруденение приурочено к гидротермально измененным сиенитам и эффузивам щелочного состава. В сиенитах оруденение локализуется в сколовых трещинах и представлено гнёздами, нитевидными прожилками и вкрапленностью настурана в ассоциации с галенитом, молибденитом и самородным мышьяком. В эффузивах отмечается тонкая вкрапленность настурана, которая контролируется сопряжением даек основного состава и зон трещиноватости [Рубинов, Шевцова, 2008].

Выделено девять рудных тел протяжённостью от 18 до 60 м при мощности 0,17-6,0 м. Содержание (в %): урана 0,03-0,1 (в штуфах до 9,6), свинца до 1,0; молибдена, мышьяка и цинка до 0,03; ниобия до 0,015. Урановые минералы: настуран и отенит, сопутствующие: молибденит, галенит, гематит, самородный мышьяк, сфалерит, халькопирит, арсенопирит, пирит, блёклые руды, флюорит, хлорит, карбонат, кварц. Запасы урана категории C2-300 т, ресурсы P1-150 т, среднее содержание урана-0,07 % [Рубинов, Шевцова, 2008].

В районе месторождений Скалистого и Солнечного основная масса проб содержит концентрации урана в воде менее 1*10⁻⁶, что вполне сопоставимо с фоном района. Только в одной пробе из скважины концентрация достигает 9,75*10⁻⁵ г/л [Колбасин и др., 1977] (Рисунок 5).

Распределение концентраций урана в донных отложениях на участках Скалистого и Солнечного месторождений показано на Рисунке 6. Большая часть проб находится в интервале концентраций от 1 до 15 г/т. Протяженность литохимических аномалий не превышает первых десятков метров.



Рисунок 5. – Распределение концентраций урана в грунтовых водах и поверхностных водотоках на участках месторождений Скалистое и Солнечное



[Колбасин и др., 1977]

Рисунок 6. – Распределение концентраций урана в донных отложениях на участках месторождений Скалистое и Солнечное [Колбасин и др., 1977]

В отдельных случаях, когда преобладает физическое выветривание, при котором рудные минералы не успевают разрушаться в отдельных точках концентрация урана в донных отложениях может достигать 300 г/т. (Участок в бассейне Узун-Тытынгем, [Долгушин и др., 1990]).

Подобные концентрации отмечены и в других регионах. Так на отвалах, сформированных при разведке золото-урановых месторождений Эльконского горста (Южная Якутия) нами были отмечены концентрации урана в донных отложениях до 190 г/т, при максимальной концентрации
в руде ~ 1%. Уран мигрирующий по устью ручья перемещается с твердым стоком, а не в растворенной форме, о чем свидетельствует его равновесие с дочерними элементами в донных отложениях (возраст отвала превышал 20 лет). В воде, дренирующей отвалы месторождений 0,8-1,2 * 10⁻⁶ г/л, на расстоянии одного километра при впадении в водоток более крупного порядка концентрация падает в два – три раза до фоновых концентраций. Основными минеральными формами в русловых отложениях являются циркон и монацит, однако находки уранинита в выходах биотитовых гнейсов на поверхность (в условиях активного физического и химического выветривания) [Каулина и др., 2021] позволяют предположить и наличие в осадках собственных минералов урана, в частности уранинита.

Локальное увеличение концентрации на один – два порядка в поверхностных водах не являются уникальным и не всегда связано с урановыми месторождениями. Даже для участков гумидной зоны, отмечены содержания урана $n*10^{-5}r/n$. В бассейне стока Оби в пределах листа N-44 отмеченные концентрации урана колеблются в пределах $n*10^{-6} - n*10^{-7} r/n$, однако в отдельных случаях встречаются как пониженные значения $n*10^{-8}r/n$ так и повышенные $n*10^{-5}r/n$. Концентрации выше 10^{-5} отмечены в нескольких точках в бассейне реки Ордынка $(1,74*10^{-5} r/n)$, в речке Каменка (в 15 км к северу от райцентра Сузун) $(1,05*10^{-5} r/n)$, речке Улыберсь около Огневой заимки в 60 км на восток от Черепаново $(2,7*10^{-5} r/n)$, притоке Оби – река Кудриха в Алтайском крае $(1,03*10^{-5} r/n)$, одном из притоков Чарыша $(1,1*10^{-5} r/n)$. Количество проб с такими аномально высокими значениями не превышает 1,5 % от всей выборки [Долгушин и др., 1990]. В озере, расположенном в гранитном карьере Чаус (Колывань) обнаружена концентрация 100 мкг/л, в лесной зоне концентрации до 50 мкг/л отмечены в источнике долины реки Томи выше г. Томска и по реке Китат [Копылова и др., 1996].

В степной зоне урановые аномалии могут формироваться в условиях бессточных озерных котловин по механизму эвапоритовых геохимических барьеров [Страховенко и др., 2010]. Повышенная растворимость урана содовыми водами приводит к выносу урана из вмещающих пород и его накоплению даже на участках с относительно невысокими концентрациями урана. Так в донных осадках озера Петухово (степной Алтай) предельные концентрации урана составили 15 г/т [Богуславский, Ковалев, 2003; Богуславский, 2004]. В донных отложениях сульфатно-хлоридных озер содержание урана, по нашим данным может достигать 8 г/т [Богуславский, Ковалев, 2003]. Примечательно, что торий – урановое отношение в таких обстановках может колебаться в довольно широком интервале от 1 до 3,5 [Malikova et al., 2020].

Заканчивая раздел, посвященный природным урановым аномалиям, можно сделать следующие выводы:

Концентрации урана в литохимических аномалиях донных отложений на один – два порядка ниже концентрации в исходных рудах. Это происходит вследствие разубоживания

выносимых частиц руд отложениями вмещающих пород, содержащими существенно более низкие концентрации.

Концентрации урана в воде могут на один – два порядка превышать фон, однако на расстоянии первых километров это превышение сходит на нет, либо составляет не более 3-4 кратного превышения фона. Подобные аномалии не являются уникальными для гумидной зоны Сибири, и могут встречаются вне урановых рудопроявлений.

Геохимическое воздействие природных урановых аномалий при разрушении урановых тел процессами гипергенеза имеет довольно локальный характер и не приводит к образованию протяженных геохимических и гидрогеохимических аномалий.

4 Предприятия ЯТЦ и их воздействие на окружающую среду

Низкоуровневые отходы ядерно топливного цикла, образующиеся при добыче и переработке уранового сырья, существующее положение.

Ядерно топливный цикл (ЯТЦ) – это сложная технологическая цепь операций начиная от добычи уранового сырья до финального удаления радиоактивных отходов. В зависимости от вида ядерного топлива и конкретных условий, ЯТЦ могут различаться в деталях, но их общая принципиальная схема сохраняется (Рисунок 7). Сначала на рудниках и горно-обогатительных комбинатах добывается урановая руда и происходит её обогащение. Затем из руды, выделяется оксид урана. Следующим этапом является перевод оксида урана в гексафторид урана (сублиматное промизводство), в этой форме происходит обогащение природного урана, содержащего 0,72 % изотопа урана-235 в топливный, содержащий 2-5 % урана-235 или оружейный, содержащий 95 % и более урана-235. Затем топливный уран вновь переводится в оксид, переводится в четырехвалентное состояние, из него производятся керамические таблетки, которые являются начинкой ТВЭЛов, которые поступают на АЭС. После выгорания изотопа U-235 ТВЭЛы извлекаются из реактора, и они переходят в разряд отработанного ядерного топлива. Экономически их невыгодно выжигать до той стадии, чтобы урана-235 в них совсем не осталось. Поэтому после извлечения остаточное содержание урана составляет десятые доли процента. Отработанные сборки попадают в приреакторное хранилище, где они несколько лет лежат для того, чтобы короткоживущие элементы распались, и сборка "остыла", то есть излучение снизилось настолько, чтобы её можно было транспортировать или перерабатывать.

В зависимости от принятого варианта обращения с отработанным топливом отработанные сборки могут либо захораниваться (разомкнутый ядерный цикл), либо перерабатываться с целью извлечения невыгоревшего урана или урана и плутония (варианты замкнутого цикла).



Рисунок 7. – Различные модификации ЯТЦ ([Справочник по ядерной электротехнологии, 1989] с дополнениями автора)

На каждом предприятии ядерного цикла образуются различные РАО, из которых по объёму с большим отрывом лидируют НАО, основной объём которых генерируют горнообогатительные предприятия. Для размещения этих отходов используются наземные или приповерхностные хранилища РАО, так как учитывая накопленные объёмы рассматривать подземные варианты размещения РАО можно только гипотетически. По оценке Abdelouas [2006] только для добывающего комплекса известно 4384 участков загрязнения в которых накоплено более 938 млн. м³ хвостов, отдельные объекты используются до настоящего времени. В настоящее время, большинство стран использующих ядерную энергетику разработали стратегии ремедиации загрязненных участков, в отдельных случаях восстановление было начато или даже завершено [Conradson et al., 2011]. Условно можно разделить ЯТЦ на производства связанные с подготовкой топлива (до его в реактор) и предприятия, на которых производятся операции с ОЯТ. В отходах предприятий первой группы находятся радионуклиды уранового и ториевого рядов, без примеси техногенных радионуклидов, Отходы этих предприятий, за редким исключением, попадают в категорию НАО. В отходах предприятий второй группы обнаруживаются трансурановые, осколочные элементы, а также элементы, возникающие в результате активации. Эти предприятия образуют отходы разной активности. Общепризнано, что ВАО представляют наибольшую опасность, поэтому большинство работ экологической направленности сосредоточено на крупных промышленных центрах, связанных с радиохимическими производствами, такими как Маяк (Озерск), Сибирский химический комбинат (Северск), Горно-химический комбинат (Железногорск). Воздействие этих комбинатов, сформированных на этапе становления ядерной отрасли, привело к обширным загрязнениям территорий [Булатов, 1996; Кузнецов, 2003].

В Сибири значительному загрязнению подверглись речные системы Оби и Енисея, в бассейнах которых находятся три комбината по производству плутония: Маяк (Восточный склон Урала), радионуклиды которого попадают в Обь по левым ее притокам; Сибирский химический комбинат (СХК, г. Северск, р. Томь, впадающая в Обь) и Красноярский горно-химический комбинат (КГХК, г. Железногорск) на Енисее [Радиационная обстановка..., 1996, 2012].

В результате деятельности комбинатов в экосистемы этих рек попали значительные объёмы техногенных радионуклидов, в том числе долгоживущих (Cs-137, Sr-90, Co-60 изотопов плутония и нептуния и т.д.) [Сухоруков и др., 2004; Рихванов, 2009]. В последнее время появилось значительное количество публикаций, посвященных уровням загрязнения долины р. Енисей [Носов и др., 1993; Носов, Мартынова, 1996; Кузнецов и др., 1994, 2000; Тимофеев, 1995; Носов, Мартынова, 1996; Дегерменджи и др., 1998; Сухоруков и др., 1998, 2006; Квасникова и др., 2000; Сухоруков и др., 2004; Кгораtcheva et al., 2012], формам нахождения и миграции радионуклидов, выносу их в Карское море [Кузнецов и др., 1994, 1999; Baskaran et al., 1996; Носов, 1997; Bolsunovsky et al., 2017], а также вопросам внешнего и внутреннего облучения населения в ближних зонах влияния комбинатов [Носов и др. 1993; Носов, Мартынова, 1996; Bondareva, Bolsunovsky, 2008; Трофимова и др., 2014; Bolsunovsky et al., 2017]. Разными исследователями изучались роль и влияние «горячих» частиц на экосистемы на загрязненных участках, сделан вывод что горячие частицы поступают в ОС с речными водами и являются дополнительным источником растворенного цезия и других осколочных элементов [Болсуновский и др., 1998, 2000; Чугуевский и др., 2018].

Кроме сбросов в поверхностные водоёмы, на двух комбинатах СХК и ГХК до настоящего времени проводятся закачки радиоактивных отходов в глубинные горизонты. В пласт закачиваются преимущественно сернокислые отходы содержащие широкий спектр осколочных и трансурановых элементов, закономерности миграции зависят от многих факторов, так для плутония характерна сорбция на образующихся в пласте оксидах-гидроксидах Fe и Cr [Kalmykov, 2015 et al.; Романчук и др., 2016], тогда как поведение урана определяется адсорбцией на компонентах вмещающих пород – глинистых минералах и кварце [Гусев и др., 2018]. Основной вопрос, возникающий при эксплуатации этих полигонов – насколько вероятно попадание радионуклидов из глубинных горизонтов в поверхностные водотоки или водоносные слои, используемые для водоснабжения. На основе анализа гидрогеологических и гидрохимических моделей большинство исследователей сходятся во мнении, что при сохранении существующих условии в течение ближайшей 1000 лет загрязнение не выйдет за пределы горного отвода [Паркер и др., 1999, 2000]. Даже с учетом разогрева грунтовых вод в следствие радиоактивного распада только 0,1 % захороненных радионуклидов (в расчете учитывались U, Pu, Np, Cs, Cs, Ru) может выйти за 100-метровую границу от скважины [Zakharova et al., 2005; Pozdniakov et al., 2005; Данилов и др., 2009].

Кроме работ, посвящённых регистрации существующих загрязнений постепенно формируется понимание необходимости формулировки критериев оценки отклика геологической среды на размещение радиоактивных отходов. Примеры успешной изоляции радионуклидов в природе хорошо известны как для урана и его дочерних элементов [Cramer et al., 1987], так и для осколочных радионуклидов [Brookins, 1982]. Могильники урана и его дочерних элементов во многом тождественны гипергенным месторождениям урановых руд, и сформированные техногенные радиационные аномалии имеют свои аналоги в природе [Ковалев, 2001]. Создание научно обоснованной методики выбора пригодной геологической среды названо академиком Н.П. Лаверовым одной из актуальных задач отечественной геологии [Лаверов и др., 1994]. Наиболее полное освящение эта проблема получила в монографии «Изоляция отработанных ядерных материалов: геолого-геохимические аспекты» [Лаверов и др., 2008]. Несмотря на обилие работ посвященных формированию критериев выбора участка для размещения РАО [Балукова и др., 1994; Ершов и др., 1995; Морозов, Татаринов, 1996; Лисицин и др., 1997; Мальковский и др., 1997, 2013 Величкин и др., 1999; Кочкин 1997, 2004; Лаверов и др., 2001] до настоящего времени нет общепризнанных геологических критериев позволяющих проводить сравнения между собой отдельных районов или альтернативных площадок, что делает неразрешимым вопрос о том, какие из них представляют более безопасные в геологическом отношении условия [Кочкин, 2005]. Много работ посвящено исследованию различных аспектов геологии, гидрогеологии и геохимии Нижнеканского гранитного массива, как потенциального участка для размещения хранилища РАО [Миловидов, 1999, Лаверов и др., 2002; Белов и др., 2007; Морозов и др., 2008; Морозов и др., 2013; Петров и др., 2015; Дробышевский и др., 2017; Крупская и др., 2020].

Гораздо меньше интереса вызывают предприятия ядерно-топливного цикла, участвующие в подготовке радиоактивного топлива. Хотя удельная активность отходов этих предприятий не идет ни в какое сравнение с активностью отходов, получаемых при переработке отработанного топлива, как правило это низкоуровневые РАО или даже ОНАО (в современной Российской классификации) объемы отходов отдельных предприятий, связанных с подготовкой уранового топлива, оцениваются миллионами тонн. Очевидно, что подходы к консервации низкоуровневых РАО должны отличаться от подходов к консервации САО и ВАО. Подземное захоронение НАО, учитывая объёмы – это бесперспективный путь [Лаверов и др., 2009]. С другой стороны, глубинное захоронение для них и не требуется, учитывая реальную экологическую опасность этих отходов, а также примеры успешной изоляции НАО в разных странах, приповерхностные захоронения для таких отходов наиболее оптимальное решение [Рыбальченко и др., 1994; Лаверов и др., 2008, 2009].

Основной объём низкоуровневых отходов формируется при добыче урана. Хвосты, образующиеся при получении урана из руды, представляют собой самый большой объём отходов, образующихся в ядерно-топливного цикле. По оценкам МАГАТЭ (2004) на 2003 год накоплено более 900 миллионов м³ распределенных в 180 участках в 30 странах. При переработке урановых руд образуются отходы, содержащие в том числе измельченные, выщелоченные и окисленные руды, а также остаточные реагенты, используемые при извлечении урана [The long term stabilization..., 2004; Abdelouas, 2006]. Среди различных потоков отходов, образующихся в ходе операций по добыче и переработке руд, хвосты представляют собой наибольшую проблему, особенно в отношении долговременного обращения, из-за их больших объемов и состава, поскольку они содержат долгоживущие радионуклиды и тяжелые металлы [Safe management of wastes..., 1987].

В настоящее время основной объём урана добывается методами кучного и подземного выщелачивания. В первом случае проводилось извлечение руды на поверхность затем, после дробления породы в проточном режиме она обрабатывается кислотными растворами при этом уран переходит в раствор. Обогащенный щелок отделяется от обедненных растворов, и в установке для экстракции используя керосин с амином, в качестве растворителя, отделяют уран [Uranium extraction technology, 1994].

При подземном выщелачивании месторождение покрывается сетью скважин с чередующимися добывающими и нагнетательными скважинами. Расстояние между нагнетательными скважинами составляет около 30 метров, при этом каждая схема из четырех имеет центральную добывающую скважину. Ряд контрольных скважин располагается вокруг каждой минерализованной зоны (Рисунок 8). Погружные электрические насосы первоначально извлекают природные подземные воды из водоносного горизонта хозяина до добавления

реагентов перед закачкой в поле скважины. Существует два основных типа выщелачивающих растворов кислотные и щелочные. Наиболее распространено кислотное выщелачивание, однако, когда вмещающие породы содержат более 15% карбонатов, многократно повышается расход кислоты, и более рентабельным становится щелочное выщелачивание [Beaumais A. et al, 2022].



Урановое месторождение-

Рисунок 8. – Схема подземного выщелачивания урана

При кислотном выщелачивании в раствор добавляются комплексообразователь урана (кислота) и окислитель (перекись водорода или кислород) Маточный раствор из добывающих скважин перекачивается на установку, где уран извлекается при помощи ионообменной смолы. Затем уран отделяют от ионообменной смолы и осаждают перекисью водорода (https://www.world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-a-

f/appendices/australia-s-uranium-mines.aspx). Эффективность выщелачивания зависит от многих факторов, включающих размер рудных зерен, температуру, концентрацию кислоты и окислителя, оптимальный состав растворов подбирается в зависимости от характеристики руд [Nagar et al, 2021]. В России добыча урана ведется на урановых и молибден-урановых месторождениях Стрельцовского рудного поля (шахтная добыча); месторождении Хиагдинского рудного поля (подземное выщелачивание); месторождении Зауралья: Далматовское, Добровольное, Хохловское (подземное выщелачивание).

Обращение с хвостами урановых рудников основывается на их локализации (в открытых карьерах, шламохранилищах с перекрытием сверху), физической и химической переработке хвостов и участков их размещения [Déjeant et al., 2016]. К настоящему времени в разных странах

на участках добычи и переработки урана можно наблюдать весь спектр подходов к загрязненным участкам и хвостам переработки: от бесконтрольного хранения без какой-либо консервации, до изоляции и полной рекультивации участков размещения. Отдельные горнодобывающие предприятия прекратили свою деятельность без какого-либо плана восстановления окружающей среды, и отвалы остаются подверженными воздействию окружающей среды, в частности атмосферные осадки способствуют растворению некоторых веществ и переносу в грунтовые воды [Antunes et al., 2014]. На некоторых промышленных площадках, на данный момент, ведется подготовка к консервации, на других ведется только наблюдение за миграцией урана, его дочерних и сопутствующих элементов. В отдельных случаях радиоактивные отходы были вывезены в пункты хранения и современные проблемы участков связаны уже со вторичными аномалиями, как например в урановом заводе Grand Junction в Колорадо [Paradis et al., 2019].

Ниже представлен обзор существующей ситуации с размещением хвостов добычи урана, и подготовки топлива для АЭС сформировавшаяся к настоящему времени в разных странах.

В США за период с 1940 по 1980 по оценкам насчитывается более 10 000 заброшенных шахтных свалок, которые расположены на всей территории западной части Соединенных Штатов. На территории племени Навахо, в районе Four Corners на юго-западе Соединенных Штатов, 1100 из этих участков по-прежнему связаны с более чем 500 заброшенными шахтами. Часть из этих отвалов не рекультивированы и оставлены под самозаростание, на некоторых фиксируется вынос в подземные и поверхностные воды урана, мышьяка, ванадия [USEPA, 2008; Blake et al., 2015]. Месторождения урана в Блэк-Хиллз в Крэйвен-Каньоне к северу от Эджмонта, Южная Дакота причем объём добычи в районе Эджмонта является самым высоким среди всех районов вместе взятых. По оценкам, в районе Эджмонта в Южной Дакоте (Южная Дакота) имеется 142 заброшенных рудника. Концентрации урана в шахтных водах достигает на отдельных объектах 2,6 мг/л. При этом концентрации урана в пробах отложений, собранных из водосборного бассейна реки Шайенн составили в среднем 22 г/т в отложениях верхнего течения по сравнению с пробами ближайшего водохранилища Ангостура (в среднем 14 мд). Таким образом вторичные аномалии, при отсутствии сорбентов не накапливают значительных объёмов урана.

На Канадский регион Северный Саскачеван приходится примерно треть всего мирового производства урана [Chen et al., 2009]. За последнее десятилетие проведены исследования в шахтах, расположенных в бассейне реки Атабаска, в частности на озере Ки-Лейк [Gomez et al., 2013; Shaw et al., 2011], Rabbit Lake [Moldovan, Hendry, 2005; Donahue, Hendry, 2003; Цебаковская, Уткин, 2017, т. 2] and McClean Lake [Langmuir et al., 2006, 1999]. Эти исследования были сосредоточены на геохимическом поведении элементов, вызывающие повышенное внимание (напр. As, Ni, Se, Mo), которые сопутствуют урановому оруденению в месторождениях

бассейна Атабаски, и концентрации которых превышают санитарные нормы в стоках и грунтовых водах [Essilfie-Dughan et al., 2012; Essilfie-Dughan et al., 2010; Mahoney et al., 2007]. Для снижения выбросов, сточные воды уранового завода нейтрализуют известью, чтобы уменьшить концентрацию в воде этих элементов [Gomez et al., 2013]. После нейтрализации хвосты откладываются ниже уровня грунтовых вод в инженерных сооружениях, с низким гидравлическим градиентом. Это гарантирует, что миграция выщелатов из хвостов с низкой гидравлической проводимостью в окружающие грунтовые воды будет зависеть от диффузионного переноса, сводя к минимуму поток загрязнения из тела хвостов в окружающие подземные воды [Shaw et al., 2011]. На шахте McClean Lake, эксплуатируемой AREVA Mines перед хранением хвосты нейтрализуются известью и стабилизируются. Затем хвосты сбрасывают в открытый карьер, покрытый водой. Мониторинг грунтовых вод не выявил миграцию воды из хвостохранилищ [Managing environmental and health impacts..., 2014].

Месторождение Клафф Лейк эксплуатировалось с 1981 по 2002 год, принадлежало компании Areva и было закрыто после истощения запасов руды. Всего за 22 года работы месторождения здесь было добыто свыше 28 млн тонн U₃O₈. При разработке хвосты утилизировались на системе шламохранилищ. Участок представляет собой поверхностное хвостохранилище, сложенное плотинами и дамбами, занимающее территорию площадью около 70 га. В период эксплуатации месторождения здесь располагался участок с отвальными твердыми отходами в который сливалась вода после декантации, и не растворившаяся твердая масса отделялась в отходы методом декантации. Декантат вместе со сточными водами, поступающими из других источников, отводился по трубе на установку двухступенчатой очистки, обеспечивавшую осаждение ²²⁶Ra. Сейчас площадка хвостохранилища окружена двумя водоотводными каналами, благодаря которым поверхностный сток из лежащего выше дренажного бассейна, огибая площадку хвостохранилища, отводится в лежащий ниже водоем. Проведение работ по выводу из эксплуатации на этом участке началось с засыпки территории хвостохранилища слоем валунной глины, укрепившей поверхностный слой земли. После чего была произведена экскавация дренажных каналов для обеспечения принудительного водоотведения с территории хвостохранилища, а поверхностный слой глины был засеян многолетними растениями. Дренажные каналы и растительный покров будут способствовать отводу дождевой и талой воды с площадки. При этом благодаря растениям (за счет процессов испарения и транспирации) увеличится количество влаги, поступающей в атмосферу, а объем воды, просачивающейся в хвостохранилище, сократится [Цебаковская, Уткин, 2017, т. 2].

В Саксонии хвосты, образованные при добыче урана из шахт, содержали остаточные количества соляной кислоты. При консервации хвостохранилищ в качестве перекрывающих отложений использовались строительные отходы, содержащие, по всей видимости карбонаты

кальция. Отмечено, что за 30 лет после консервации верхняя часть отложений была нейтрализована в результате инфильтрации сверху, что привело к осаждению гипса и ярозита. На большей глубине сохранился исходно низкий pH от добычи руды. Основная масса урана находится в первичных минералах: коффинит, уранинит, гидроксид уранила. Минералы U (IV) не поддаются химической экстракции, что свидетельствует о низкой растворимости урана даже в окислительно-восстановительных условиях. Меньшая часть U(VI) находится в виде комплексов, связанных со слоистыми силикатами (мусковит, иллит, каолинит) способна переходить в раствор [Scheinost et al., 2006].

В Австралии загрязненные отложения, включая отходы от кислотного выщелачивания и выпаренные осадки хвостохранилищ захоранивались в шахтах и отработанных карьерах. Сверху они изолировались вмещающей породой для предотвращения выветривания, поверх наносилось почвенное покрытие [Lottermoser et al., 2005]. Была проведена оценка бывшего уранового рудника "Набарлек" с целью оценки выщелачивания радионуклидов Купер-крик. Выявлена достаточно высокая устойчивость отложений хвостов и их соответствия существующей нормативной базы. Только для относительно небольшого участка (0,44 га) установлен вынос радионуклидов. Этот участок вносит большую часть потока радионуклидов уранового ряда, сорбированных или структурно включенных в частицы эродированного грунта, поступающие с рудника [Hancock et al., 2006].

Урановое месторождение Radium Hill находится в 440 км к северо-северо-востоку от Аделаиды, Южная Австралия (32 ° 21 'ю.ш., 140 ° 38' в.д.) в полуаридном климате. Оно открыто в 1906 году и служило источником радия в период с 1906 по 1931 год и источником урана в период с 1954 по 1961 год (добыча 969 300 т руды в среднем 0,12 % U³⁰⁸). Реабилитация ограничивалась удалением шахтных сооружений, герметизацией подземных выработок и закрытием отдельных хранилищ отходов. За 20 лет из-за эрозии боковых сторон шламохранилищ и ветровой эрозии мелких фракций отходов на прилегающих участках появились вторичные радиационная и геохимическая аномалии на расстоянии более 1000 метров [Lottermoser, Ashley 2006].

На руднике Cominak mine расположенном в Нигерии, хвосты транспортируются конвейерной лентой на вершину отвала. В настоящее время в отвале содержится более 16 миллионов тонн хвостов. Во избежание попадания загрязняющих веществ в окружающую среду подстилает хранилище уплотненный слой глин, по периферии площадка окружена насыпями. При размещении свежие хвосты орошаются шахтной водой для уменьшения пыления и улучшения стекания по склонам отвала. Вода, используемая для орошения хранилища, а также дождевая вода приводят к поверхностной эрозии отложений хвостов. После испарения на поверхности отложений образуется затвердевшая корка. Эта эвапоритовая кора более твердая, ее

толщина варьируется, в среднем равняясь одному метру. В этой эвапоритовой корке содержание урана возрастает на порядок до 0.15 %. Обогащение ураном, вызванное процессами испарения, сохраняется, не снижаясь и после перекрытия коры выветривания более молодыми отложениями. Так на глубине 14 метров на участке отмечен еще один обогащенный слой с содержанием урана до 0,25 %, образование которого прошло по тому же механизму в период его нахождения на поверхности [Déjeant et al., 2016].

В Китае большая часть хвостов урановых заводов обычно сбрасывалась в приповерхностные шламохранилища. На ранней стадии после того, как хвосты урановых предприятий заполняли шламохранилища, дальнейшая обработка отходов не проводилась [Lv et al., 2014; Wang et al., 2012]. Это приводит к тому, что, уран и связанные с ним тяжелые металлы в хвостах способны выщелачиваться грунтовыми водами [Liu et al., 2015]. Так крупное урановое месторождение вулканического типа на юге Китая разрабатывалось в течении 50 лет. В течение нескольких лет оно выведено из эксплуатации. Изначально жидкие хвосты были щелочными с диапазоном pH 7-10 после выщелачивания кислой метеоритной водой U содержащие породы растворялись, и pH раствора становился щелочным. В верхней части содержание урана в хвостах находится в интервале 1-2 %, однако на глубине 80 см она увеличивается до 2,5 %, что может быть связано с миграцией урана по разрезу. Также фиксируется загрязнение в грунтовых водах до 12 мг/л [Ma et al., 2020].

В Китае проектируется захоронение низкоуровневых отходов в северной части горы Лонг-Мэн на юго-западе Китая, на речной террасе. Количество осадков колеблется между 530 и 1300 мм/год (с июня по сентябрь), потенциальное испарение составляет около 600 мм/год. Хранилище было спроектировано в центре площадки, площадью 125 × 80 (10000) м² и глубиной 20 м. Сооружение будет расположено в четвертичных аллювиальных отложениях, представленных преимущественно песками с включением гравия и песка. Мощность четвертичного чехла около 31 метра. Доля частиц грунта с диаметром < 1 мм составляли ~20 % от общей массы. Сверху эти отложения перекрыты слоем делювиальных отложений мощностью 3-8 метров. Четвертичный чехол подстилается сизыми филлитовыми сланцами силурийского возраста. Подземное хранилище должно располагаться в слое гравия и вмещающих пород глубиной в несколько десятков метров. Грунтовые воды находятся на глубине первых метров, учитывая высокопроницаемые породы, инфильтрация осадков проходит с большой скоростью. Как следует из представленных данных осушение участка не предполагается и емкости с отходами будут контактировать с водами первого поверхностного горизонта. Отсеки, содержащие отработанные ядерные отходы очень низкого уровня, окружены буферным материалом, который изготовлен из набухающей глины. Для этого участка проведен прогноз миграции отдельных радионуклидов. Результаты гидрогеологического моделирования показали, что миграция

стронция, просачивающегося из хранилища в водоносный горизонт, может достичь концентрации 0,8 мг/л на северном берегу реки через 300 лет, если исходная концентрация будет составлять 100 мг/л. На основании этого сделан вывод, что стронций может задерживаться и адсорбироваться в пласте [Zuo et al., 2009]. Сорбционные характеристики урана в почве и контролирующие их факторы для этого участка были рассмотрены в работе [Zuo et al., 2016]. Сделаны следующие выводы: (1) время полной адсорбции урана из раствора составляло от 15 до 20 дней; (2) сорбционное поведениеU(VI) в почвенном растворе может быть выражено изотермой сорбции Фрейндлиха (Q = KC1/n); (3) адсорбция возрастает с увеличением pH; (4) карбонат-ионы препятствуют адсорбции из чего авторы делают вывод, что основным сорбционным механизмом может быть ионообменная емкость. Допускаем, что это может быть связано с образованием уранил-карбонатных комплексов с которыми связана основная миграция в природе [Langmuir, 1978; Богуславский и др., 2012]; 5) изменение температуры (в диапазоне 20-60 °C) не позволило выявить зависимость сорбции от температуры.

В период с 1948 по 2001 год деятельность по добыче и переработке урана охватывала около 250 объектов во Франции и произвела 50 млн тонн отходов химического извлечения урана из урановой руды, а также 170 млн тонн пустой породы шахт. В настоящее время эти хвосты размещены на 17 хвостохранилищах, расположенных на 16 объектах во Франции [Beaumais et al., 2022]. В отвалах шахты Vieilles Sagnes (расположена примерно в 20 км к северу от Лиможа (Франция)) находятся 262 000 т отработанных пород с содержанием U ниже порогового уровня 200 мд. С момента строительства и повторного зарастания участка прошло ~ 50 лет. Хвосты никак не рекультивированы, отмечается растворение уранинита и формирование вторичных наноразмерных фаз фосфатов уранила [Flora et al., 2015].

Štrok, Smodiš [2013] изучали распределение природных радионуклидов в отложениях ручьев, в зоне влияния отвалов бывшего уранового рудника и завода, расположенного в Жировски-Врх. Ступенчатое выщелачивание донных отложений показало влияние на близлежащие ручьи. Показано накопление урана и радия на фракции, связанной с оксидами и гидрооксидами марганца и железа. Однако влияние прослеживается до слияния ручьев с другими водотоками и практически не фиксируется в отложениях реки Полянска Сора, в которую эти воды впадают примерно в 5 км ниже по течению от изученных объектов. Содержание урана составило ~ 3 г/т для фоновых отложений и до 6,5 г/т в ближней зоне. При последовательной экстракции основная масса урана на участках влияния предприятия фиксируется на фракции связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца. Что касается содержания 230 Th и 210 Pb, то существенных различий между пробами донных отложений выше и ниже по течению не наблюдалось.

В Португалии имеется около 58 месторождений урана, которые были эксплуатированы, а затем заброшены, большинство из них без каких-либо восстановительных процессов [Neiva et al., 2014]. Отвалы урановых рудников в бассейне реки Агеда (граница Португалии и Испании) хранятся на поверхности земли. Отвалы не покрыты растительностью и свободно контактируют с воздухом и осадками. В результате в водах формируется гидрогеохимическая U – As аномалия с содержаниями до 20 и более мг/л. Хотя авторы отмечают, что в данном случае, имеется природная гидрогеохимическая аномалия, на которую наложены антропогенные источники. [Antunes et al., 2014].

В Индии первые операции по добыче и переработке урана начались в середине 1960-х годов в Джадугуде в восточной части страны. Впоследствии фабрика стала перерабатывать руду с трех месторождений в Бхатине, Нарвапахаре и Турамдихе, (на расстоянии около 22 км от Джадугуда), с содержанием окиси урана менее 0,1 %. Мощность обогатительной фабрики составляет около 2090 тонн в сутки. В Джадугуде построены три хвостохранилища долинного типа. Первое и второе хвостохранилища площадью около 33 и 14 га, соответственно, почти заполнены и готовы к закрытию. Третье хвостохранилище используется в настоящее время, имеет площадь около 30 га. Подстилающая грунты и коренные породы этих хвостохранилищ имеют очень низкую проницаемость. Отмечено, что уровни содержания урана и ²²⁶Ra в подземных водных источниках вблизи хвостохранилищ очень близки к средним по региону 3,6 мг/л и 23 мБк/л соответственно и находятся в пределах нормы для питьевой воды [Tripathi et al., 2008]. Исследование содержания радионуклидов в почвах в районе этого предприятия также не выявило значительных аномалий [Ла et al., 2005, 2010].

На территории Кыргизстана с 1951 года существует только один комбинат – КГРК. Им отработаны уран-угольные месторождения Джильское, Туракавак, Агулак и др. на севере республики. Расположенные в кыргизской части Ферганской долины месторождения Шекаптор, Майлисай и Майлуу-Суу эксплуатировались Ленинабадским горно-химическим комбинатом (Таджикистан). Сформированные на этих предприятиях хвостохранилища до конца не рекультивированы. В условиях засушливого климата они представляют в большей степени угрозу эолового разноса частиц [Информационный бюллетень..., 2012]. Дигмайское хвостохранилище является одним из крупнейших хвостохранилищ отходов уранового производства в Средней Азии. Оно занимает площадь более 90 га и содержит около 35 млн тонн отходов урановых руд, около 500 тыс. тонн забалансовой урановой руды. После остановки производства отмечается пересыхание хранилища и активный вынос аэрозолей, второй экологической угрозой является миграция радона. Плотность потока радона с поверхности материала хвостохранилища достигает 65 Бк/(м²/с), при этом объемная активность ²²²Rn в атмосферном воздухе над хвостохранилищем на разных участках изменяется от 200 до 1000

Бк/м³. По мнению исследователей, нижняя часть залежи контактирует с грунтовыми водами, что может привести к водной миграции загрязнений. Интересно отметить существенное неравновесие между ураном и радием связанное с извлечением урана – что удельная активность ²³⁸U в хвостовом материале достигает 980 Бк/кг, а ²²⁶Ra – 7620 Бк/кг [Назаров и др., 2019].

На территории Ухтинского р-на Республики Коми с 1931 по 1957 гг. действовал один из самых крупных заводов по добыче радия из подземных высокоминерализованных вод, а также привозной отработанной урановой руды. Эти отходы в течение 25 лет сбрасывали на заболоченный берег р. Ухта. К моменту закрытия завода в 1956 г. в хранилище скопилось более 10 тыс. т высокоактивных отходов, содержащих ~ 10 г радия. В 1962 г. отвалы были дезактивированы насыпным методом мощность перекрывающих отложений, судя по современным разрезам составляла 30-50 см. Как показано в работе Носковой [2010] отходы подвергаются физическому и химическому выветриванию. При этом находящийся в форме легкорастворимого хлорида радий мигрировал в более низкие области хранилища. В настоящее время средние значения концентраций ²³⁸U в грунтовых водах составили 0,40, 0,73 и 0,05 Бк/л. Удельная активность ²³⁸U и ²²⁶Ra в воде из ручьев, протекающих по территории хранилища, укладывается в нормативы, определяемые нормами радиационной безопасности [Пастухов и др., 2013].

Комбинаты, имеющие отношение к подготовке уранового топлива и изготовлению ТВЭЛов, являются вторым источником низкоуровневых урановых отходов уранового ряда. На территории Украины располагался "Приднепровский химический завод", который был одним из крупнейших металлургических предприятий в бывшем Советском Союзе, и перерабатывал урановую руду с 1948 по 1991 год. В течение этого времени добыча урана осуществлялась с использованием сырьевых рудных продуктов, поставляемых из Украины, Центральной Азии, Германии и Чехии. На предприятии было сформировано 5 хвостохранилищ, по мере заполнения каждое шламохранилище обычно покрывалось строительными и промышленными отходами, поверх формировался почвенный покров. В отсутствии систематических работ по поддержанию хвостового хозяйства, хвостохранилища заросли древесно-кустарниковой растительностью, перекрывающие барьеры местами деградировали, это выражается формировании поверхностных аномалий мощности гамма излучения (до 4000 мкР/ч) и повышенной эсхаляции радона (до 20-70 Бк/м²*с). Подстилающие барьеры, в целом, справляются с предотвращением миграции, уровни альфа – активности воды 0,3-0,6 Ки/л, что в 10-20 раз выше фоновых уровней [Lavrova, Voitsekhovych, 2013; Kovalets et al., 2017].

В России среди комбинатов, имеющих отношение к подготовке уранового топлива и изготовлению ТВЭЛов, попадают такие комбинаты как Чепецкий механический завод (г. Глазов) производство изделий из циркониевых сплавов (трубный и листовой прокат), природного и

обеднённого урана (слитки, металлический порошок, оксид урана, тетрафторид урана); ПАО «Машиностроительный завод» (ПАО «МСЗ», г. Электросталь) производит ядерное топливо для атомных электростанций и топливные таблетки для поставок иностранным заказчикам; ядерное топливо для исследовательских реакторов и транспортных энергетических установок; ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» «НЗХК» (г. Новосибирск) – выпуск ядерного топлива для энергетических и исследовательских реакторов; АО «Ангарский электролизный хими́ческий комбина́т» (АЭХК) до 2014 года сублиматное производство и обогащение урана, с 2014 только обогащение; Уральский электрохимический комбинат АО «УЭХК» (г. Новоуральск) производство обогащенного гексафторида урана, выпуск изотопной продукции; Электрохимический завод ЭХЗ производство обогащенного гексафторида урана, выпуск изотопной продукции (https://www.rosatom.ru/).

Кроме официальных отчетов, открытых для общего доступа [АЭХК. Отчёт..., 2022 ; Государственный доклад..., 2017], а также мониторинговых и аналитических работ, проводимых различными активистами [Булатов, 1996; Кузнецов, 2003], содержащими как правило очень мало конкретики, результатов научных работ по оценке воздействия на окружающую среду этими предприятиями практически нет. Евдокимова, Осипов [2016] провели оценку состояния экологического мониторинга на примере УЭХК, отмечено прекращение с 2006 года сброса радионуклидов в поверхностные водные объекты. В работе Маркевич и др. [2013] рассмотрены особенности условий, формирующих подземный и поверхностный сток в районе расположения Уральского электрохимического комбината, оценена изученность проблемы возможного подтопления объектов предприятия, констатируется недостаточность существующих данных для проведения гидрогеологической характеристики района предприятия.

В работе Наливайко с соавторами [Nalivaiko et al., 2023] Проведен химический, минералогический и изотопный состав шламов хвостохранилища №1 Чепецкого механического завода, проведен анализ изменчивости шламов по глубине и сделаны выводы о существующих экологических угрозах. Ведущим изотопом, обуславливающим активность хвостов, по мнению авторов, является изотоп Ra-226.

В почвенном покрове г. Ангарска в результате исследований, проведенных с 2008 по 2010 гг. в районе размещения АЭХК выделены участки с повышенными содержаниями урана (до 10,6 мг/кг) и тория (до 30,4 мг/кг), которые авторы связывают с поступлением в почвы золошлаковых отходов ТЭЦ в виде пыли [Кузнецов и др., 2010; Кузнецов и др., 2013; Грицко, 2018]. По снижению торий-уранового отношения в почвах вблизи АЭХК сделан вывод о возможном загрязнении предприятием почв ураном, хотя в абсолютных величинах концентрация урана не превышает 2,5 г/т.

Исследование загрязнённых грунтов непосредственно с территории Ангарского комбината выявило, во-первых, преобладание урана в шестивалентной форме в виде уранилиона, который преимущественно содержится в карбонатной и связанной с гидроксидами формах, кроме этого, выявлены отдельные зерна до нескольких десятков микрометров, которые исследователи определяют как фосфаты, либо оксиды уранила. Выявлена связь урана с растительными частицами [Маряхин и др., 2021].

Начиная с девяностых годов прошлого века к оценке воздействия комбинатов подключаются сотрудники Института геологии СО РАН. Работа Ковалева и др. «Предотвращение неуправляемого распространения радионуклидов в окружающую среду. Геохимические барьеры на смектитовой основе» [1996], выполненная по результатам хоздоговорных работ с Зеленогорским Электролизно-химическим заводом является первой монографией, для предприятий, связанных с подготовкой топлива, где делается попытка не только продемонстрировать существующие уровни загрязнения, но и охарактеризовать механизмы, формирующие техногенные аномалии, сопоставить техногенные и природные аномалии, а также показать направления минимизации распространения загрязнений. Начиная с 2000-х годов появляется возможность опубликовывать в открытой печати результаты хоздоговорных работ Института геологии с Новосибирским заводом химконцентратов, Зеленогорским Электролизно-химическим И Ангарским Электролизно-химическим Комбинатом. В работе Разворотневой и др. [2007] рассмотрены механизмы сорбции урана на торфах различного генезиса в контексте использования для формирования искусственных геохимических барьеров. В работе Гаськовой и др. [2011] с соавторами впервые рассматривается хвостохранилище Зеленогорского ЭХЗ завода как стационарная техно-природная система, в которой заводские сбросы взаимодействуют с природными процессами. В работе [Богуславский и др., 2012] предпринята попытка рассмотреть сформированную систему шламохранилищ Ангарского Электролизно-химического Комбината. В работе [Gaskova et al., 2015] приведены результаты долгосрочного моделирования выщелачивания шламов. В работе [Богуславский и др., 2016] рассмотрены методические вопросы построения догосрочных прогнозов воздействия на ОС шламохранилищ, основанных на геохимических характеристиках участков. Совместно с сотрудниками института физической химии и электрохимии были поставлены эксперименты по удалению урана из растворов путем стимулирования микробного сообщества [Сафонов и др., 2019; Nazina et al., 2020]. Отдельные вопросы, связанные с миграцией урана и других элементов, поднимаются в работах [Gaskova, Boguslavsky, 2013; Шемелина и др., 2013a; Boguslavskii et al., 2016]. Результаты этих исследований приведены в соответствующих разделах данной работы, поэтому здесь ограничились только перечислением.

В 2019 голу под научным руководством автора была защищена кандидатская диссертация Шемелиной О.В. «Закономерности миграции урана в низкорадиоактивных хранилищах отходов (на примере АЭХК)». Основные выводы, которые были сделаны из этой работы: Твердая фаза низкорадиоактивных шламов в минеральном отношении представлена преимущественно флюоритом, гипсом, бруситом, кальцитом; содержание урана в шламохранилищах оценивается в 22 тонны, из которых 3,7 тонны приходится на растворимые формы. Микроэлементы содержатся в акцессорных минералах и пелитовой фракции, более 30 % которой состоит из глинистых минералов. Накопление микроэлементов фиксируется в углистых прослоях концентрация отдельных элементов возрастает до 10 раз, а содержание урана достигает 31,5 г/т; Накопление урана происходит на пелитовой фракции при медленном взаимодействии с 12 протекающим низкоминерализованным раствором _ ДО мкг/г. Под действием высокоминерализованных вод в зоне аэрации образуется гипс и отмечается преобразование смектита в смешаннослойные минералы иллит-смектиты с явным преобладанием смектитовых пакетов. В зоне грунтовых вод наблюдаются метасоматические изменения во вмещающих грунтах в виде появления специфического «техногенного» иллита. Определено преобладание кальция и сульфат-иона в водах, выносящихся из отстойников. Выявлено, что вынос урана за пределы шламового поля находится на уровне фоновых концентраций [Шемелина, 2019].

Отдельными исследователями проводились работы, направленные на очистку техногенных вод, включая воды шламохранилищ предприятий (на примере H3XK) урана и тяжелых металлов. Как наиболее близкие по тематике и объектам исследования хотелось бы отметить работы по очистке водоемов и стоков гальванохимическим методом [Островский и др., 1999; Островский и др., 2010], в данных работах показана принципиальная возможность очистки от урана растворов до содержаний 15 мкг/л. Углегуминовые препараты, полученные механохимической активацией смеси бурого угля и перкарбоната натрия (Na₂CO₃ * 1.5H₂O₂) при концентрации 1 г/л способны стабилизировать концентрацию урана в декантате на уровне 0,01 мгл (с исходной концентрацией 0,375 мг/л) при продолжающемся контакте декантата с радиоактивными илами, содержащими не менее 0,01 % урана [Островский и др., 2016; Островский, 2022].

5 Предотвращение бесконтрольной миграции и пути реабилитации территорий от урановых загрязнений

Основная цель любой схемы обращения с отходами – изолировать токсичные тяжелые металлы и радиоактивные элементы от человека и его окружающей среды. Этого можно достичь двумя путями. Одним из них является фиксация этих опасных элементов на естественных геологических барьерах, которые не поддаются биологическому разложению и являются реакционно устойчивыми по своей природе. Второй путь, если загрязняющие элементы высоко подвижны и выветривание приводит к мобилизации, требуются инженерные барьеры для предотвращения миграции в подземные водоносные горизонты [Al-Hashimi et al., 1996а].

Технологии отверждения позволяет физически связывать загрязняющие вещества или включить их в состав стабилизированной массы, а химические характеристики полученной формы отходов облегчают дальнейшее обращение с ними и обеспечивают снижение мобильности загрязняющих веществ за счет создания физического барьера, препятствующего их выщелачиванию; стабилизация (или иммобилизация) позволяет снизить мобильность загрязняющих веществ за счет химических или тепловых реакций [Цебаковская, Уткин, 2017, т. 1]. Технологии стабилизации и отверждения можно разделить на два типа: термические и реагентные. К термическим методам очистки почвы, прежде всего, следует отнести остекловывание, когда в почву вводят электроды – за счет тока почва нагревается до очень высоких темпераур (свыше 2 000 °C), грунт расплавляется, органика пиролизуется, образующиеся газы направляют на очистку. Охлаждаясь, почва остекловывается, благодаря чему загрязнители, радионуклиды и тяжелые металлы связываются в устойчивую форму, препятствующую их дальнейшему вымыванию. При очистке загрязненного грунта широко используется технология битумирования, относящаяся к группе реагентных методов стабилизации и отверждения. В процессе битумирования отходы помещают в жидкий битум, по мере его охлаждения и затвердевания образуется стабильная форма отходов. Битумирование проводится в специальных литейных формах, конструкцией которых предусмотрены винты, обеспечивающие равномерное перемешивание битума и отходов. Вода, содержащаяся в смеси, выпаривается до тех пор, пока показатель влажности не снизится до 0,5 %. Помимо битумирования широкое распространение получили технологии отверждения и стабилизации с применением эмульгированного асфальта, серного цемента, пуццоланового и портландского цемента [Цебаковская, Уткин, 2017, т. 1-2].

С началом широкого развития атомной энергетики практиковался сброс отходов низкого и среднего уровня радиоактивности в открытое море. Эта практика была официально запрещена

в 1983 году Лондонской конвенцией по защите моря на основании возрастающих опасений по поводу данного способа захоронения [Нойман, 2011].

Выбор той или иной технологии или системы очистки для конкретной площадки определяется целым рядом факторов. Он зависит, к примеру, от перечня загрязняющих веществ и их концентраций, геологических характеристик площадки, глубины залегания грунтовых вод, размеров ареала загрязнения и т.п. [Цебаковская, Уткин, 2017, т. 1].

Если геотехнический барьер в сочетании с геологическими барьерами вносит значительный вклад в долговременную изоляцию вредных веществ из биосферы, то для количественной оценки барьерного воздействия вмещающей породы и геологической среды необходимо использовать методы инженерной геологии и гидрогеологии [Langer, 1998].

Большинство стратегий утилизации полагаются на систему с несколькими инженерными барьерами, состоящую из природных и искусственных материалов, чтобы предотвратить или надолго (в геологическом смысле) отложить контакт подземных вод со сточными водами. Инженерные барьеры основаны на принципах изоляции поллютантов и их можно разделить на две группы: непроницаемые барьеры (стена в грунте) и проницаемые (фильтрационные PRB, permeable reactive barrier). Отдельным типом можно указать инжекционные методы очистки подземных вод, когда в пластовые воды нагнетается раствор или эмульсия веществ, обеспечивающих иммобилизацию поллютанта в форме труднорастворимых фаз, в том числе за счет стимуляции подземной микрофлоры соединениями железа, сероводорода или органических веществ [Safonov et al., 2021]. Реактивные транспортные модели сыграли ключевую роль в понимании и оценке того, как протекают тепловые, гидрологические и геохимические процессы в месте расположения этих «барьеров сдерживания», и какие факторы должны поддерживать их целостность [De Windt, Spycher, 2019].

Синтетические барьеры могут обеспечить краткосрочное решение, но учитывая чрезвычайно длительный период полураспада некоторых радионуклидов и медленные непредсказуемые эффекты выветривания, этот метод изоляции не может быть долгосрочным решением [Al-Hashimi et al., 1996а].

Цементация, может является эффективным методом, который превращает урановые хвосты в долговременные носители содержащихся в них загрязняющих веществ. Оценка влияния дозовых и температурных нагрузок на цементные компаунды показывает их высокие прочностные свойства и стойкость к воздействию высоких доз ионизирующего излучения [Варлаков и др., 2020]. При использовании некоторых связывающих веществ между твердыми частицами отходов сокращаются поры препятствующие миграции воды [Kharbanda et al., 1982]. Другим методом снижения выщелачивания является регулирование гидравлической проводимости участков размещения урановых хвостов. Это может быть достигнуто путем

использования естественно доступных материалов, таких как бентонит натрия, которые разбухают при воздействии воды. Хвосты бентонитовой смеси могут образовывать геополимер с отличными герметизирующими и сорбирующими свойствами. Предварительные исследования Al-Hashimi et al. [19966] показали, что добавление 5 % бентонита в хвостохранилища снижает гидравлическую проницаемость по меньшей мере на один порядок.

В работе [Маряхин и др., 2021] предлагается выщелачивать уран из загрязнённых грунтов. Для этого использовать свойство уранила образовывать уранилкарбонатные комплексы и комплексы с этилендиаминтетрауксусной кислотой, а для разработки технологии реагентной стадии очистки грунтов рассматривают азотную и серную кислоты, карбонат натрия и ЭДТА. Как поступать с полученными экстрактами авторы не поясняют. Для снижения количества грунта для очистки предварительно предлагается проведение гидросепарации грунтов [Варлаков и др., 2019]. Лучшие результаты по очистке грунта получены авторами при обработке растворами карбоната натрия и серной кислоты. Предложены диапазоны технологических параметров стадии реагентной обработки: последовательное перемешивание в течение 0,5-3 ч в растворах карбоната натрия и серной кислоты [Маряхин и др., 2020; Варлаков и др., 2019]. Экспериментальные данные, полученные на стендовых и опытных уровнях, показали, что от 80 % до 95 % урана может быть удалено из загрязненных ураном почв с помощью карбонатного выщелачивателя. Наилучшей обработкой были три последовательные экстракции 0,25 м карбонат-бикарбонатом (в присутствии КМпО4 в качестве окислителя) при 40 °C с последующими двумя промывками водой [Francis et al., 1998].

Для сокращения объёма радиоактивно загрязнённого грунта в АО "ВНИИНМ" создана и успешно прошла опытно-промышленные испытания установка дезактивации грунта методом гидросепарации [Варлаков и др., 2018].

Ликвидация жидких радиоактивных отходов может проводиться при помощи фильтрации на мембранных фильтрах. Для этого из отходов удаляется максимально возможное количество воды, полученный концентрат проходит фильтрацию [Карлин и др., 2001; Карлин, 2009; Савкин и др., 2011].

Еще одним методом очистки жидких отходов является выпаривание до твердого остатка. Оно обеспечивает очистку растворов от радионуклидов, находящихся в любой форме (ионной, молекулярной, коллоидной), не требует обязательного предварительного применения осадительных операций, однако в сравнении с сорбционными и мембранными, дистилляционные методы более энергоемки [Маряхин и др., 2016].

Проведены эксперименты по иммобилизации урана в водоносных горизонтах методом закачки растворенных гуминовых кислот. При попадании в пласт ГК быстро практически необратимо адсорбируются на водовмещающих отложениях. Добавление ГК значительно увеличивает способность адсорбции U при pH ниже 5,0. После обработки было иммобилизовано 99 % урана. Эксперименты с использованием загрязненных грунтов при небольших скоростях потока (120 и 12 м/год) показывают, что десорбция U не обнаруживалась даже после проливания 100 объемов модельных растворов [Wan et al., 2011]. Так же предлагается снижать содержание урана в грунтовых водах путем снижения Eh и добавления в раствор полифосфатов, что приводит к осаждению уранилфосфата кальция [Mehta et al., 2016; Yin M. et al., 2021].

Успешные примеры использования биотехнологических подходов в мировой практике встречаются уже почти два десятилетия применительно к подземным водам, как пострадавшим в результате использования нитратных удобрений, так и загрязненным технологическими отходами предприятий ЯТЦ. Сравнительная метагеномика показывает значительное влияние загрязнителей на микробиомы подземных вод [Hemme et al., 2015]. Примером реализации технологии in situ биоремедиации может быть работа в Альбукерке, Нью-Мексико [Naftz et al., 2002]. Загрязнение грунтовых вод было вызвано использованием нитратных удобрений на овощной ферме в 1950-х годах, здесь присутствовал шлейф нитрата площадью около 220 га и объемом 6400 тыс. м³. Откачанные воды были смешаны с ацетатом натрия, после чего снова закачаны в пласт. Через 65 суток содержание нитрат- и нитрит-ионов в наблюдательных скважинах было близко к нулевым значениям. В 2005-2006-х годах произведены пилотные испытания метода удаления урана и нитратов in situ в Оак-Ридже, штат Теннесси [Wu et al., 2006; Campbell, 2015]. Объект находится рядом с хранилищем триллионов литров кислотных отходов. В районе хранилища концентрация урана в грунтах достигала 800 мг/кг и 84-210 мкМ/л в грунтовых водах, при рН в районе 3-4. После закачки этанола обнаружен эффект снижения концентрации нитрат-ионов до значений ПДК и иммобилизация U(VI) за счет его восстановления. Установлено, что стимулирование естественного микробного сообщества этанолом приводило к восстановлению не только нитрат-ионов, но также и других переменновалентных металлов до малоподвижных форм. В работах [Newsome et al., 2014, 2015] убедительно показано, что именно биогеохимические взаимодействия играют ключевую роль в регулировании форм нахождения и подвижности U и других редокс-чувствительных радионуклидов (Tc, Np, Pu) как посредством прямых метаболических процессов, так и косвенных изменений условий окружающей среды (Eh-pH).

Среди ключевых тем мировых исследований следующего десятилетия также остается биогеохимия приоритетных радионуклидов в связи с биоремедиацией территорий. Например, Stylo et al. [2013] проводили биологически опосредованную иммобилизацию радионуклидов в наведенных восстановительных условиях. Ими обнаружено образование наряду с уранинитом более растворимой фазы нон-уранинита UO₂(тв), связанной с биомассами. Наличие нескольких обычных растворенных веществ грунтовых вод (сульфатов, силикатов и фосфатов) способствует

ее образованию за счет увеличения жизнеспособности бактерий (биогеохимический контроль продуктов восстановления урана). Также это могут быть ортофосфаты типа U₂(PO₄)(P₃O₁₀) [Bernier-Latmani et al., 2010; Сафонов и др., 2021].

Долговременный биогеохимический барьер можно сформировать с использованием неокисленного железа, которое окисляется переменновалентными поллютантами, а затем восстанавливается микроорганизмами [Liang et al., 2000]. На территории России впервые был реализован биотехнологический метод очистки от нитрат-ионов подземных вод, прилегающих к законсервированному приповерхностному хранилищу радиоактивных отходов Б-2 на территории ОАО «Сибирский Химический Комбинат» [Safonov et al., 2018]. Через 10 дней в участке пласта концентрация нитрат-ионов снизилась с 1500 мг/л до значений ниже ПДК, оно сопровождалось потреблением сульфатов и снижением редокс-потенциала до значений ниже - 200, что привело к образованию восстановительного барьера. Таким образом, при проведении опытно-промышленных испытаний на загрязненных нитрат-ионами водоносных пластах доказана возможность и эффективность использования процессов биоремедиации.

За рубежом можно выделить группы, занимающиеся биоремедиацией территорий комплекса Хэнфорд [Wu et al., 2006], коллектив Орегонского университета США, университета Оклахомы [Istok et al., 2004], активно работающих по биоремедиации водоносных горизонтов от урана и нитрат-ионов. Несколько групп, работающих по данному направлению, базируются в Китае, в их числе группа авторов [Liang et al., 2000]. В Англии группа Джонатана Ллойда занималась биоремедиацией прудов, грунтов и почв, а также водоносных горизонтов на заводе Селлафилд [Tracy et al., 2021]. Работы проводятся в лаборатории и «in situ» с использованием различных органических субстратов от метанола до глюкозы, однако все эти работы остаются на стадии НИР и не дошли до стадии принятой технологии.

Несмотря на обилие подходов и примеры удачной реализации мероприятий по рекультивации, и ремедиации в большинстве случаев доведение проектов захоронения до финальной стадии реализовано для относительно небольшого количества объектов. Наиболее распространенной стратегией является откладывание решения на длительный срок. Например Министерство энергетики США из всех возможных стратегий реабилитации водоемов, загрязненных в результате сброса низкоактивных ЖРО (осушение водоема, ликвидация плотины, засыпка ложа озера, лесопосадка; осушение водоема, ликвидация плотины, экскавация и удаление донных отложений; осушение водоема и проведение работ по иммобилизации донного осадка на месте; проведение ремонтных работ на плотине и заполнение водоема водой до уровня, позволяющего покрыть загрязненные цезием донные отложения) отдает предпочтение предотвращению развития наиболее негативных сценариев, при сохранении существующего состояния. Поэтому текущая деятельность операторов таких объектов в первую очередь

сосредоточена на контроле уровня воды в водоемах и недопущения обнажения донных отложений, в которых сконцентрирована часть загрязняющих веществ [Лучшие зарубежные практики..., 2017, т. 1].

В Канаде в 2011 году Правительство одобрило обновленную программу работ по ликвидации накопленных загрязнений. Весь комплекс работ был разделен на три части:

• на первом этапе территории и сооружения приводятся в устойчивое состояние, гарантирующее обеспечение безопасности на стадии «сохранения под наблюдением»;

• второй этап – «сохранение под наблюдением»;

• третий этап – поэтапная ликвидация здания реакторной установки.

Для большинства объектов на данный момент реализуется второй этап плана работ по выводу из эксплуатации [Лучшие зарубежные практики..., 2017, т. 2].

В завершение раздела хотелось бы остановится на вопросах правового регулирования обращения с радиоактивными отходами.

Современное правовое и нормативное обеспечение в России основывается на общепризнанных международных принципах и подходах, сформулированных в Рекомендациях МКРЗ 2007 года, серии новых стандартов МАГАТЭ, формирование которых также было начато в 2007 году с издания Основополагающих принципов безопасности SF-1. В отношении особых РАО – части ядерного наследия, ключевыми документами стали №190-ФЗ и ПП-№1069, которые потребовали ревизии ФНП и санитарных правил, разработки руководств, рекомендаций и методических материалов [Особые радиоактивные отходы, 2015].

В 2008 году были выработаны основные подходы и начата практическая работа по совершенствованию правовых основ в области обращения с РАО, которая завершилась вступлением в силу 2011 г. Федерального закона от 11.07.2011 № 190-ФЗ (далее – №190-ФЗ) (Федеральный закон от 11 июля 2011 г. №190-ФЗ «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации»). В Статье 4 закона все РАО подразделяются на удаляемые (перемещаемые в централизованные пункты захоронения) и особые (захораниваемые в месте их нахождения), исходя из принципа минимизации рисков и затрат при выборе оптимального варианта обращения с РАО. Выделение категории особых РАО стало стратегическим решением, которое учитывает специфику образования ядерного наследия и государственную ответственность в сфере обращения с РАО. Отнесение РАО к особым должно обеспечить возможность реализации не менее безопасного, но существенно менее затратного способа окончательной изоляции ранее накопленных РАО – консервации пункта хранения РАО, а затем и обоснованного с позиций долгосрочной безопасности перевода в пункт захоронения РАО [Особые радиоактивные отходы, 2015].

Качественные и количественные критерии отнесения РАО к особым РАО были установлены постановлением Правительства Российской Федерации от 19.10.2012 № 1069 (далее – ПП № 1069) (Постановление Правительства Российской Федерации от 19 ноября 2012 г. №1069 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения РАО к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых РАО»), а порядок проведения первичной регистрации РАО, в рамках которой проводилось отнесение накопленных РАО к особым, регламентировался постановлением Правительства Российской Федерации (Постановление Правительства Российской Федерации от 25 июля 2012 г. № 767 «О проведении первичной регистрации РАО») и приказом Госкорпорации «Росатом» (Приказ Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» от 24.01.2013 №1/41-П «Об утверждении Порядка проведения первичной регистрации радиоактивных отходов и установления мест их размещения).

Введение категории «особых» РАО, для которых риски, связанные с радиационным воздействием, а также затраты, связанные с извлечением таких РАО из пункта хранения, последующим обращением с ними, в том числе захоронением, превышают риски и затраты, связанные с захоронением таких РАО в месте их нахождения, изменило приоритеты в обеспечении безопасности. В основу положен подход, определяющий необходимость решения безопасности долговременного хранения и захоронения «особых» РАО для населения. При этом в основу решения должен быть положен принцип обоснования безопасности для населения на весь период потенциальной опасности «особых» РАО [Особые радиоактивные отходы, 2015].

Основным документом, регулирующим безопасности при обращении с РАО (как удаляемыми, так и особыми) является НП-058-14 «Безопасность при обращении с радиоактивными отходами. Общие положения». В документе устанавливаются как общие требования, которые являются едиными для всех категорий РАО, так и требования к обеспечению безопасности пунктов хранения особых РАО. И устанавливаются требования к обоснованию отнесения пункта хранения накопленных РАО к пункту размещения и пункту консервации особых РАО и обеспечению безопасности пунктов хранению безопасности пунктов хранению безопасности пунктов хранению безопасности пунктов хранения особых РАО. И устанавливаются требования к обоснованию отнесения пункта хранения накопленных РАО к пункту размещения и пункту консервации особых РАО и обеспечению безопасности пунктов хранения особых РАО. Обоснование, а также разработка и реализация технических мер и организационных мероприятий по обеспечению безопасности этих пунктов должны выполняться на основе материалов ООБ с учетом результатов фактического обследования пункта хранения РАО и результатов оценки безопасности ПХРО, включающей прогнозный расчет долговременной безопасности системы размещения РАО [Особые радиоактивные отходы, 2015].

Работа по отнесению отдельных объектов к пунктам хранения РАО к особым отходам проводится для ряда объектов, в том числе хвостохранилища НЗХК, ЧМЗ, ПАО «ППГХО», однако, такая работа должна предварятся их выводом из эксплуатации и разработкой проекта

консервации. Расчеты, проведенные до этого момента, неизбежно будут содержать высокую долю неопределенности, что не позволит разработать реалистичный средне- и долгосрочный сценарии их воздействия на окружающую среду.

Резюме

Закономерности перераспределения урана в гипергенных условиях являются следствием: а) высокого сродства к кислороду; б) существенного различия его поведения в разных степенях окисления; в) образования уранил-карбонатных комплексов, в форме которых он способен перемещаться на значительные расстояния [Перельман, 1968, 1989; Титаева, 1991; Иванов, 1997]. Для актинидов является значимой коллоидная форма переноса, в которой они могут переноситься в условиях грунтовых и поверхностных вод [Новиков и др., 2009, 2010; Романчук и др., 2016; Гусев и др., 2018; Safonov et al., 2021]. Уран относительно легко меняет степень окисления, поэтому формирование урановых аномалий отмечается на восстановительных, глеевых, микробных геохимических барьерах, также являются значимыми сорбционный, фосфатный геохимический барьеры, зачастую они являются комплексными [Иванов 1997]. При продолжительном времени существования барьеров на них могут накапливаться промышленные месторождения 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 увеличивается до 15 г/т [Богуславский, Ковалев, 2003]. Концентрации в поверхностных водотоках изменяются от 0,n до n*10 мкг/л, в отдельных случаях достигая n*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*год [Богуславский, Ковалев, 2003]. В условиях приповерхностного разрушения месторождений и рудопроявлений формируются вторичные гидрохимические и гидрогеохимические аномалии [Якжин, 1961; Евсеева, Перельман, 1962; Поиски урановых месторождений..., 1971]. 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 техногенные урановые аномалии связаны с добычей и переработкой урановой руды [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-Hashimi et al., 1996а,6; Antunes et al., 2014; Paradis et al., 2019].

Обращение с хвостохранилищами урановых рудников, также, как и участками загрязнения основывается на их локализации, перекрытии инертными материалами (для предотвращения ветрового разноса, а также снижения мощности гамма-обручения на поверхности, выводе из зоны активного водообмена, химической и микробиологической переработки хвостов и участков их размещения с целью формирования условий препятствующих миграции [Ковалев и др., 1996a; Langer, 1998; Кочкин, 2005; Лаверов и др., 2008, 2009; Déjeant et al., 2016].

ГЛАВА 2. Методика исследования

Ниже определена совокупность подходов, методов, методик, средств и процедур организации исследований, используемых при выполнении настоящей работы. Отличительной особенностью данных исследований является фактическое определение содержания химических элементов на всех этапах сформировавшихся техно-природных систем, начиная непосредственно от проб РАО и вмещающих грунтов, в которых размещаются хранилища РАО, контактирующих с ними грунтовых и поверхностных вод, материала вмещающих водоносных горизонтов, завершая почвами и донными отложениями участков выхода загрязненных водоносных горизонтов. На каждом из участков были пробурены скважины непосредственно через хранилища РАО и скважины по потоку грунтовых вод от объекта размещения РАО до прекращения фиксации влияния источника загрязнения или до выклинивания горизонтов грунтовых вод. Это позволяет говорить о комплексном рассмотрении всех этапов функционирования изученных техно-природных систем.

Второй методической особенностью данной работы является продолжительность существования изучаемых систем вода-порода и длительность их изучения. Создание предприятий происходило на заре формирования ядерного щита в 50-60 х годах прошлого века, поэтому существующие шламохранилища функционируют более полувека, и можно с уверенностью утверждать квазистационарный режим их функционирования. Безусловно, 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 Западной и Восточной Сибири. Автор целенаправленно акцентировал внимание на уране и его дочерних элементах, лишь вскользь затрагивая техногенные радионуклиды. Такой подход позволяет проводить долгосрочные оценки миграции из хранилищ, основываясь на интегральных оценках выноса за геологическое время.

Еще одним методическим подходом является рассмотрение урана в совокупности с его дочерними элементами. Уран и торий – естественные радиоактивные элементы, которые образуют цепочки продуктов распада изотопов урана, актиноурана и тория. В условиях открытых систем, какой является зона гепергенеза, вековые равновесия между родительскими и дочерними радионуклидами нарушаются вследствие различия химических свойств отдельных членов

цепочек. В почвенно-элювиальных профилях зон окисления уран содержится в концентрации ниже равновесной с радием, напротив в морских водах концентрация радия намного меньше равновесной с ураном. Таким образом уран выносится из зоны гипергенеза и накапливается в океане, быстрее чем радий. Поэтому при установлении миграции естественных радиоактивных элементов (ЕРАЭ) в природных и техногенных системах показательны не только абсолютные содержания элементов, но и соотношения между ними.

Изучение каждого из объектов проходило на протяжении многих лет, в несколько этапов, в рамках не только научных, но и хоздоговорных, инженерно-экологических, мониторинговых исследований. Кроме авторских данных в работе широко использованы данные заводских лабораторий, а также результаты хоздоговорных работ, выполненных по заказу этих предприятий сторонними организациями, как ΦΓΥΓΠ Сибирский такими филиал ΦΓΥΓΠ УранГЕО; ФГБУ «Гидроспецгеология»; «Березовгеология» Центр геологоэкологических исследований Иркутского Государственного технического университета и других организаций. Сходимость и воспроизводимость многолетних выборок химических анализов разных лабораторий, имеющих необходимые сертификаты аккредитации, позволяют оценивать надежность приведённых данных как весьма высокую.

6 Опробование и пробоподготовка

Опробование грунтов, почв, донных отложений с поверхности проводилось при помощи лопаты на глубину первых десятков сантиметров. При отборе пойменных отложений использовались ручные и механические пробоотборники. При привлечении буровых установок отбор проб производился со шнека, либо из желонки (в случае ударно-канатного бурения). Пробы отбирались в полиэтиленовые мешки в объёме 1-2 кг. Жидкие пробы отбирались в пластиковые бутылки емкостью 1,5 литра. При проведении отбора воды во время бурения скважин использовались желонки. Опробование из существующих мониторинговых скважин проводилось при помощи специальных пробоотборников или погружных электронасосов. В соответствии с существующими методиками предварительно осуществлялась прокачка скважин в объёме трех столбов жидкости.

В отобранных водных пробах непосредственно in situ измерялись неустойчивые параметры: температура, pH, Eh, содержание кислорода – потенциометрическим методом. Анионный состав проб определялся в течение 24 часов в стационарных условиях потенциометрическим, колориметрическим, нефелометрическим и объемным методами. Отбор проводился в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 в полиэтиленовые канистры и стеклянные бутыли с частичной консервацией в зависимости от цели исследования. Для определения катионов часть пробы консервировалась ОСЧ концентрированной азотной кислотой 1:100.

Для анализа 16S рРНК при проведении опробования для микробиологических задач использовалась стерильная посуда, пробы консервировались этиловым спиртом в соотношении 1:3. Для выделения чистых и накопительных культур и лабораторных модельных экспериментов бутыли были наполнены пластовой водой «под горлышко» и герметично закрыты без газовой фазы. Перед доставкой в лабораторию пробы хранили при температуре 5-7 °С.

Каскадную фильтрацию проводили в полевых условиях в анаэробном боксе в азотной атмосфере сразу после отбора пробы. Для фильтрации использовали 5 мл шприцы с насадками, содержащими мембраны производства ОАО «Владипор» с размером пор 4,5-2,4, 1,2, 0,45 и 0,05 мкм. После каждой стадии фильтрации отбиралась проба для ICP-MS, которая консервировалась азотной кислотой.

Пробоподготовка твердых проб заключалась в сушке до воздушно-сухого состояния, просеивании через сито 0.25 мм, измельчении до размера 200 меш и последующего отбора навесок для анализов. Пробы с высоким содержанием органических примесей для определения валового состава в отдельных случаях озолялись при температуре 550 °C в течение 2 часов. Для получения тонкой (пелитовой) фракции размером менее 0,005 мм из слоя песка использовался гидравлический метод [Методы изучения осадочных пород, 1957].

7 Методики аналитических исследований

Отобранные пробы подвергались комплексным лабораторно-аналитическим исследованиям в аттестованных лабораториях Новосибирска, Томска, Москвы, а также заводских лабораториях ЭХЗ, НЗХК.

Водные пробы анализировались следующими методами

Значение Eh и pH растворов в ходе экспериментов измеряли потенциометрическим методом на портативных приборах фирмы «Наппа», «Мультитест» или их аналогами. Ошибка измерений в большинстве случаев не превышает 5 %. К значению потенциала, измеренного при помощи платинового электрода, прибавляли 202 мВ для перехода к потенциалам относительно водородного электрода. Концентрации NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺ измеряли потенциометрическим методом на портативном приборе фирмы «Эконикс Эксперт» с применением ион-селективных электродов. Ошибка измерений составила 10 %. Значения удельной электропроводности измеряли кондуктометрическим методом на приборе фирмы «Оконикс Эксперт» с применением ион-селективных оставила 1 % [Руководящий документ, 2005]. Концентрации анионов Cl⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ определяли титриметрическим методом. Ошибка измерений – 15 % [Методика выполнения измерений..., 1996а; 1996б]. Концентрацию SO₄²⁻ измеряли турбидиметрическим методом с применением фотоколориметра ПЭ-5300 ВИ фирмы «ЭкоХим», ошибка измерений составляет 10 % [Методика измерений..., 1995]. Оценку концентрации макро-ионов проводили также

методом капиллярного электрофореза на приборе КАПЕЛЬ-105М в ИПА СО РАН, аналитик Смоленцев Н.Б.; ИНГиГ аналитик Саева О.П. Погрешность определения в зависимости от концентрации и минерализации укладывается в интервал 5-10 % [Mayrhofer et al., 1999]. Перманганатную окисляемость определяли по "ГОСТ 55684-2013 Вода питьевая. Метод определения перманганатной окисляемости".

Анализ элементного состава жидких проб осуществлялся в аналитическом центре ИГМ СО РАН, ИНХ СО РАН, Аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Научно-образовательного центра «Вода» Института природных ресурсов Томского политехнического университета, методами масс-спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой (ICP MS) высокого разрешения на приборе фирмы FINNIGAN MAT (Germany) с магнитным сектором и двойной фокусировкой. Ошибка измерений составляет 1-5 % [Руководство пользователя, 2000]. Аналитики Николаева И.В., Нечепуренко С.Ф., Шуваева О.В. и др.

Твердые пробы анализировались следующими методами

Элементный состав твердых проб анализировался методом рентгено-флюоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения с регистрацией на Si(Li) – детекторе на станции элементного анализа ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН. Ошибка определения для отдельных элементов находится в пределах 5-15 % [Барышев и др., 1986], аналитик Колмогоров Ю.П.

Концентрация естественных радионуклидов определялась методом сцинтилляционной гамма-спектрометрии (СГС) в ИГМ СО РАН. Определялась концентрация радия (по продуктам распада ²²²Rn), ²³²Th, ⁴⁰K по интенсивности гамма-излучения с использованием низкофоновых сцинтилляционных детекторов NaI(Tl) колодезного типа. Масса навески пробы составляла 200-300 г, предел обнаружения метода – 0,4 г/т, относительная погрешность не превышает 10 %.

Метод лазерно-люминесцентного определения содержания урана основан на способности урана к люминесценции в растворе при возбуждении фотонами. Содержание урана определялось на лазерном анализаторе «Ангара» в ПГО «Березовгеология» (зав. лабораторией Н.А. Чариков). Предел обнаружения и 0,3 г/т.

Количественный анализ урана в ряде проб проводился методом запаздывающих нейтронов на Томском исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т в лаборатории ядерногеохимических методов исследования кафедры полезных ископаемых и геохимии редких элементов Томского политехнического университета (зав. лабораторией к.т.н. Вертман Е.Г). Предел обнаружения 0,3 г/т.

Силикатный анализ выполнялся на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL-9900 XP (Thermo Fisher Scientific ARL Products, Швейцария), оснащенном рентгеновской трубкой с родиевым анодом и тонким (0,075 мм) бериллиевым окном, по программе полуколичественного

анализа QuantAS, включенной в комплект поставки прибора и позволяющей определять до 70 элементов (от F до U). Излучатели готовили путем прессования 1 г пробы с использованием пресса HERZOG HTP 40 (HERZOG Maschinenfabrik GmbH, Германия). Прессование выполняли на подложку из порошка полистирола без добавления к пробе связующих компонентов по следующей программе: усилие пресса поднималось в течение 15 сек от 0 до 195 кН и после удерживания в течение 30 сек снижалось в течение 20 сек до 95 кH, затем в течение 10 сек - до 0 кН. Образцы пород перед прессованием высушивали в сушильном шкафу при температуре 105 °C в течение 1 часа. Для определения потерь при прокаливании пробы выдерживали в течение 1,5 часов при температуре 960 °C в муфельной печи [Карманов, Карманова, 2011], аналитик Карманова Н.Г.

Определение изотопов урана методом альфа-спектрометрии проводилось в лаборатории охраны окружающей среды экологической службы ЭХЗ. По методике выполнения измерений удельной активности изотопов урана (234, 238) в почвах, грунтах, горных породах и строительных материалах на их основе альфа-спектрометрическим методом с радиохимическим выделением (МВИ № 433-ЯФ). А также в ЦЗЛ АО «НЗХК» (40181.3Г182/01.00294-2010).

Удельная активность дочерних элементов урана (Bi-214, Pb-214) проведено в ЦЗЛ АО «H3XК» методом гамма-спектрометрии с использованием полупроводникового гаммаспектрометра CANBERRA (ПО Genie-2000). Диапазон измерений активности в счетном образце от 0,5 до 1*10⁸ Бк/кг. Свидетельство об аттестации № 503/210-(01.00250-2008)-2014.

Суммарная альфа- и бета- активность в ряде проб определялась в ЦЗЛ АО «НЗХК» спектрометрическими методами. Методика выполнения контроля удельной альфа и бетаактивности почвы, грунта, твердых материалов и производственных отходов. Свидетельство ФГУП ВНИИФТРИ №46090.14Е 84. Диапазон измерения для альфа- активности 10-10⁵ Бк/кг, для бета- активности 100-10⁵ Бк/кг.

Определение ртути в грунтах проводилось атомно-абсорбционным методом «холодного пара» на приборе MAS Model 50D фирмы BACHARACH (Англия). Определяется общая ртуть, для чего сначала производится окисление всех форм ртути смесью серной и азотной кислот (1:1) в 5 % растворе перманганата калия, затем восстановление 10 % хлоридом олова II в соляной кислоте. Предел обнаружения: 0,05 мкг/л в водном растворе и 0,01 (мг/кг) в грунтах, аналитик Андросова H.B.

ИК-спектры регистрировали в диапазоне от 370 до 4000 см⁻¹ на Фурье-спектрометре VERTEX 70 FT IR в режиме поглощения со спектральным разрешением 2 см⁻¹. ИК-спектры исходных образцов обнаружили органические соединения. На частоте волны от 370 до 1900 см⁻¹ спектральная полоса обусловлена колебаниями связей С-С, С=С, С=О, деформационными

колебаниями связей OH, CH и NH. На частоте волны от 2500 до 3800 см⁻¹ отражаются колебания растяжения связей OH, CH и NH.

Минеральный состав образцов определялся методом рентгеновской порошковой дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuKa) в ИГМ СО РАН. Для дифференциации мелкозернистых слоистых алюмосиликатов ряд образцов перед определением напитывался этиленгликолем, аналитик Пальчик Н.А. Количественный минеральный анализ дифракции проводился методом рентгеновской с использованием рентгеновского дифрактометра Ultima-IV (Rigaku) ИГЕМ, исследователь Закусин C.B. Также рентгенодифракционный анализ проводился при помощи дифрактометра ULTIMA-IV (Rigaku) (ГФ МГУ, аналитик Чернов М.С.). Для анализа использовались неориентированные образцы валовых проб и глинистых фракций (< 2 мкм), которые отбиралась из суспензии без использования химических диспергаторов по методу Стокса. Для съемки использовались воздушно-сухие препараты и после насыщения в парах этиленгликоля в эксикаторе в течение суток при комнатной температуре.

Минеральный состав и структурное строение грунтов проводилось также методами электронной сканирующей микроскопии на аппаратуре: 1) MIRA 3 LMU (Tescan Ltd) ИГМ СО РАН, с системой микроанализа INCA Energy 450+ XMax 80 (Oxford Instruments Ltd), аналитик Хлестов М.В. и 2) LEO 1450VP (Carl Zeiss) МГУ, аналитик Чернов М.С. Подготовленные к исследованию препараты обрабатывались напылением золотом (для определения морфометрических параметров частиц) либо углеродом (для определения элементного состава).

Фазовый состав образцов торфа фиксировался рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-3, излучение CuKl, графический монохроматор. ЭПР-исследования выполнены на радиоспекрометре «Kadiopan», fмод.=100 кГц, T=293 °C. Съемка ИК-спектров проводилась на двухлучевом спектрометре Specord 75 IR в области 400-4000 см⁻¹ с таблеткой чистого КВг в канале сравнения. Запись велась в режиме пропускания. Оценка термических показателей торфов проводилась на дериватографе системы «Paulik-J» с нагреванием образцов до 600 °C. Экспериментальные условия следующие: скорость нагрева 5 град./мин., навеска образца 300 мг, анализ проводился в воздушной среде.

Микробиологическая характеристика проб

Микробные сообщества анализировались методами классической микробиологии – посевом на элективные питательные среды при десятикратном разведении с дальнейшей оценкой численности по таблице наиболее вероятного числа и современным методом молекулярной биологии – высокопроизводительным секвенированием (пиросеквенированием) участка гена 16S р РНК бактериального сообщества.

8 Экспериментальные работы

Изучение иммобилизационных характеристик вмещающих грунтов

Целью данного типа экспериментов является установление иммобилизационных свойств естественных грунтов в районе воздействия шламохранилищ. В работе, в большинстве случаев не ставилась задача выделить отдельные процессы, приводящие к очистке вод. Детальное рассмотрение и ранжирование различных химических и физико-химических факторов, приводящих к удалению урана из раствора, является отдельной задачей имеющий скорее химическую, нежели геохимическую специфику. Подобные работы выполнялись многими исследователями, для разных условий, от лабораторного моделирования с монокомпонентными составами растворов, по природным водам из разных природных и техногенных систем [Wersin et al., 1994; Krepelová et al., 1994; Tinnacher et al., 2013; Campbell et al., 2015]. В рамках поставленных задач было важнее оценить суммарный иммобилизационный потенциал вмещающих грунтов для предотвращения неконтролируемой миграции. Поэтому, под иммобилизацией в данном случае понимается совокупность процессов: физическая и химическая сорбция, катионный обмен, соосаждение, в результате которых загрязняющие элементы при контакте вод с грунтами переходят в твердую фазу. В отдельных случаях проводилось определение функциональных групп и строились изотермы сорбции.

Для изучения сорбции и десорбции почв и грунтов проводились два типа экспериментов: динамические и статические. Различие этих двух режимов поглощения урана из растворов заключается в скорости подачи жидкой фазы к твердофазной поверхности природного сорбента. При перемешивании на мешалках происходит быстрое обновление свежих порций раствора, обеспечивая полноту контакта всех компонентов раствора. Поэтому насыщение сорбента происходит значительно быстрее [Разворотнева и др., 2007].

Динамические эксперименты позволяют имитировать естественный режим протекания подземных вод через грунты и оценить емкость поглощения в условиях нарастающего соотношения вода-порода. Через колонку с исследуемым грунтом пропускали подготовленные растворы. При постановке экспериментов стремились максимально приблизится к скорости водообмена в моделируемых природных системах вода-порода поэтому в большинстве случаев через колонку протекало 10-20 мл/сутки. По ходу эксперимента на выходе из колонок отбирали раствор для измерения химического состава и других показателей. Для различных типов грунта форма и высота колонки изменялась от 10 до 55 см.

Продолжительность отдельных экспериментов достигала 45 суток. Как правило, завершение эксперимента происходило после выхода контролируемых параметров на стабильный уровень «плато». В отдельных случаях эксперимент продолжался до тех пор, пока

значение концентраций изучаемых элементов не достигало существующих ПДК или раствор после фильтрации не достигал значения растворов до фильтрации. После завершения экспериментов твердое вещество извлекалось из колонки и анализировалось на содержание элементов и минеральных фаз.

Статические эксперименты позволяют достигать полного насыщения грунтов загрязненными водами (имитируют застойный режим). Для построения сорбционной кривой были приготовлены растворы UO₂(NO₃)₂ на основе дистиллята с различными концентрациями урана от п мкг/л до 1 г/л. В плоскодонные колбы помещали навески грунта, добавляли раствор, ставили на перемешивание на магнитных мешалках на 2-24 ч. Соотношение жидкой и твердой фаз варьировалось в различных экспериментах в довольно широких пределах, от 100:0,5 до 100:3. Разделение фаз (после сорбции) проводилось на центрифуге при 15 тыс. об/мин. После перемешивания отбирали аликвоты растворов по 1.5 мл и анализировали на элементный состав. В ряде случаев дополнительно отфильтровывался, высушивался и анализировался осадок.

Изучение форм нахождения урана в грунтах

Для исследования распределения форм урана использовались как отобранные в ходе опробования грунты, насыщенные в результате воздействия хвостохранилищ, так и грунты пасыщенные в лабораторных условиях. При лабораторном насыщении навеска грунта заливалась раствором UO₂(NO₃)₂ с концентрацией урана 100 – 1000 мг/л и ставили на перемешивание на магнитных мешалках на 24 ч. Отношение осадка к раствору составляло 1/100. После перемешивания вновь отбирали аликвоты растворов по 1.5 мл, центрифугировали и анализировали методом ИСП-МС. Осадок отфильтровывали, высушивали и анализировали методом РФА-СИ. Затем в твердых образцах определялись формы нахождения урана методом ступенчатого выщелачивания.

Ступенчатое выщелачивание. Для определения форм нахождения элементов в грунтах была использована методика ступенчатого выщелачивания. В настоящее время нет общепринятой схемы ступенчатого выщелачивания для урана и трансурановых элементов. Различными авторами выделяются водорастворимая, обменная, карбонатная формы, форма оксидов Fe и Mn, органическая, разрушаемая силикатная и остаточная формы. Для трансурановых элементов наиболее распространена схема, предложенная Клемтом [Klemt et al., 2002], которая является видоизмененным вариантом схемы Тессье [Tessier et al., 1979]. Кроме неё отдельными исследователями используется схема, предложенная Кузнецовым и Шимко [Кузнецов, Шимко, 1990] для осколочных элементов. В ИФХЭ РАН разработана методика для разделения естественных и искусственных радионуклидов. В ней выделяются водорастворимая (H₂O; 25 °C; 0,25 ч); обменная (1 моль/л CH₃COONH₄; 25 °C; 1ч); подвижная (1 моль/л HCl; 25 °C; 1ч) и труднорастворимые (7,5 моль/л HNO₃;

85 °C; 0,5 ч (две последовательные обработки) формы [Грицай и др., 2011]. Как видно, по отдельным фракциям она схожа с методикой Клемта, однако не позволяет оценивать форм нахождения элементов.

В работе использовалась модернизированная схема Клемта [Бондарева, Болсуновский, 2002; Бондарева и др., 2005]. Данная схема была разработана авторами для анализа распределения трансурановых элементов в донных отложениях, поэтому её использование для урана в болотных отложениях, на наш взгляд, вполне корректно. В дополнение к предложенной схеме мы добавили водорастворимую форму, извлекаемую дистиллятом, и отказались от разделения силикатов на аморфные и структурные, так как доля урана в объединенных силикатных фракциях в наших образцах, как правило, незначительная. Выщелачивание проводилось на магнитных мешалках, отношение твердое/жидкое в экспериментах составляло 1/50. Реагенты и условие проведения выщелачивания для отдельных стадий показаны в Таблице 6.

Разделение форм присутствующего урана на три вида связано с рассмотрением нескольких сценариев возможного развития событий: 1) взаимодействие хранилища с водами, характерными для данной климатической зоны – выделение обменных форм урана; 2) появление более кислых вод, при которых возможно выщелачивание карбонатов – выделение обменных и карбонатных форм. Карбонатная форма составляет ближайший резерв, вводимый в действие при изменении физико-химических условий в почве [Кузнецов, Шимко, 1990]. Остальные формы, связанные с оксидами и гидрооксидами Fe и Mn и органикой, и находящиеся в структуре акцессорных силикатов, относятся к устойчивым формам, неподвижным в условиях зоны гипергенеза.

№	Фракция	Реагент	Условия выщелачивания
Ι	Водорастворимая	Дистиллят	24 часа, комнатная температура
II	Обменная	CH ₃ COONH ₄ (1 М/л), pH 7	24 часа, комнатная температура
III	Карбонатная	CH ₃ COONH ₄ (1 М/л) + HNO ₃	10 часов, комнатная
		(1 М/л), pH 5	температура
IV	Оксиды и	NH ₂ OH-HCl (0.2 М/л) + CH ₃ COOH	3 часа, комнатная температура
	гидрооксиды Fe, Mn	(25%)	
V	Органика	H ₂ O ₂ (35%) + HNO ₃ (1 М/л)	3 часа, температура 85 °С
VI	Силикаты	Нерастворимый остаток	

Таблица 6. – Схема ступенчатого выщелачивания

В соответствие с нормативными документами, для оценки подвижности РАО используется методика оценки подвижности по проценту перехода радионуклида в водную вытяжку. Вытяжка готовиться так же, как и для проведения биотестирования, когда проба заливается дистиллятом в соотношении 1:4. Смесь встряхивают в течение 1 часа, затем осадок отделяют центрифугированием в течение 15 мин при 3000 об/мин [Руководство по определению..., 2002]. Данный подход представляется весьма формальным, поэтому за неимением лучшего, схема Клемта использовалась и при изучении распределений фракций непосредственно в РАО. При этом недостатком предложенной схемы является отсутствие фракции, в которой селективно растворяются фториды. В данной схеме их разложение происходит одновременно с карбонатами.

Определение коэффициента межфазового перераспределения урана

Для проведения моделирования процессов межфазового перераспределения урана при контакте загрязненных подземных вод с грунтами и движения фронта распространения загрязнения были определены коэффициенты объемного (K_d) распределения, по формуле [Андерсон и др., 2007]:

$$Kd = \frac{\underline{An}}{\underline{Ap}} \quad \underline{W}$$

Где Kd – коэффициент объемного распределения, см³/г;

Ап – содержание радионуклида в породе на данный момент времени, мкг/кг;

Ар – содержание радионуклида в растворе на данный момент времени, мкг/л;

V – объем раствора, см³ (200 мл);

m – масса сорбента, г (1 г.).

Лабораторное моделирование биологических процессов в пробах пластовых вод проводили путем стимулирования микробной жизнедеятельности добавлением органики (глюкоза, молочная сыворотка). Эксперимент проводили при комнатной температуре в герметично закрытых 100 мл стеклянных флаконах с пенициллиновой крышкой, объемом жидкой фазы 50 мл; при нормальном атмосферном давлении газовой среды над жидкостью. Отбор проб для анализа проводили каждые 5-7 дней.

Подготовка проб ДНК и анализ генов 16S рРНК

Пробы для анализа тотальной микробной ДНК получены после фильтрации 1,5 литров на нитратцеллюлозных фильтрах фирмы Millipore (type GS 0,22 µм) с использованием прибора для вакуумного фильтрования ПВФ-35 (ГОСТ 18963-73), состоящего из фильтровальной ячейки с воронками, коллектора, вакуумного насоса и эжектора. Осадки на фильтрах фиксировали 96 % этанолом и хранили при -20 до выделения ДНК. Выделение ДНК из накопительных культур
осуществлялось с использованием набора реактивов ZymoBIOMICS™ DNA Miniprep Kit (Zymo Research, США) согласно инструкции производителя.

Выделение ДНК из фильтра осуществлялось с помощью набора реактивов Meta-G-Nome™ DNA Isolation Kit (Epicentre, США) согласно инструкции производителя. При подготовке библиотек для амлификации были выбраны вариабильные участки гена региона V3-V4 16S pPHK:

Для амплификации региона V3-V4 использовались вырожденные праймеры For341 (5'-CCTACGGGNBGCASCAG-3') Rev806 (5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3'). Для И региона For515 (5'амплификации V4 использовались вырожденные праймеры GTGBCAGCMGCCGCGGTAA-3') и **Rev806** (5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3'). Амплификацию проводили путем ПЦР в реальном времени на приборе CFX96 Touch (Bio-Rad, США) с использованием реакционной смеси qPCRmix-HS SYBR (Евроген, Россия). Денатурацию, отжиг праймеров и элонгацию цепи для региона V3-V4 проводили при температурах 96, 54 и 72 °C соответственно, для региона V4 при температурах 96, 58 и 72 °C соответственно. Очистка целевого продукта из реакционной смеси осуществлялась с помощью магнитных частиц Agencourt AMPure XP (Beckman Coulter, США). Далее осуществлялось высокопроизводительное секвенирование с помощью системы MiSeq (Illumina, CША) с использованием набора pearentroв MiSeq Reagent Kit v2 (500 cycle) (Illumina, США).

<u>Оценку образования биопленок на породах</u> проводили при культивировании 1 гр породы в 10 мл пластовой жидкости с добавлением смеси глюкозы и ацетата натрия по 1 г/л. На 20 и 40 сутки были отобраны образцы для анализа дыхательной активности прикрепленной микробной биопленки методом МТТ [Plakunov et al., 2016], и визуализации с использованием лазерного конфокального микроскопа.

<u>Для проведения конфокальной микроскопии</u> к образцам пород с биопленками были добавлены флуоресцентные красители: лектин из проростков пшеницы WGA, конъюгированный с флуоресцентным красителем AlexaFluor 488 (W11261 ThermoFisher), который связывается с моносахаридами стенок бактерий и ЭПС. В качестве красителя для окрашивания клеток был использован SYTO 11, связывающийся с нуклеиновыми кислотами. Образцы анализировали с помощью конфокального микроскопа Leica SP5 (Leica, Германия). Изображение получали с использованием аргонового лазера с длиной волны 488 нм (для детекции флуоресценции WGA) и длиной волны 594 (для детекции SYTO 11), а также методом контраста Номарского для детекции неокрашенных частиц (песка). Полученные изображения анализировали с помощью программного пакета Imaris 7.0.0. (Bitplane, Швейцария) для расчета площади полисахарида и нуклеиновых кислот на образце породы. <u>In vitro моделирование биологических процессов</u> проводили в 100 мл флаконах, содержащих 50 мл пластовой жидкости. Газовая фаза на начальном этапе проведения эксперимента была представлена воздухом. В пробы добавляли аликвоты растворов, содержащих различные доноры электронов и источников углерода: 5 % p-p сахара, 5 % p-p ацетат натрия и подсырная молочная сыворотка (ХПК 60000 мг/мл) в стехиометрической пропорции (производитель ООО «Агропроммилксбыт», дер. Утятинка Новгородская область), необходимой для полного удаления нитрата, в расчете 2.5 мг ХПК вещества на 1 мг азота. В пробы было добавлено по 10 мг/л урана в виде уранил-нитратной соли для определения форм урана в осадке. Пробы культивировали при комнатной температуре, через определённые промежутки времени из них отбирали аликвоты для анализа значений pH, Eh и определения концентрации основных макрокомпонентов. После полного потребления нитратов и сульфатов, и выпадения черного осадка, раствор декантировали, осадок высушивали для проведения анализов.

Опыт по восстановлению урана в пластовой воде фоновой скважины был проведен в анаэробных условиях с добавлением ацетата уранила-натрия при концентрациях UAc, мг/л: 10, 50, 100, 200. Эксперимент был проведен в двух вариантах с добавлением нитрата и без.

9 Методы обработки информации

Термодинамическое моделирование

Термодинамические расчеты в гетерофазной 25-компонентной системе H-O-C-Cl-N-S-Al-Si-Na-Ca-Mg-Mn-Fe-U-Pu--Cs-Co-Ni-Mo-Zr-Cu-Zn-Cd-Ba-Sr проводились при 25 и 5 °C и атмосферном давлении 1 бар, по алгоритму GIBBS с использованием встроенного банка термодинамической информации UNITHERM пакета программ HCh [Шваров, 1999, 2008]. Банк данных был дополнен согласованными значениями свободных энергий образования минералов урана и его комплексов в растворе [Ball, Nordstrom, 1991; Grenthe et al., 2004; Hummel et al., 2002]. Расчеты равновесий проводились в условиях систем вода-порода-газ, в разной степени открытых по CO_2 и O_2 (вполне подвижные компоненты).

В пакете программ "HCh" 4.4 (HydroChemistry) расчет равновесий основан на минимизации свободной энергии Гиббса системы [Gorman-Lewis et al., 2009]. Входящая в пакет база термодинамических данных UNITHERM является пополняемой в зависимости от решаемых задач, есть подпрограммы для согласования термодинамических величин. В программе реализован эффективный способ подключения внешних модулей расчета коэффициентов активности через библиотеки динамической загрузки (DLL).

Компьютерная программа для геохимического моделирования PHREEQC 2.18 (pH-REdox-EQuilibrium), авторы D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo (Геологическая служба США, USGS) предназначена для оценки форм нахождения элементов в растворах сложного состава (вводятся измеренные значения pH и Eh), насыщенности этих растворов по отношению к различным минералам, газам и твердым растворам, расчета параметров ионного обмена и адсорбции на поверхностях минеральных фаз, одномерного переноса в гидродинамическом потоке (при соответствующем варьировании размера ячеек объема можно моделировать упрощенный двумерный транспорт) и кинетических задач [Parkhurst et al., 2015]. PHREEQC базируется на методе решения системы уравнений закона действующих масс и материального баланса (алгоритм на константах). Коррекция ионной силы осуществляется как по уравнению Дебая-Хюккеля, так и по параметрам Питцера.

Для имитации микробного восстановления использовался виртуальный компонент -CH₂O, задавая разное количество которого, можно снижать окислительно-восстановительный потенциал в закрытой системе (пластовых водах или запаянном экспериментальном сосуде). Теоретически можно ожидать следующие реакции:

 $2,5(-CH_{2}O) + 2NO_{3}^{-} + 2H^{+} \rightarrow 2,5CO_{2(ra3)} + N_{2(ra3)} + 3,5H_{2}O$ (1) $0,25(-CH_{2}O) + Fe(OOH)_{(KOIJI).} + 2H^{+} \rightarrow 0,25CO_{2} + 1,75H_{2}O + Fe_{2}^{+}$ (2) $(-CH_{2}O) + 0,5SO_{4}^{2^{-}} + 0,5H^{+} \rightarrow 0,5HS^{-} + CO_{2} + H_{2}O$ (3) $0,5(-CH_{2}O) + (UO_{2})^{2^{+}} \rightarrow UO_{2(rB)} + 0,5CO_{2} + 2H^{+}$ (4) $Fe_{2} + 2HS^{-} + 0,5O_{2} \rightarrow FeS_{2} + H_{2}O$ (5)

Роль реакции (1) преобразовать нитрат (важный компонент бактериального питания) в биологически инертный молекулярный азот. В эксперименте мы фиксировали только промежуточную реакцию (6). Ожидается, что реакция (1) будет продолжаться на основе резкого уменьшения концентраций NO₃⁻ до 10 мг/л на 13 день эксперимента.

 $0.5(-CH_2O) + NO_3^{-} \rightarrow 0.5CO_{2(ra3)} + NO_2^{-} + 0.5H_2O$ (6)

Процессы (1, 6) полностью связаны с активностью денитрифицирующих бактерий, которые имеют способность сокращать количество нитрата до оксидов азота и азота газообразного. Молярная величина -CH₂O была выбрана не в соответствии со стехиометрией реакций (1-6), а для воспроизведения наиболее точного окислительно-восстановительного потенциала, измеренного в эксперименте. Например, мы ввели 0,026 моль -CH₂O на литр раствора, содержащего исходное количество NO₃⁻ и SO₄²⁻ для достижения Eh +190 мВ.

Расчет индексов насыщения (Saturation Index, SI) – это метод определения того, будет вода осаждать минералы или растворять. Идеальное равновесие, это lg SI = 0, приближение к равновесию оценивается точностью ± 0.3 лог.ед. Обычно, расчет состава образующихся фаз проводился согласно каждому шагу эксперимента (взаимодействие исходного раствора с добавленным ураном с породой), либо в каждом «проточном реакторе» при моделировании динамики распространения загрязнения.

ПК PHREEQC 2.18 использовался для моделирования состава образующихся минеральных фаз (расчет индексов насыщения) в условиях, приближенных к пластовым (12 °C и общем давлении 2 бар). В расчетах использовалась база термодинамических данных Llnl.dat, конвертированная из базы данных thermo.com.V8.R6.230, созданной в Ливерморской национальной лаборатории США (Lawrence Livermore National Laboratory) в формате программного пакета Geochemist's Workbench. БД была дополнена следующей реакцией образования отенита (Ca-Autunite) [Gorman-Lewis et al., 2009], поскольку ожидалось его появление.

Ca(UO₂)₂(PO₄)₂:3H₂O → Ca+2 + 2UO₂+2 + 2PO₄⁻³ + 3H₂O,
$$\pi$$
 Jork -48,36 (7)

Также рассчитывались индексы насыщения (SI = логIAP - логKs). При значении SI > 0 прогнозируется образование твердой фазы, при SI < 0 – растворение; SI = $\pm 0,3$ – это равновесие с учетом погрешности расчетов. В системе допускалось присутствие следующих фаз – уранинит (логKs – 4,84); UO_{2(амф)} (логKs 0,11) и других нестехиометрических оксидов и фосфатов. Все константы растворимости вычислялись для реакций подобной стехиометрии.

Геоинформационное моделирование

Для геоинформационного объемного моделирования отложений озер использовались программные пакеты ENVI и ArcGIS. Космические снимки территории были привязаны в программном пакете ENVI с размером пикселя 1 м, что соответствует масштабу 1:10 000.

Объёмное моделирование водоёмов проводилось на основе данных, полученных при полевых обследованиях. Контуры объектов получены при помощи GPS навигаторов и космоснимков, глубина получена при промере водных объектов (преимущественно со льда). На основе промеров глубин в программном пакете ArcGis были построены изолинии глубин озер. Далее по этим изолиниям построены сеточные модели глубин озер с шагом сетки 1 м., а также триангуляционные модели для трехмерного отображения чаш озер. На основе триангуляционных построены и триангуляционных были вычислены мощности накопленных осадков. Построенные сеточные и триангуляционные модели глубин расположения подошв слоев осадков позволили просчитать объемы донных отложений.

Распространение загрязняющих компонентов в горизонтах грунтовых вод выяснялось с помощью интерполяции данных в программе ArcGIS. Интерполяция данных производилась методом обратно-взвешенных расстояний. Оценка объемов загрязненных вод выполнена трехмерным моделированием существующей гидрологической ситуации. Были построены интерполяционные схемы по каждой горизонтальной поверхности: по распределению минерализации и по уровню грунтовых вод методом обратно-взвешенных расстояний отдельно для каждого года. Суть этого метода заключается в определении значения ячейки с

использованием функции обратного расстояния. Инструмент обратно-взвешенных расстояний опирается на обратное значение расстояния, возведенное в математическую степень. Таким образом были получены интерполяционные схемы для данных разных лет.

Для перехода от двумерного моделирования в ArcGIS к трехмерной модели был использован программный пакет Micromine. Создание модели в Micromine позволяет одновременно рассчитывать объем пор, заполненных водами различной степени загрязненности с учетом литологии разного генеза. Для расчета общего объема грунтовых вод и их загрязненной части в ранее обозначенных границах была создана для каждого года так называемая пустая блочная модель (заданное трехмерное пространство). Далее в этих блочных моделях были рассчитаны объемы вод по содержанию общей минерализации с учетом разных коэффициентов пористости двух литологических слоев, в пределах которых распространяется водоносный горизонт.

Контур предполагаемого загрязнения территории сточными поверхностными водами очерчивался с учетом рельефа и направления движения грунтовых вод. Границы для отдельных участков проводились по схемам направления потоков, которая отражает направления движения грунтовых вод.

Геохимические маркеры

Уран и торий – естественные радиоактивные элементы, которые образуют цепочки продуктов распада изотопов урана, актиноурана и тория. Существует гипотеза, что «вымершими родоначальниками» являются для ²³⁸U - ²⁵⁴Es и для ²³⁵U - ²⁴⁷Cm [Титаева, 1991]. В концах цепочек образуются стабильные изотопы Pb - 206, 207 и 208. В замкнутых системах, из которых не происходит выноса материнских и дочерних элементов, количество каждого из изотопов определяется количествами и периодами полураспада материнских элементов, и собственным периодом полураспада. В таких системах между отдельными членами радиоактивной цепочки устанавливаются секулярные (вековые) равновесия: $N_1\lambda_1 = N_2\lambda_2 = N_3\lambda_3 = \dots = N_n\lambda_n$. Где N_1 количество атомов первого элемента, λ_1 его константа распада, N₂, λ_2 количество и константа распада второго и тд. Время установления равновесия определяется по распаду наиболее долгоживущего дочернего изотопа, в нашем случае ²³⁴U (T_{1/2}=2,475*10⁵ лет). Радиоактивное равновесие можно наблюдать в месторождениях, сформировавшихся ранее четвертичного периода, находящихся в зоне застойных вод [Рубинов, Шевцова, 2008]. В оценках принимаем, что равновесие между изотопами ²³⁸U и ²³⁴U сохраняется хотя извесно, что грунтовые воды обогащаются изотопом 234 за счет эффекта альфа-отдачи [Титаева, 1991], а в условиях добычи урана отношение 234 U/ 238 U может достигать 1,27-1,87 [Beaumais A. et al., 2022] однако в фоновых обстановках по данным тех же авторов не столь существенно. В отложениях в зоне влияния уранового рудника в Словении отношение $^{234}U/^{238}U$ для подвижной фракции составило 1,07 для неподвижной 0,95 (N=6) [Štrok, Smodiš, 2010].

В условиях открытых систем секулярные равновесия нарушаются вследствие различия химических свойств отдельных членов цепочек. Одной из открытых систем является зона гипергенеза. В морских водах концентрация радия намного меньше равновесной с ураном [Смыслов 1974; Евсеева, 1975]. В почвенно-элювиальных профилях зон окисления установлено, что уран содержится в концентрации ниже равновесной с радием [Евсеева, 1975; Поиски урановых месторождений..., 1971; Смыслов 1974; Титаева 1991; Ковалев и др., 1996а]. Таким образом уран выносится из зоны гипергенеза и накапливается в океане, быстрее чем радий.

Поэтому при установлении миграции естественных радиоактивных элементов (ЕРАЭ) в природных и техногенных системах показательны не только абсолютные содержания элементов, но и соотношения между ними. Нами привлекались, с этой целью, два геохимических маркера: 1) разность содержаний между ураном, вычисленным по радию – U(Ra) и ураном, фиксируемым прямыми методами; 2) торий-урановое отношение.

<u>Соотношение между количеством урана, установленным прямыми и косвенными</u> (вычисленным по содержанию радия) методом. Использование данного маркера основывается на следующем положении: так как уран и радий являются материнским и дочерним элементами то в закрытых системах, после установления векового равновесия, их активности равны. По отклонению от равновесия в почвах и подпочвенных субстратах можно оценить относительную скорость выноса этих элементов, а в условиях техногенных систем легко выделить долю урана, обусловленную антропогенным вмешательством.

Известно два ряда распада урана, принадлежащим двум родоначальным изотопам:

 $1) \ ^{\mathbf{238}}\mathbf{U} > ^{234}\text{Th} > ^{234}\text{Pa} \ (99,\ 87\%) > ^{234}\text{U} > ^{230}\text{Th} > ^{\mathbf{226}}\mathbf{Ra} > ^{222}\text{Rn} > ^{218}\text{Po} > ^{214}\text{Bi} > ^{214}\text{Po} > ^{210}\text{Pb} > ^{210}\text{Bi} > ^{210}\text{Po} > ^{206}\text{Pb}$

2) ${}^{235}U > {}^{231}Th > {}^{221}Pa > {}^{227}Ac > {}^{227}Th > {}^{223}Ra > {}^{219}Rn > {}^{215}Po > {}^{211}Pb > {}^{211}Bi - {}^{211}Po > {}^{207}Pb$

Кроме этого, существует ряд распада, в котором среди промежуточных членов семейства есть два изотопа радия:

 ${}^{232}Th > {}^{228}Ra > {}^{228}Th > {}^{224}Ra > {}^{220}Rn > {}^{212}Bi > {}^{212}Po > {}^{208}Pb$

Уран-238 составляет 99,275 % природного урана. Из всех изотопов радия только ²²⁶Ra имеет относительно высокий период полураспада (1600 лет) и, в связи с этим, в условиях зоны гипергенеза (в районах лишенных рудопроявлений тория), он составляет практически 100 % природного радия. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать семейство урана-238.

²³⁸U ($T_{1/2}$ =4,498*10⁹лет) > ²³⁴Th ($T_{1/2}$ =24,1 день) > ²³⁴Pa ($T_{1/2}$ =1,17 мин) > ²³⁴U ($T_{1/2}$ =2,475*10⁵ лет) > ²³⁰Th ($T_{1/2}$ =7,5*10⁴ лет) > ²²⁶Ra ($T_{1/2}$ =1600 лет) > ²²²Rn ($T_{1/2}$ =3,82 дня) >......> ²⁰⁶Pb

Исключив из рассмотрения короткоживущие элементы, получаем:

 $^{238}U~(T_{1/2}\!=\!4,\!498\!*\!10^{9}\text{mer})$ > $^{234}U~(T_{1/2}\!=\!2,\!475\!*\!10^{4}~\text{mer})$ > $^{230}\text{Th}~(T_{1/2}\!=\!7,\!5\!*\!10^{4}~\text{mer})$ > $^{226}\text{Ra}~(T_{1/2}\!=\!1600~\text{mer})$ > \ldots > ^{206}Pb

Радиоизотопы цепочки распада, достигшей векового равновесия, подчиняются соотношению $N_1\lambda_1 = N_2\lambda_2 = N_3\lambda_3 = = N_n\lambda_n$. Секулярное равновесие между членами ряда достигается с погрешностью 3 % через 5 периодов полураспада, 1 % через 7 периодов и 0,1 % через 10 периодов. Наиболее долгоживущий продукт распада данной цепочки ²³⁴U. Соответственно, именно он определяет время установления радиоактивного равновесия (с точностью 1 %), которое приближенно равно 1,5-2 миллиона лет [Баранов, Титаева, 1973].

В рядах миграции элементов в окислительной и восстановительной обстановках, по Перельману [1989], U занимает позицию в окислительной обстановке среди элементов сильной водной миграции (Zn, Mo, Se, Mg, Sr, Ca и др. (K ~ 1-10)), Ra - средней (K, Si, As, TI и др. (K ~ 1-0,1)), Th - слабой и очень слабой (Al, Ti, Zr, Y, Pt. (K ~ 0,1-0,01)). Поэтому определение концентрации урана в горных породах, грунтах и почвах, находящихся в близповерхностных условиях, гамма-спектрометрическим методом в действительности отражает лишь следовые концентрации радия, в то время как уран уже может быть вынесен из этих горизонтов (или в них привнесен) [Ковалев и др., 1996а]. Таким образом, если отношение $U_{(люм)}/U(Ra) < 1$ то имеется вынос урана из этого материала; если $U_{(люм)}/U(Ra)=1$ то вынос отсутствует; если $U_{(люм)}/U(Ra) > 1$ то отложения накапливают уран. На практике использовалось также соотношение (U(Ra)- $U_{пюм}/U(Ra)*100$ % показывающее на сколько процентов концентрация урана отличается от равновесной.

<u>Отношение Th/U.</u> Торий – элемент-гидролизат, отнесенный А.И. Перельманом [1989] к элементам со слабой миграцией. Перевод некоторой его части в поровые растворы почвенно – эллювиальных профилей почти всегда завершается осаждением на месте в форме гидроксидов – Th(OH)4. В водах океана отношение Th/U на два порядка меньше, чем в горных породах и составляет 0,0n [Баранов, Титаева, 1973]. Для почвообразующих лессовидных отложений (которые мы принимаем за естественный фон) отношение Th/U изменяется от 3,4 до 5,4. Сравнивая значения в отдельных пробах с этим диапазоном можно делать выводы о перемещении урана. Использование этого геохимического маркера широко используется в работе геохимиков, начиная с начала поисков урановых месторождений до самого последнего времени для решения проблем типизации условий формирования отложений, а также вопросов миграции вещества [Смыслов, 1974; Ковалев, Герцинский, 1980; Ковалев, 1986; Геология и радиогеохимия..., 1985; Евсеева и др., 1975; Поиски урановых месторождений..., 1971; Перельман, 1972; Баранов, Титаева, 1973; Титаева 1991; Иванов, 1994; Ковалев и др., 1996а; Арбузов и др., 1999; Рихванов 1997, 2009; Арбузов, Рихванов, 2010; Страховенко и др., 2010; Маликова, Страховенко, 2011, Malikova et al., 2020].

ГЛАВА 3. Распределения радиоактивных элементов на участках размещения хранилищ

PAO

10 Технологическая характеристика рассматриваемых комбинатов

Различные звенья ЯТЦ локализованы в пределах различных комбинатов на каждом из которых проводится одна или настолько последовательных операций по обработке ядерного сырья [Справочник по ядерной электротехнологии, 1989]. По технологической специфике рассматриваемые в работе комбинаты попадают в несколько звеньев ядерно топливного цикла 1) НЗХК на первом этапе (1950-1980) – конверсия (выделение UO₂) второй этап (1962 – настоящее время) производство топливных порошков и таблеток, финальное изготовление топливных сборок для разных типов реакторов; ЭХЗ и АЭХК – производство гексафторида урана, обогащение урана, до необходимых уровней содержания изотопа U-235 (Рисунок 7 в главе 1).

На всех перечисленных комбинатах практиковалась схожая система удаления растворов с остаточным содержанием урана. В технологических процессах извлечения и переработки урана в основном используются азотная и серная кислоты. Из кислотных растворов аффинаж урана проводится раствором трибутилфосфата в керосине. Остаточное содержание урана в растворе этих кислот может достигать нескольких г/л. Эти остаточные концентрации (т.н. «хвосты») извлекать в иных случаях технологически проблематично, либо экономически нерентабельно. Азотнокислые и сернокислые, обедненные по урану, растворы (рафинаты), образующиеся после экстракции урана, нейтрализуются гашеной известью («известковое молоко») – Ca(OH)₂, до значений pH раствора равных 8-9. При этом образуется пульпа, содержащая труднорастворимые уранаты или двойные оксиды кальция и урана. Пульпа по трубам передаётся в шламонакопители, в них происходит отстаивание, при этом твердый осадок скапливается на дне отстойников, а осветленная пульпа дренирует через стенки и днища хранилищ в грунтовые воды [Ковалев и др., 1996а].

Данная схема нейтрализации хвостов широко применялась на предприятиях ядерной отрасли во всем мире и в том или ином виде используется до настоящего времени [Справочник по ядерной электротехнологии, 1989; Ковалев и др., 1996а; Štrok, Smodiš 2013; Beaumais A. et al., 2022]. В последнее время система подготовки растворов продолжает совершенствоваться, в частности на ЭХЗ после нейтрализации пульпа попадает на центрифугу, на которой происходит разделение твердой и жидкой фаз. Твердый осадок упаковывается и отправляется в хранилище твердых НАО. Жидкая фаза, практически лишенная урана, сбрасывается в шламохранилища [Меркулов и др., 2019]. Схожие планы по отказу от перекачивания пульпы в шламохранилище планируют внедрить на НЗХК [Отчёт по экологической безопасности..., 2020]. Ниже представлены варианты реализации шламохранилищ, реализованных на разных комбинатах.

11 Хвостохранилище Ангарского электролизно-химического комбината АЭХК

АЭХК Ангарский электролизно-химический комбинат (г. Ангарск, Иркутская область) – это один из четырёх центров по производству обогащенного урана. Он начал свою работу в 1957 году. В его состав до 2014 года входили два взаимосвязанных производства: 1) сублиматное (химическое) – производство фтора, безводного фтористого водорода и перевод урана форму гексафторида (ГФУ) и 2) разделительное – разделение изотопов урана в газовых центрифугах, объединённых в многоступенчатые каскады и обогащение урана изотопом 235. В 1964 году АЭХК был самым крупным в мире газодиффузионным заводом. В 1985-1995 годах осуществлен технологический переход с диффузионного метода обогащения урана на газоцентрифужный. Диффузионная технология потребляет существенно больше воды, и как следствие производит существенно больший объём отходов. Изначально шламохранилища АЭХК не рпссматривались как фильтрующие, поэтому днище карт выполнено из бетона, и усилено битумной гидроизоляцией. Осветленная пульпа после отстаивания по системе спецколлекторов сбрасывалась в Ангару. При переходе на центрифужную технологию обогащения объемы сбрасываемых растворов сократились на порядки и от практики сброса отказались.

В апреле 2014 года (по данным официального сайта комбината) сублиматное производство было остановлено. В настоящее время АЭХК получает исходное урановое сырье природного происхождения в виде тетрафторида (UF₄), в которых содержание U²³⁵ составляет около 0,7 %. В процессе обогащения содержание возрастает до 3-5 %. С 2015 года АЭХК перешел работать в так называемый «режим шахты», занимаясь переработкой обедненного гексафторида урана, накопленного за годы деятельности комбината. Вторичный отвальный гексафторид урана направляется для дальнейшей переработки в ЭХЗ (г. Зеленогорск).

В геологическом строении участка принимают участие юрские образования присаянской свиты (J_{2ps}), перекрытые среднечетвертичными аллювиальными отложениями (Q_2). По данным бурения как в контуре самих сооружений, так и за их пределами, вскрытая мощность юрских образований составляет 1,3-4,5 м. Породы вскрыты с глубины от 4,5 до 10,2 м. Отложения представлены буровато-желтыми песчаниками, выветрелыми и разрушенными до состояния суглинка, супеси и песка пылеватого. В вскрытых элювиальных образованиях сохранились структура материнских пород (от тонко- до толстоплитчатых) и реликты в виде песчаников, алевролитов и редких линз, и прослоев угля. Песчаники от мелко- до среднезернистых с включениями гальки от 5 до 20 %. Песчаники слюдистые сцементированы глинистым материалом. Песчаник выветрелый с прослоями угля, имеет коэффициент пористости от 0,19 до 0,66, коэффициент фильтрации от 2·10⁻² м/сут до 9,1·10⁻³ м/сут. Песчаник состоит из кварца, плагиоклаза, калиевого полевого шпата, каолинита, смектита, слюды, иллит-смектита, вермикулита, следов хлорита, амфибола, апатита. Глинистой составляющей более 20 %, иногда

более 50 %. Выше, под почвенно-растительным слоем и до глубины 4,5-10,2 м залегают аллювиальные пески и супеси среднечетвертичного возраста. Песок буровато-желтый до охристо-желтого мелко- и среднезернистый с прослоями супеси пластичной и суглинка от тугопластичной до текучепластичной консистенции. В подошве слоя отмечаются редкие включения гальки.

Супесь малой степени водонасыщения твердая, коэффициент пористости от 0,43 до 0,75, коэффициент фильтрации изменяется от 1,6·10⁻³ м/сут до 3,5·10⁻⁵ м/сут. В минералогическом отношении супесь состоит из кварца, измененного плагиоклаза, калиевого полевого шпата, каолинита, слюды, следов иллит-смектита. Глинистая составляющая более 20 %. Песок мелкозернистый средней плотности с прослоями пылеватого, коэффициент пористости от 0,54 до 0,73, коэффициент фильтрации изменяется от 0,32 м/сут до 2,41 м/сут. Песок состоит из кварца, плагиоклаза, калиевого полевого шпата, амфибола, малого количества слюды, кальцита, доломита, хлорита, вермикулита, апатита, иллит-смектита, следов каолинита, следов гетита. Глинистой составляющей более 30 %.

Участок исследования находится в пределах Приангарской плоской возвышенности на пологом водоразделе рек Ангара и Китой и IV-V надпойменных террас ангарской системы. В рельефе прослеживается уклон в северо-восточном направлении в сторону р. Ангары. Прилегающие участки сильно обводнены. По направлению стока уже начиная с гипсометрической отметки 450 м (~ 2 км от шламового поля) и до поймы Ангары широко распространены заболоченные участки. Заболочены и близлежащие долины ручьев второго порядка – Малой Еловки и Черного [Богуславский и др., 2012]. Глубина залегания подземных вод определяется естественной поверхностью земли, а на участках вертикальной организации рельефа – искусственной поверхностью (Рисунок 9). Рельеф уровневой поверхности грунтового потока отличается присутствием гидродинамического купола растекания. Уплощенный свод гидродинамической структуры располагается по картам 311/4 и 311/5-6. Средняя величина уклонов на склонах достигает 0,01-0,02 м, что обеспечивает энергичное растекание техногенного Строение купола в гидрогеодинамическом инфильтрационного потока. отношении асимметрично. С юга-юго-востока наблюдается сгущение эквипотенциалей, что связано с затруднением растекания купола [Богуславский и др., 2012].

Максимальная глубина, отмеченная нами в ходе полевых работ, составила 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 прослеживаться по данным мониторинга 2016 года (современными данными автор не располагает).



Рисунок 9. – Направление потоков грунтовых вод на участке шламохранилища АЭХК

Комплекс сооружений 310 предназначен для захоронения ТРО сублиматного производства. Они представляют собой монолитные железобетонные ёмкости объёмом $200 - 2000 \text{ м}^3$ с дополнительной гидроизоляцией. Комплекс сооружений 311 предназначен для накопления и отстоя осадков известковой суспензии. Карты представляют собой наземные открытые бетонированные емкости прямоугольной формы размерами 100x70 м и объемом 17000 м^3 (соор. 311/1-4) и 18000 м^3 (соор. 311/5-6). Как отмечалось до 1985 года технологическая схема предполагала удаление осветленной части пульпы после отстаивания, разбавление и сброс во внешнюю среду, помимо бетонного основания карты. Дно карт и внутренние откосы дамб имеют гидроизоляцию в виде асфальтобетонного экрана толщиной 0,08 м по гравийно-песчаной подсыпке толщиной 0,12 м, перекрытой слоем грунта 0,3-1,0 м.В настоящее время содержимое карт частично испаряется, частично, несмотря на гидроизоляцию, попадает в подземный сток. Карты 311/1-2 выведены из эксплуатации и рекультивированы, 311/3-4 выведены из эксплуатации и частично рекультивированы, а 311/5-6 продолжают использоваться [Богуславский и др., 2012].

Пульпа образуется при нейтрализации кислых сточных вод химзавода известковым молоком и содержит нерастворимую фазу со средней концентрацией 11 г/л, представленную, в основном, сульфатом и фторидом кальция, гидроокисью железа. Концентрация урана в твердой фазе – 240 г/т, общее количество урана в сооружениях 311/3-4 составляет 8,8 т, из них 2,4 т добавляется при дозагрузке сооружений низкоактивными строительными отходами [Бобоедов и

др., 2004а]. Комбинат работал с очищенным ураном с целью его обогащения, в картыотстойники попадают нерастворимые соединения урана без трансурановых и осколочных элементов. Что подтверждается фоновыми значениями гамма-фона на шламовом поле, практически не отличимыми от прилегающих ландшафтов – 10-15 мкР/ч.

Первые две карты заполнены до проектных уровней, выведены из эксплуатации и рекультивированы. Мощность слоя илов в карте №311/1-2 около 2 м. Сооружения 311/3-4 представляют собой котлованы, обвалованные по периметру земляными дамбами высотой до 3,2 м от нулевой отметки рельефа. Высота дамб варьируется в зависимости от проектной отметки верха дамбы – 446,7 м и отметок поверхности рельефа – от 443,7 до 445,1 м. Откосы дамб укреплены одерновкой в клетку посевом трав. Основание «сухого» откоса дамб на высоту 0,7 м покрыто слоем гравия толщиной 0,1м. Гребни дамб и «мокрые» откосы до отм. 444,65 м покрыты слоем щебня толщиной 0,05 м с утрамбовкой. В основании дамб имеются дренажные призмы с обратным фильтром из крупного песка и с гравийном банкетом [Бобоедов и др., 2004а].

Сооружение 311/3 находится в стадии вывода из эксплуатации – подача пульпы была прекращена в 2002 году. Сооружение частично рекультивировано. В настоящее время в связи с изменением в законодательстве (принятие Федерального закона № 190-ФЗ от 11.07.2011) работы по рекультивации карт прекращены. Сооружения 311/4-6 на момент изысканий являлись действующими.

По проекту консервации над картами формируется покрывающий экран, обволакивающий шламохранилища различными слоями-элементами. РАО закрываются и выравниваются слоем из местного грунта, который заполняет пустоты между слоями. Для обеспечения гидроизоляции от поверхностных вод, а также противоэрозионной защиты запроектирован глиняный «замок» толщиной 0,5 метра из глины Трошковского месторождения. Над поверхностью гидроизолирующего слоя запроектирован слой рекультивации толщиной 0,5 метра, необходимый для развития корневой системы трав.

Геохимические и гидрохимические аномалии, выявленные на территории района шламонакопителей

Для определения путей миграции радионуклидов и определения контуров сформированных геохимических аномалий на участке шламового поля и прилегающих к нему ландшафтах были проведены полевые работы, включающие отбор проб почв, грунтов и грунтовых вод. В ходе буровых работ было пройдено 6 скважин глубиной от 6 до 12,5 метров. Расположение скважин и линии геологических разрезов показаны на Рисунке 10. На Рисунках 11 и 12 показаны геологические разрезы, построенные по линиям I – I и II – II. Разрез I – I ориентирован по главному направлению стока грунтовых вод, пересекающих проекцию контура сооружения 310. Он построен таким образом, чтобы можно было зафиксировать изменение

состава вод и вмещающих грунтов от скважины С-3 через ёмкости обследуемого сооружения до С-2. Скважина С-3 гипсометрически расположена выше по разрезу сооружения 310 и, в силу этого, воздействие сооружений 310 и 311 на неё исключено. Скважина С-1 расположена на границе сооружения 310 по направлению стока. И, наконец, скважина С-2 установлена на максимально доступном для исполнителей удалении от сооружения по направлению стока.





Разрез II – II проходит через законсервированную карту 311/3. Он построен для определения и характеристики геохимических барьеров, возникающих в ландшафтах в условиях интенсивного поступления сбросных вод станции нейтрализации сублиматного производства с повышенным содержанием урана. Скважины С-4 и С-5 были заложены непосредственно в картах сооружения 311, для того чтобы с одной стороны определить состояние отложений карты после консервации и продолжительной выдержки, с другой – определить состояние грунтов после многолетнего контакта с высокоминерализованными растворами, поступающими из карт сооружения 311.



Рисунок 11. – Геологический разрез по линии I – I (ТРО). Условные обозначения: 1 – Скважины и их номера; 2 – Уровень грунтовых вод (2011); 3 – Линзы супеси аQ_{IV}; 4 – Песок от мелко- до крупнозернистого аQ_{IV}; 5 – Песчаник выветрелый с прослоями угля eJ;
6 – ТРО; 7 – Насыпной грунт tQ_{IV}; 8 – Физические барьеры сооружений ТРО [Богуславский и

др, 2011].

Фоновые содержания элементов в обследованных ландшафтах

Фоновое распределение элементов можно оценить по данным, полученным при изучении образцов из скважины выше по потоку от участка исследования (Рисунок 10 СЗ). Разрез сверху вниз представлен: маломощным почвенно-растительным слоем (мощность 0,3 м), слоем песка (8,2 м), его подстилает песчанистая буровато-желтая пластичная средней степени водонасыщения ожелезненная супесь, с включениями гальки (1,2 м), под ним слой серовато-бурой супеси (0,5 м) и завершается разрез корой выветривания песчаника с единичными прослоями угля (вскрытая мощность 2,1 м). Уровень грунтовых вод зафиксирован на отметке 6 метров в слое песка.



Рисунок 12. – Геологический разрез по линии II – II (ЖРО). Условные обозначения: 1 – Скважины и их номера; 2 – Уровень грунтовых вод (2011); 3 – Линзы супеси аQ_{IV}; 4 – Песок от мелко- до крупнозернистого аQ_{IV}; 5 – Песчаник еJ; 6 – Песчаник выветрелый с прослоями угля

eJ; 7 – ТРО; 8 – Насыпной грунт tQ_{IV}; 9 – Перекрывающий слой (Трошковские глины)

В Таблице 7 и на Рисунке 13 приведен состав микроэлементов для основных групп грунтов из третьей скважины. Для большинства микроэлементов минимальные концентрации отмечаются в песках и песчаниках. Такие содержания характерны для грунтов с частицами песчаной размерности, состоящих преимущественно из кварца (SiO₂) и плагиоклаза (CaAl₂Si₂O₈). Тяжелые металлы и радионуклиды содержатся преимущественно в немногочисленных зернах акцессорных минералов. Кроме зерен акцессорных минералов, эти элементы могут содержаться в илистой фракции, которая в небольших количествах содержится в песке. Из песков третьей скважины для экспериментов были отмыты частицы размерностью менее 0,005 мм. Содержание этой фракции в отдельных пробах изменяется от 13 до 28 %. По данным рентгенофазового анализа содержание глинистых минералов в этой фракции превышает 30 %, она представлена

каолинитом, смектитом и иллитом. Кроме глинистых минералов в ней присутствуют кварц, плагиоклаз, кпш, хлорит, вермикулит, следы (1-5 %) амфибола, пирита.

В пробах супесей и суглинков рентгенофазовый анализ устанавливает содержание глинистых минералов до 50 %. В результате в этих образцах в 2-3,5 раза увеличивается содержание большинства элементов. Еще более заметное накопление микроэлементов фиксируется на образце из углистого прослоя. Как можно видеть из таблицы 7, концентрация отдельных элементов здесь возрастает до 10 раз. Особое внимание хотелось бы обратить на содержание урана в этой пробе. По сравнению с вмещающими прослой песчаниками оно возросло более чем в 30 раз и достигло в данной пробе 31,5 г/т. Такое содержание не является чем-то из ряда вон выходящим, и характеризует воздействие комплексного сорбционно – восстановительного геохимического барьера. В качестве сорбента и восстановителя выступает органическое вещество.

Также накопление на органическом веществе наблюдается в дерново-почвенном горизонте. Максимальное обогащение по сравнению с почвообразующими песками отмечается для молибдена (в шесть раз), концентрация урана увеличивается в два раза. На рисунке 13 показано распределение радиоактивных элементов и торий-урановое отношение по разрезу скважины 3. За исключением прослоя углистого вещества, все значения концентраций урана ложатся в пределах небольшого диапазона. Концентрация урана и урана, измеренного по радию, не превышает 3 г/т в прослоях супесей и суглинков. На остальной части разреза концентрация урана находится на уровне 1 г/т, урана по радию на уровне 1-1,5 г/т. За исключением одной пробы суглинка значение концентрации урана ниже или равно концентрации урана, определенной по радию.

Для Прибайкальского региона в целом характерно более высокое содержание урана в разных типах пород, а также почв по сравнению с кларком урана в земной коре и концентрациями элемента в других регионах Сибири. Установленные средние содержания в коренных породах – 1,66 мг/кг, в почвах – 2,38–3,60 мг/кг [Гребенщикова и др., 2009].

Исследователи отмечают, что практически вся прибрежная часть (северо-западная, северная и юго-восточная) оз. Байкал имеет повышенное содержание урана в почвах – от 2,0 до 5,6 мг/кг, также и левобережье р. Ангары. На изученной территории выявлены 13 аномальных участков с содержанием урана до 20 г/т. Эти аномалии приурочены к известным урановым месторождениям и рудопроявлениям. В районе г. Ангарска зафиксирована урановая аномалия в делювиальных почвах с содержанием до 11 г/т [Гребенщикова и др., 2009].

Описание грунта	Почва	Песок	Супеси и суглинки	Песчаник	Песчаник с прослоями угля*
U(Ra), г/т**	1,57	1,26	1,28	0,80	0,73
Th, Γ/т**	5,98	5,65	6,19	3,73	3,39
K, %**	1,49	1,59	1,59	1,79	1,81
К,%	1,98	1,07	2,18	1,32	2,40
Ca,%	2,68	1,21	3,81	0,47	2,73
Ti,%	0,44	0,15	0,44	0,25	0,68
Mn,%	0,09	0,02	0,07	0,03	0,07
Fe,%	3,27	1,35	4,45	2,64	5,22
V, γ/τ	100,00	42,00	118,00	57,20	171,00
Cr, г/т	121,00	38,13	110,13	52,10	211,00
Ni, г/т	60,00	30,01	91,33	40,00	128,00
Си, г/т	29,30	13,33	46,50	20,34	194,00
Zn, Γ/τ	79,00	24,60	65,67	39,20	77,00
Ga, г/т	22,40	12,90	23,70	12,62	24,80
Ge, r/t	1,48	1,30	0,71	0,75	3,19
Rb, г/т	58,00	29,58	54,20	41,20	60,00
Sr, г/т	421,00	223,17	336,67	127,60	208,00
Y, г/т	17,70	9,71	22,30	8,22	22,50
Zr, Γ/τ	185,00	80,83	238,67	67,20	152,00
Nb, г/т	6,53	4,10	8,20	3,32	10,70
Мо, г/т	1,58	0,26	0,81	0,52	1,12
Рb, г/т	13,50	6,09	13,00	8,18	15,80
Th, г/т	2,70	2,14	4,80	2,46	3,80
U, г/т	> 1	> 1	1,70	> 1	31,50

Таблица 7. – Фоновое распределение макро- и микроэлементов в грунтах скважины 3

 * - навеска для гамма-спектрометрического метода отобрана из песчаника с углем, навеска для метода РФА-СИ состояла из углистого вещества

Техногенные аномалии на территории шламового поля и прилегающих к сооружениям

участках

Подземные воды на хвостовом хозяйстве АЭХК охарактеризованы по данным многолетнего мониторинга службами комбината, а также по собственным данным. Мониторинговая сеть комбината состоит из 26 контрольно-наблюдательных скважин, которые вскрывают первый от поверхности водоносный горизонт, водовмещающими породами которого являются юрские песчаники и песчано-глинистые аллювиальные отложения III надпойменной террасы.

^{** -} содержание элементов определено гамма-спектрометрическим методом, содержание остальных элементов определено методом РФА-СИ.



Рисунок 13. – Содержание радионуклидов в грунтах скважины № 3

Фоновые природные воды характеризуются двумя контрольными скважинами 53 и 27 (пробурена в 2019 году), воды сульфатно-гидрокарбонатные магниево-кальциевые в общей минерализацией 0,3-0,6. На участке шламового поля в следствие фильтрации техногенных растворов гидрохимия растворов полностью изменяется: УЭП составляет 3654-8191 мСм/см2, общая минерализация 3,86-9,05 г/л, содержание урана 0,1-0,6 мкг/л.

В отличие от других объектов в основании шламохранилищ АЭХК нет отложений, обладающих высокими сорбционными характеристиками. Система инженерных противофильтрационных барьеров – бетонное основание, покрытое асфальтобетоном, первоначально, по-видимому, справлялось с предотвращением фильтрации загрязняющих растворов, однако постепенно деградировала.

Согласно предшествующим исследованиям, а также проектной документации [Матвеева и др., 2009; Бобоедов и др., 20046] до остановки сублиматного производства состав жидкой фазы пульпы непосредственно в шламохранилищах является щелочным многокомпонентным раствором с высокими значениями pH (до 10-11), минерализацией более 5 г/л, а иногда в связи с технологическими циклами в шламохранилища сбрасывались растворы с минелализацией до 30 г/л. Современный состав вод заметно менее минерализованный (Таблица 8), при этом анионно-катионное соотношение в растворах несбалансировано, и по видимому на состав пульпы заметное влияние оказывают слой шлама на дне бассейна.

Показатель	Ед.изм.	Сбросы в карты (2005)	Карта № 5 (2012)	Карта № 6 (2018)		
pН		10-11	9,6	6,67		
УЭП*	мкСм/см ²	-	9240	9760		
минерализация	г/л	-	6480	6423		
F	мг/л	≤ 63	-	138		
SO 4 ²⁻	мг/л	≥ 3000	508	3921		
NO ₃ -	мг/л	-	1370	151		
NO ₂ ⁻	мг/л	-	2,4	30,2		
\sum HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	мг/л	-	702	331,8		
Cl	мг/л	≤150	73	50		
$\mathrm{NH_4}^+$	мг/л	≤ 3500	238	-		
Na	мг/л	≤ 2000-3000	1615	580		
K	мг/л	≤ 138,2	45,4	36		
Mg	мг/л	-	10	36,4		
Ca	мг/л	≤431,2	156	220		
Fe	мг/л	≤ 0,035	-	14		
U	мг/л	≤ 0,01	0,0005	0,009		

Таблица 8. – Состав осветленной части пульпы

*- удельная электропроводность

Загрязнение распространяется с потоком подземных вод, на расстоянии от сооружения 311 концентрации загрязняющих элементов постепенно уменьшаются под действием преимущественно разбавления и в меньшей степени сорбции катионов на грунтах, постепенно приближаясь к фоновым значениям. В результате в грунтах и водах шламового поля сформированы техногенные аномалии, как непосредственно под хранилищем РАО, так и по направлению движения загрязненных грунтовых вод. Гидрохимическая аномалия от года к году изменяет свои контуры, которые зависят от нескольких параметров: интенсивности сброса растворов в карты, состава этих растворов, а также обводненности текущего года (Рисунок 14).

В целом можно говорить о распространении загрязнения в северо-западном направлении, по направлению движения грунтовых вод. Также в течение рассматриваемого времени (с 2011 по 2016 гг.) на участке снижается количество загрязненных вод, которые постепенно приближаются по составу к фоновым пресным водам (Таблица 9). Такое распределение одновременно со смещением загрязненной зоны в пространстве может свидетельствовать о постепенном «размывании» (разбавлении) гидрохимической аномалии. В целом, минерализация растворов снижаются до фоновых уровней на расстоянии порядка 1 км в ССЗ направлении, от источника загрязнения (карты 311/4, 5, 6).



Рисунок 14. – Гидрохимическая аномалия [Шемелина, 2019]

В целом можно говорить о распространении загрязнения в северо-западном направлении, по направлению движения грунтовых вод. Также в течение рассматриваемого времени (с 2011 по 2016 гг.) на участке снижается количество загрязненных вод, которые постепенно приближаются по составу к фоновым пресным водам (Таблица 9). Такое распределение одновременно со смещением загрязненной зоны в пространстве может свидетельствовать о постепенном «размывании» (разбавлении) гидрохимической аномалии. В целом, минерализация растворов снижаются до фоновых уровней на расстоянии порядка 1 км в ССЗ направлении, от источника загрязнения (карты 311/4, 5, 6). В поперечнике зона высокоминерализованных вод распространена приблизительно на 600 м в 2011 году и сокращается до 400 м к 2016 году.

Одним из доминирующих компонентов катионной группы химического состава является ион аммония NH_4^+ . Его содержание в пределах рассматриваемой территории изменяется чрезвычайно широко: от < 0,05 до 190 мг/л. Максимальные концентрации фиксируются в районе карты 311/5. Через 50-100 м аммоний обнаруживается уже в следовых количествах, едва достигая 0,2 мг/л (0,1 ПДК). Неустойчивость концентраций аммония относительно общей минерализации обусловлена химической неустойчивостью иона, который переходит при смене условий в нитрат- и нитрит-ионы, кроме того, он хорошо сорбируется и может замещать одновалентные ионы в глинистых минералах. Вниз по потоку подземных вод концентрация аммония резко падает [Матвеева и др., 2009].

Нитрат-ион присутствует во всех пробах грунтовых вод из скважин мониторинговой сети. Нитрат ион является одним из основных загрязнителей и в ряде проб достигает граммовых количеств. Снижение его содержание является преимущественно следствием разбавления, второй процесс, снижающий его количество – это окисление органики и воздействие денитрификаторов.

№ п/п		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
№ Скв,		C-27	C-51	C-53	C-55	C-58	C-61	C-63	C-66	C-68	C-70	C-72	C-73	C-76	C-77	C-78	C-79	C-80	C-82	311/6
pH	_	7,39	7,1	6,7	7,2	7,1	7,2	7,4	7,4	9,1	9,9	8,8	7,9	7,2	9,3	7,3	7,6	7,4	7,3	9,6
Eh,	мВ	115	478	402	474	460	454	472	443	333	246	294	333	371	290	384	406	405	398	257
Мин.,	г/л	0,5	0,59	0,08	0,42	3,34	0,44	0,4	1,29	5,64	9,05	5,21	5,91	1,64	3,86	0,73	0,48	2,23	2,66	6,48
NO ₃ мг/л		13,7	28	0,54	13	27	29	17	163	273	13300	8100	18800	1300	7500	225	37	2700	4600	1370
NO ₂ мг/л		н.о.	10	9,3	20	25	24	22	21	10	3,4	10	2,4	13	21	10	7,8	8,1	9	2,4
$\mathrm{NH_4}^+$	мг/л	н.о.	0,08	0,14	1,8	8,1	0,13	0,11	6,1	140	189	120	21	12	98	3,6	0,23	1,4	8,7	238
СО ₃ ²⁻ мг/л		н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	96	360	н.о.	н.о.	н.о.	162	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	702
НСО3 мг/л		320	417	225	310	312	422	261	276	67	-	106	79	282	128	286	255	225	242	-
SO ₄ ²⁻ мг/л		26,7	29	50	19	28	23	23	258	267	436	276	358	316	336	151	55	390	303	508
Na ⁺ мг/л		9	7	2,8	4,1	3,4	4	3,9	131	711	2356	1162	1208	145	1277	13,4	12,5	115	219	1615
Mg ²⁺ мг/л		33,1	38,8	14,8	26,3	24	26,4	26,5	46,6	1,9	0,7	15,8	127	49,5	5,7	40,3	25	95,6	103	10
Са ²⁺ мг/л		128	181	80	115	94,7	110	110	265	402	611	533	580	239	82,6	193	126	418	490	156
<u>Al³⁺ мг/л</u>		0,04	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	< 0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,115	<0,05	<0,05	<0,05	0,112	<0,05	<0,05	<0,05	< 0,05	0,1
Mn	мг/л	0,4	0,12	0,35	0,06	0,15	0,08	0,2	0,04	0,03	<0,01	0,05	0,33	0,11	<0,01	0,18	<0,01	0,19	0,01	0,12
Fe	мг/л	13,9	< 0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	< 0,005	<0,005	< 0,005	< 0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	< 0,005	< 0,005	<0,005
Ni	мг/л	0,003	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	< 0,02	< 0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	1,7
Cu	мг/л	<0,005	< 0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	< 0,005	0,02	<0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	<0,005	<0,005	< 0,005	<0,005	1,72
Zn	Мг/л	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	< 0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,03
Sr	мг/л	0,21	0,54	0,18	0,29	0,26	0,31	0,3	0,54	0,75	1,34	1,06	1,8	0,44	0,4	0,47	0,34	1,02	0,98	0,21
Zr	мг/л	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,004
Mo	Мг/л	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	0,071	0,276	0,057	0,079	0,003	0,091	0,001	0,006	0,001	0,009	0,055
V	мг/л	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	0,002	0,01	0,003	<0,001	0,001	0,051	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,003
U	мг/л	0,0038	0,0034	0,0003	0,0009	0,0006	0,0007	0,0009	0,0014	0,0001	0,0006	0,0003	< 0,0001	0,0011	0,0006	0,0013	0,0006	0,0012	0,0008	0,0005

Таблица 9. – Состав грунтовых вод шламового поля АЭХК [Богуславский и др., 2012] с дополнением

Второй по значимости техногенный анион, присутствующий в пробах в высоких концентрациях это сульфат-ион. Фоновое содержание сульфат-иона в подземных водах составляет от 10 до 30 мг/л. Значительная разница в концентрациях иона объясняется неоднородностями фильтрационного поля, влияющего на его разбавление, а также пересыщением растворов кальцием и сульфат-ионом вледствии чего образуется гипс (соотвественно при снижении минерализации этот гипс способен растворяться).

Основным катионом в химическом составе грунтовых вод является кальций, при этом в составе промстоков он присутствует в небольших количествах по сравнению со щелочными металлами. Динамика изменений содержания зависит от качественного состояния промстоков, их количества и режима сброса. Параллельно снижению концентраций кальция уменьшаются и концентрации карбонат-иона, Одновременное обеднение растворов CO_3^{2-} и Ca^{2+} связано с образованием твердой фазы CaCO₃ и ее выпадением из раствора. Дополнительный кальций поступает в раствор в результате адсорбционно-обменных реакций вода-порода, при этом уменьшается содержание в жидкой фазе натрия, который преобладает среди катионов в высокоминерализованных растворах, попадающих в подземный сток. Зона аномальных концентраций (более 2 г/л) этого металла приурочена к месту сброса (карта 311/5-6). Далее по потоку грунтовых вод в пределах шламового поля содержание натрия довольно быстро снижается до ПДК.

Повышенные содержания в грунтовых водах марганца и железа связаны не только с техногенным привносом, но и с изменчивостью гидрохимической обстановки. Эти элементы рассеянны по всей территории, включая фоновые участки. Превышение ПДК чередуется с низкими концентрациями, не превыщающими нормативов. Возможно, это связано с неустойчивой окислительно-восстановительной обстановкой и ее изменением от окислительной до слабовосстановительной, когда Mn начинает активно мигрировать.

Содержание урана в загрязненных водах заметно не возрастает и находится на уровне фоновых концентраций. Оно изменяется от 0,0001 до 0,004 мг/л, со средним значением 0,001 мг/л.

Помимо химического загрязнения грунтовых вод многолетними наблюдениями выявлены температурные аномалии в пределах шламового поля, Фоновая температура подземных вод находится в рамках 3,6-4,0 °C, что соответствует зональной норме. Температура сбрасываемой воды (при охлаждении оборудования) достигает 21 °C [Бабушкин и др., 2010]. В результате техногенного влияния на участке гидродинамического купола температура воды колебалась в интервале от 2 до 11 °C, при среднегодовых значениях 3,8-7,9 °C. У подошвы купола, где уже произошло разбавление средняя температура воды – 4,7-5,7 °C, что приближается к естественным значениям [Бабушкин и др., 2010]. Тепловое влияние шламонакопителей прослеживается

повсеместно от рабочей карты вниз по потоку. В количественном отношении превышение над естественным фоном в среднегодовом разрезе не превышает в большинстве случаев 2-3 °C.

Для регистрации антропогенных аномалий в грунтах были выполнены два профиля скважин по направлению стока от потенциальных источников загрязнения. Первый фиксировал поток от сооружения 310, кроме фоновой скважины он включает в себя еще две: скважина 1, пробуренная на границе сооружения, и скважина 2, расположенная в 100 метрах от ёмкостей сооружения. Второй профиль включает в себя две скважины: скважина 4, пробуренная непосредственно через шламовые отложения карты 311/2 и скважина 6, пройденная в 140 м от законсервированной карты.

Непосредственно определить влияние комплекса сооружений 310 (ТРО) на состав грунтовых вод оказалось проблематично, из-за близости расположения сооружений 310 и 311. Водный купол, сформированный под воздействием эксплуатации карт 311/4 – 311/6 растекается по всем направлениям, в том числе и в юго-восточном, навстречу господствующему направлению стока (Рисунок 9). В результате участок сооружений 310 находится под воздействием высокоминерализованных растворов, которые многократно сильнее воздействуют на состав грунтовых вод. Влияние сооружений 311 хорошо фиксируется как в скважине 1, так и в скважине 2 (по сравнению с фоновыми скважинами 3 и 53 в ней в полтора раза увеличена минерализация и в пять раз концентрация нитрат-иона). Возникающие в грунтах аномалии ряда элементов, в том числе урана, также формируются под воздействием в основном сооружения 311.

Геологическая колонка первой скважины приведена на Рисунке 15. В этой скважине, которая пробурена почти на границе сооружения 310, распределение практически всех элементов находится на уровне фоновой скважины, за исключением урана.



Рисунок 15. – Колонка С 1 распределение U, Th, U(Ra), Th/U отношение

Средние концентрации урана в песках 1,1 г/т, в супесях и суглинках 2,9 г/т, в песчаниках 1,8 г/т. На рисунке 16 приведено распределение радиоактивных элементов и торий-урановое отношение по разрезу скважины 1. В верхней части разреза до глубины 3,5 метра распределение радиоактивных элементов весьма схоже с фоновой скважиной. Начиная с глубины 4 метра, после пересечения уровня грунтовых вод, концентрация урана становится выше. С этой глубины содержание урана превышает содержание, установленное по радию. Максимальные значения урана в суглинках достигают 3,8 и 3,9 г/т. Совместно это говорит о том, что в грунтах отмечается накопление урана. Источник урана не вызывает сомнений – это комплекс сооружений 310-311. По-видимому, в данном случае больший вклад, если даже не весь, вносят сооружения 311. Об этом говорит состав вод из скважин 55, 61, 63. Если сравнить его с водой из фоновой скважины 53, то при двух циклах мониторинга отмечено ~ 1,5 кратное увеличение минерализации. Сильнее всего увеличена концентрация нитрат-иона: в 23-35 раз. Увеличено и содержание продуктов его преобразования: нитрит-иона в 1,7-2,5 раза, аммоний-иона до 4,9 раза. Концентрация урана увеличивается в 2,8-5,3 раза. Нитрат-ион может попадать в воду только из карт ЖРО, в составе отходов, загружаемых в ТРО солей, нитратов нет. В условиях обилия нитрат – иона максимально установленные уровни накопления урана относительно невелики, так как пески на себя принимают 0,5-1 г/т урана, а суглинок до 3 г/т урана. В данном случае можно говорить только о формировании геохимического барьера сорбционного типа с невысокой ёмкостью.



Рисунок 16. – Колонка С 2 распределение U, Th, U(Ra), Th/U отношение.

Скважина 2 отслеживает изменение состава вод и грунтов ниже по потоку от сооружения 310. Накопления урана в образцах этой скважины фиксируются практически по всему разрезу. В абсолютных величинах (за исключением прослоя углистого вещества) увеличение концентрации не превышает 2-3 г/т (Рисунок 16). В прослое углистого вещества концентрация урана увеличивается до 11,8 г/т.

Таким образом, в данных условиях фиксируется формирование геохимического барьера, на котором происходит накопление урана. Причем накопление происходит на всех типах грунтов, подсекаемых разрезом: песках, суглинках и песчаниках. Представляется чрезвычайно важным отметить тот факт, что накопление урана в грунтах данной скважины существенно выше чем в скважине 1. Это связано с тем, что грунтовые воды этой скважины по химическому составу приближаются к фоновым водам. Это происходит в результате совместного воздействия двух процессов: концентрации анионов падает в результате преимущественно разбавления, концентрации катионов в результате разбавления и сорбции на вмещающих грунтах. При снижении концентрации нитрат-иона до подчиненных содержаний в водах формируются более восстановительные условия, и начинает действовать восстановительный барьер. Тогда как в скважинах 1 и 6 имеет место формирование только сорбционного барьера.

Второй разрез выполнялся для определения возможной интенсивности миграции урана из карт сооружения 311 и определения характеристик формирующихся геохимических барьеров непосредственно под сооружениями. Для этого были пробурены две скважины в консервируемой (311/3) и уже законсервированной (311/2) картах. Элементный состав илов из карт 311/2 и 311/3 опробованных в ходе полевых работ представлен в Таблице 10. Колонка скважины 5 показана на Рисунке 17.

Несмотря на то, что карты 311/2 т 311/3 уже более 10 лет как выведены из эксплуатации, шлам, содержащийся в картах, сохраняет такую же влажность и пластичность, как и шлам, поступающий в настоящее время в карты 311/5 и 311/6. Как показали результаты рентгеноструктурного анализа основные минеральные фазы твердого осадка – флюорит низкой степени кристалличности, в меньшем количестве содержится гипс, брусит, кальцит, кварц, параалюмогидрокальцит (CaAl₂(CO₃)₂(OH)₄6H₂O), эттрингит (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O), амфибол. Хотя содержание урана в отдельных пробах достигает почти 0,1 %, собственных минеральных фаз уран не образует, подробнее шламы будут рассмотрены в разделе 14.

Карты подстилаются переслаивающимися слоями песков, супесей и суглинков мощностью 2-4 метра, ниже которых находятся юрские песчаники. Осветленная пульпа частично испаряется, однако основная часть попадает в подземный сток. Воздействие многолетнего промывания грунтов высокоминерализованными растворами способствовало изменению минералогического состава, ренгенофазовый анализ выявил изменение плагиоклаза и появление рентгеноаморфной составляющей. Необходимо отметить относительно низкие концентрации урана в аномалиях, формирующихся непосредственно под картами. Максимальные значения составили 5,6 г/т под сооружением 311/2 и 11 г/т под сооружением 311/3. Как видно из приведенных рисунков, а также содержания урана в грунтовых водах существенного выноса урана за пределы карт не происходит.

Элементы	Илы со	оружения	311/1-2	Илы сооружения 311/3				
	C-4-4	C-4-5 C-4		C-5-2	C-5-3	C-5-4		
U(Ra)*, г/т	2,1	3,7	12,7	2,4	1,6	1,0		
Th*, г/т	2,1	2,3	0,4	-0,1	0,7	1,0		
K*, %	0,07	0,20	0,61	0,01	0,04	0,06		
Cs-137*, Бк/кг	152	128	245	73	55	12		
K,%	0,23	0,45	0,76	0,25	0,22	0,2		
Ca,%	37,7	39,9	48,3	34,6	25,8	29,1		
Ti,%	0,009	0,022	0,022	0,008	0,005	0,004		
Mn,%	0,016	0,019	0,016	0,007	0,004	0,007		
Fe,%	0,66	0,76	0,56	0,28	0,23	0,29		
Cr, г/т	88	70	15	10	12	-		
Ni, г/т	136	132	59	116	21	37,9		
Си, г/т	153	676	604	1059	1386	2785		
Zn, г/т	154	129	59	47,7	46,7	66		
Ga, г/т	2,33	2,91	3,88	4,44	4,13	2,81		
Ge, r/r	-	-	0,65	1,22	0,74	0,91		
Rb , г/т	1,83	11,4	24,3	6,83	9,56	4,51		
Sr, г/т	170	213	228	129	87	59		
Ү, г/т	2	3,4	0,64	3,73	4,39	3,87		
Zr, Γ/τ	12,6	20,2	23,7	14,1	9,22	5,09		
Nb, г/т	3,22	3,43	7,52	2,66	2,88	2,04		
Мо, г/т	2,25	4,39	12,6	3,75	4,54	2,18		
Ад, г/т	0,34	0,66	0,52	0,34	0,24	0,39		
Сd, г/т	1,71	1,14	0,59	0,48	0,86	0,79		
Рb, г/т	31,3	52	37,6	79,3	62,2	30,6		
Th, г/т	4,6	5,9	16,1	4	4,4	2,1		
U, г/т	30,5	178	878	182	296	107		

Таблица 10. – Элементный состав илов

* - содержание элементов определено гамма-спектрометрическим методом,

содержание остальных элементов определено методом РФА-СИ

Скважина 6 была пробурена ниже по основному направлению стока от сооружений 311. Эта скважина относительно неглубокая, разрез представлен одними песками. Начиная с глубины трех метров, содержание урана в грунтах резко увеличивается до 2,8-3,4 г/т. В одной точке отмечена концентрация урана 6 г/т. Это максимальное содержания урана в песках отмеченное на данном участке, данное значение коррелирует с увеличением по разрезу содержания тория, поэтому по всей видимости это связано с флуктуацией природного фона – повышенным содержанием акцессорных минералов.



Рисунок 17. – Колонка С 5 распределение U, Th, U(Ra), Th/U отношение

Примечательно, что содержание урана, определенного по радию, плавно снижается сверху вниз с 1,6 до 0,9 г/т (Рисунок 18). В данной скважине, как и в первой и второй, отмечается накопление урана. Из остальных микроэлементов несколько выше концентрации циркония и хрома. Повышение концентрации циркония может быть связано с влиянием сооружений 311, он фиксируется в концентрации 3,7 мкг/л в водах карты 311/6 и 2,1 мкг/л в водах скважины 77. Цирконий в присутствии CO_2 способен мигрировать в виде стабильного иона бикарбонатциркония [ZrO(CO₃)2]²⁻, в условиях падения концентрации CO_2 он выпадает и способен образовывать геохимические аномалии [Виноградов, 1957]. Похожая ситуация отмечается для хрома. В ходе первого опробования его концентрация менялась от 0,8 до 4 мкг/л за исключением скважины 77, где она достигает 274 мкг/л. В ходе второго этапа повышенные содержания хрома были отмечены для вод карты 311/6 (5 мкг/л) и в водах скважины 77, где он находится на том же уровне (290 мкг/л). Хром (3+) – плохой водный мигрант. Коэффициент водной миграции составляет 0,n-0,0n [Перельман, 1989]. Поэтому довольно быстро он выпадает в осадок и накапливается на грунтах, которые фильтруют грунтовые воды.



Рисунок 18. – Колонка 6 распределение U, Th, U(Ra), Th/U отношение

В зоне аэрации непосредственно под шламохранилищами изменения в грунтах, как показывает рентгеновская дифрактометрия, выражены в образовании гипса и различных солей в межзерновом пространстве. Также на дифрактограммах фиксируется кальцит. предположительно аутигенный. В образце, взятом на полметра глубже кальцит уже не обнаруживается. Что касается глинистых минералов, то наблюдается растворение глинистого материала и слабое преобразование смектита в смешаннослойные минералы иллит-смектиты с явным преобладанием смектитовых пакетов. Высокие значения рН растворов (9,5-10) способствуют разложению и преобразованию глинистой составляющей, а также повышению подвижности кремнезема. Предполагаем, что такие преобразования могут повлиять на фильтрационно-емкостные свойства зоны аэрации. Количество глинистых минералов в этой зоне составляет 20-30 % и, несмотря на преобладание смектита с самой высокой емкостью катионного обмена, сорбции урана в этой зоне не наблюдается. Что связано с химическим составом высокоминерализованных растворов с высоким содержанием нитрат-иона, определяющего окислительно-восстановительные условия. В присутствии нитрат-иона уран находится в высокоподвижной форме U(VI).

В зоне грунтовых вод происходит смешение просачивающихся высокоминерализованных вод с естественными. Процессы выветривания обычно сопровождаются выщелачиванием катионов и понижением рН при увеличении водообмена. Часто наблюдается некоторый дефицит кремнезема за счет его выноса. В нашем случае на естественно преобразованные песчаники наложился процесс техногенного изменения минералов. Преобразование пород высокоминерализованными загрязненными стоками сопровождается выносом больших количеств катионов, что фиксируется в смене качественного состава грунтовых вод: обычные воды района являются Ca > Mg > Na, тогда как воды шламового поля характеризуются последовательностью Na > Ca > Mg. При этом доля кальция и магния растет за счет реакций ионного обмена и растворения твердых фаз пород. В минеральном составе грунтов этой зоны в неизмененном виде преобладает каолинит, а также смектит. В зоне, подверженной влиянию высоминерализованных растворов, в глинистой фракции песчаников преобладают каолинит, мусковит, иллит-смектит, смектит (монтмориллонит). Снижение рН в результате смешения вод вызывает пересыщение растворов кремнеземом, и выпадение SiO₂ из пересыщенного раствора. В результате в породах отмечаются образование аутигенного опала (Рисунок 19).

На рентгеновских дифрактограммах отмечается низкое содержание смектита в грунтах и значительное увеличение доли смешаннослойных минералов – иллит-смектитов. Кроме того, снова появляется гипс. Возможно, это обусловлено затрудненным водообменом в суглинистых прослоях. На дифрактограмме отмечается специфический «техногенный иллит», что выражается в появлении отчетливых рефлексов (Рисунок 20), не смещающихся при насыщении

этиленгликолем. Другими словами, «техногенный иллит» морфологически является смектитом, а по составу иллитом. Предполагается, что преобразование смектитового материала в иллитовый происходило достаточно быстро, без изменения микроморфологии и взаимодействия частиц между собой. В целом в наблюдаемых смешаннослойных минералах с увеличением глубины (на протяжении всего около 3 м) практически исчезает смектит, преобразуясь в иллит-смектит с преобладанием иллитовых пакетов. На данном участке удалось пространственно проследить изменение пород водоносного горизонта под действием высокоминерализованных растворов от исходных смектитов через преобразованные иллит-смектиты к «техногенным иллитам» [Krupskaya et al., 2020].



Рисунок 19. – Аутигенный опал, сформировавшийся в зоне смешения техногенных и природных вод [Krupskaya et al., 2020]

В заключение раздела представляется интересным привести торий – урановую диаграмму, на которую вынесены все отобранные в ходе работ на данном участке образцы грунта (Рисунок 21). Минимальные содержания урана и тория характерны для выветрелых юрских песчаников, следом расположена область четвертичных песков, которая плавно переходит в суглинки.

Такое распределение часто встречается в природе и характерно для грунтов, в которых уран находится в глинистых и акцессорных минералах. Выделяются из общего тренда почвы с более высокими содержаниями урана за счет содержащихся в них гумусовых и фульвовых кислот. Как видно из рисунка основная часть грунтов соответствует фоновым концентрациям урана, только незначительная часть образцов содержит надфоновые концентрации урана. Таким

образом, за практически 50 лет эксплуатации комплексов сооружений 310-311 за пределами сооружений не произошло формирования урановых аномалий, вызывающих опасение с точки зрения охраны окружающей среды. Гамма-фон на территории сооружений и на прилегающих ландшафтах находится в интервале фоновых значений 10-15 мкР/час.



Рисунок 20. – Изменение дифрактограмм вызванное техногенным преобразованием [Krupskaya et al., 2020]



Рисунок 21. – Уран – ториевое соотношение для разных типов грунтов.

12 Хвостохранилище Электрохимического завода ЭХЗ

Предприятие ядерно-топливного цикла – ОАО Производственное объединение «Электрохимический завод» расположено в ЗАТО г. Зеленогорск Рыбинского района Красноярского края. На основной промплощадке осуществляется технологический процесс и находятся хранилища ТРО: «Хранилище для длительного хранения твердых низкоактивных отходов, образующихся при производстве урана. В 1,5 км ЮЮ-3 от основной площадки размещается шламонакопитель (Рисунок 22).



Рисунок 22. – Обзорная схема размещения объектов размещения РАО ЭХЗ

Район изысканий находится в пределах Центрально-Рыбинской холмистой эрозионноаккумулятивной равнины. В пределах района развит аккумулятивный тип рельефа, который характерен для долин рек с развитыми надпойменными террасами. Абсолютные высоты варьируют в пределах 160-200 м. Район исследований приурочен к окраине Рыбинской котловины, протягивающейся вдоль северной оконечности Восточных Саян, и располагается большей частью на второй и третьей надпойменных террасах левого берега р. Кан. Отметки рельефа в районе водораздела, где расположен шламохранилище находятся в интервале 236 (водораздел) – 200 (русло Сыргила), участке террасы на которой находится хранилица твердых НАО 185-176.

Район исследования находится на юго-западе Сибирской платформы в пределах зоны сочленения Рыбинской впадины со складчатыми сооружениями Енисейского кряжа, а более детально – со сложно разблоченным Ангаро-Канским горстом, сланцы, гнейсы и огнейсованные

таракские граниты которого протягиваются в северо-западном направлении и прорваны Нижнеканским гранитным массивом. Эта зона сочленения несет явные признаки эпигенетического происхождения в ходе вертикальных движений в фундаменте и в чехле, и одновременно протекавших эрозионных процессов мезозойско-кайнозойского времени. В результате перекрывавший гнейсы и граниты чехол осадков верхнего девона – нижнего карбона и трансгрессивно налегающих на них юрских образований был снесен в сторону Западно-Сибирской низменности. Следы денудации в виде останков девонских и юрских отложений на эродированной поверхности выступа гнейсов, сланцев и гранитов отмечены к северу от р. Кан, пробивавшей здесь свою долину в субширотном направлении [Предотвращение..., 1996].

По данным бурения, выполненного в 2009 г. силами ЗАО «Гея» совместно с ИГМ СО РАН [Богуславский и др., 2014б], а также работ, выполненных в 2014 и 2022 г. ИГМ СО РАН в различных местах промзоны и за ее пределами, гравийно-галечниковый горизонт, имея переменную мощность (от 2 до 10 м) и неровную, хотя и плавную кровлю, сплошь выстилает промытое рекой ложе долины вплоть до Канско-Сыргильского водораздела, обозначенного обрывами, наблюдаемыми к юго-западу за заводской территорией. Неровности поверхности гравийно-галечникого горизонта являются результатом перемыва грубой кластики блуждающим в пределах широкой долины руслом. Эта кластика представлена в основном устойчивыми к выветриванию и механическому разрушению породами кристаллического фундамента и чехла. Размер крупных окатанных галек достигает в диаметре 10-15 см, встречаются валуны более 20 см в поперечном сечении. Галечники плохо отсортированы и перемежаются с прослоями и линзами гравелитистого песка. Глубина цоколя дна долины на участке промплощадки близка к 19 м, считая от поверхности высокой террасы.

Выше горизонта галечников и гравелитов залегает прерывистый горизонт палево-желтых, часто косослоистых песков с желваками и корками гидроксидов железа. Этот горизонт отдельными скважинами фиксируется и на Кан-Сыргильском водоразделе. В них встречаются линзы гравелистых и грубозернистых песков. Мощность песчаного горизонта варьирует от 0,2 до 6,0 м, но чаще всего близка к 1 м. Эта пачка во многом повторяет конфигурацию кровли горизонта галечников основания аллювиального покрова. По составу песчаники полимиктовые, но часто встречаются хорошо отмытые кварцевые пески, генетически связанные с инициальной стадией формирования ниже по течению устойчивой к размыву преграды, возникшей в результате поднятия блока гранитов фундамента, вследствие чего имело место повышение базиса эрозии. В это время происходил перемыв верхних частей галечниково-гравийного горизонта меняющей положение русла рекой. Наиболее интенсивно этот перемыв шел во время паводков.

Над прерывистым горизонтом песков залегает толща супесей, суглинков и глин с маломощными линзами и пропластками песков. Эти суглинки меняют окраску от палево-серой,

слабозаохренной до шоколадно-бурой. Мощность их от 4 до 15 м, но чаще равна 10-12 м. Несмотря на общую выдержанность этой толщи, латерально она весьма неоднородна, и переслаивание супесей суглинков и глин может сильно изменяться на расстоянии первых сотен метров. Время накопления глин и суглинков соответствует длительной стадии эффективного подпруживания водной артерии вплоть до образования озерного бассейна. Тонковзвешенный материал, приносимый в образовавшийся резервуар во время половодий, распределялся тонкими слоями на его дне. В моменты понижения базиса эрозии имело место ускорение течения вод, и усиливался перемыв минеральных фракций, в результате чего появлялись намывные линзы супесей и даже тонкозернистых песков. К моменту, когда гранитные клавиши прекращают подъем, а река пробивает в них V-образную долину, в основном соответствующую современной, на поверхности чехла аллювиальных суглинков формируются отложения старично-болотной стадии – органоглинистые и суглинистые илы, накапливавшиеся в восстановительных анаэробных условиях. Эти образования представлены типичными зелеными, синими и сизыми глеевыми суглинками мощностью до 3-4 м, начинающимися прямо под почвенным горизонтом или на небольшой глубине. Отложения озерно-болотной фации не образуют в теле террасы сплошного горизонта. Они формируют линзы округлой и удлиненной формы среди аллювиальных суглинков..

В геологическом строении площадки проектируемого хранилища твердых НАО принимают участие аллювиальные суглинки четвертичного возраста. Мощность слоя изменяется от 8 до 14 м. В интервале 10,5-14,0 м в суглинках отмечается примесь органического вещества, с редкими включениями кусочков угля. Под суглинками вскрыт субгоризонтальный слой среднезернистых песков, мощность слоя изменяется от 0,5 до 2,7 м. Пески залегают на галечниковом грунте, вскрытая мощность которого составляет 0,5-2,5 м. Под галечниковым грунтом единичными скважинами вскрыта кровля мезозойских глин.

Хранилище твердых НАО представляет собой приповерхностные пункты хранения ТРО траншейного типа. Основную долю ТРО составляют шлаки, шламы, золы, металлолом, которые проходят кислотно-щелочную дезактивацию и промывку водой. Группы траншей имеют глубину от 3до 4,5 м. Траншеи хранилища дополнительно оборудуются снизу фильтрационным барьером, представляющим собой метровый слой глин Компановского месторождения. Сверху траншеи перекрываются водонепроницаемым глиняным слоем, препятствующим попаданию атмосферных осадков (Рисунок 23).

Шламонакопитель, как уже отмечалось расположен на вершине Кан-Сыргильского водораздела. Он представляет собой грунтовые котлованы – 2 карты с обваловкой, в которые поочередно сливаются жидкие отходы. Размеры сооружения по верхней кромке составляют

100*55 м. Днища карт шламонакопителя, сложенные суглинком, уплотнены на глубину 0,5 м. Геологический разрез участка показан на Рисунке 24.



Рисунок 23. – Гидрологические и гидрогеологические условия участка размещения хранилища ТРО. 1– супеси; 2 – суглинки; 3 – несортированный песок с включениями гальки; 4 – гравийно-галечниковый грунт; 5 – глина легкая; 6 – песчаник среднезернистый выветрелый; 7 – РАО; 8 – скважины; 9 – водоносный горизонт

Промплощадка предприятия расположена на водоразделе рек Кан и Сыргил. Река Кан относится к большим рекам Красноярского края, ее длина составляет 629 км, площадь водосбора – 36,9 тыс. м². По типу питания Кан относится к рекам с преимущественно снеговым питанием. Источником являются талые воды, образующиеся весной (апрель-май) от таяния снегов в нижней и центральной частях водосборного бассейна, а в летний период (июнь-июль) от таяния снега и ледников в верхней горной части водосборного бассейна. Дождевые осадки, выпадающие в летне-осенний период, также являются одной из составляющих питания реки, но доля их значительно меньше чем снегового. В период зимней межени, и в летнюю межень засушливых лет питание осуществляется за счет фильтрации грунтовых вод, составляющих 20-30 % в общем стоке реки [Ковалев и др., 2009а].



Рисунок 24. – Геолого-гидрогеологический разрез (через участок шламохранилища)
Годовая амплитуда колебания уровня воды в реке характеризуется сравнительно высоким весенним половодьем, повышенными уровнями в летний период от частых, иногда обильных дождей, низкой, спадающей к ледоставу меженью и устойчивым низким его стоянием в зимний период превышает 4 м. Река Сыргил является левым притоком Кана. Ширина р. Сыргил изменяется от 8 до 10 м при средней глубине 0,8 м. Долина реки сильно заболочена, левый борт обрывистый [Климова и др., 2013].

В гидрогеологическом отношении район расположения ЭХЗ относится к Саяно-Алтайской сложной гидрогеологической области, рассматриваемые участки находятся на площади развития Рыбинского артезианского бассейна. По условиям формирования, циркуляции и питания в пределах описываемой территории развиты следующие водоносные комплексы и горизонты:

- подземные воды типа «верховодка»;

– водоносный горизонт, приуроченный к четвертичным аллювиальным отложениям р. Кан и ее притоков (aQ);

- водоносный комплекс юрских отложений (J₂km).

Динамика изменения поверхности УГВ всей площадки в меньшей степени определяется количеством метеорных вод, а в основном связана с гидравлическим режимом р. Кан и отражает его сезонную изменчивость. В периоды паводков происходит подъем уровней грунтовых вод за счет подпора рекой. В меженный период грунтовые воды разгружаются в долины рек. По данным наблюдательных скважин, положение уровней грунтовых вод в районе хранилищ ТРО меняется в течение года с перепадом до 1 м между подъемом в период весеннего паводка и низким стоянием в меженный период. Наиболее высокий уровень фиксируется с середины апреля по август, минимальный с февраля по март. Питание водоносного горизонта осуществляется за счет инфильтрации атмосферных осадков [Климова и др., 2013, Богуславский и др., 2023].

Поскольку толща суглинков в верхней части разреза не является однородной и включает в себя маломощные прослои супесей и песков, то вышеупомянутая толща не является надежным водоупором, а представляет, скорее, слой с затрудненной фильтрацией. Этим объясняется подъём уровня водоносного горизонта над подошвой слоя суглинков. Локально в этом слое распространена верховодка, которая подсекается отдельными скважинами. Гидродинамические слои верховодки и первого водоносного горизонта связаны между собой и обладают сходным химизмом. Водоупором первого (четвертичного) водоносного горизонта является горизонт серых глин камалинской свиты юрского возраста [Ковалев и др., 2009б].

Интервал зоны аэрации между дном проектируемого хранилища и поверхностью грунтовых вод на период изысканий составляет не менее 1,8-7 м.

Грунтовые воды по химическому составу, согласно классификации О.А. Алекина, относятся к гидрокарбонатному классу. Сухой остаток составляет 0,088-0,484 г/л (воды пресные), pH=7,1-8,0 (реакция воды слабощелочная). Присутствие в подземных водах концентраций железа и марганца на территории не связано с техногенным загрязнением, данное превышение является природным несоответствием качества подземных вод установленным нормативам.

На территории шламонакопителя первый безнапорный водоносный горизонт залегает на поверхности слабо проницаемых юрских глин, которые служат зональным флюидоупором. Водовмещающими породами являются покровные суглинки с прослоями супесей и верхняя, местами трещиноватая, выветрелая часть пласта глин. Питание горизонта смешанное: за счет инфильтрации атмосферных осадков и аллювильных водоносных горизонтов через гидрогеологические «окна опесчанивания», которые развиты в осевой части водораздела [Климова и др., 2013; Ковалев и др., 20096; Богуславский и др., 2023].

Техногенный поток, поступающий со шламохранилищ, после смешения с грунтовыми водами делится на две части – одна мигрирует в Южном направлении к Сыргилу, вторая в северном направлении движется к реке Кан. Зональный сток в долину р. Сыргил 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 реки Сыргил. Техногенное преобразование водоносного горизонта хорошо иллюстрируется распределением удельной удельной электрической проводимости в водах водоносного горизонта, водах Сыргильского болота и поверхностных водах Сыргила (Рисунок 25). Непосредственно под шламохранилищами сформирован купол растекания, под действием которого сток не ограничен северо-восточным и юго-западным направлениями, а частично распространяется вдоль оси водораздела. Однако это распространение происходит в незначительном объёме и также собирается Сыргилом. В 2022 году была пробурена скважина в северном направлении, на расстоянии ~ 150 метров от северного угла шламохранилища (С14). Разрез до 18 метров представлен плотными суглинками, грунтовые воды не отмечены, что говорит об отсутствии миграции в северном направлении. [Климова и др., 2013; Ковалев и др., 2009б; Богуславский и др., 2023].

После фильтрации через отложения низинного болота воды попадают в ручей Сыргил, который на этом участке испытывает воздействие двух загрязнителей: городских коммунальных очистных сооружений и шламохранилищ ЭХЗ. Объём сброса комунальных очистных сооружений превышает расход ручья, поэтому состав вод ручья меняется в точке их сброса. Фоновые воды ручья гидрокарбонатно-кальциевые, УЭП находится в интервале 0,35 – 0,4 мкСм/См2, после точки сброса минерализация увеличивается, УЭП 0,55 – 0,60 мкСм/См2, воду становятся нитратно-хлоридно-гидрокарбонатными натриево-кальциевыми. Причем влияние

шламоотстойника на воды ручья практически не проявляется, так как несмотря на высокую минерализацию объём сброса на порядки ниже. 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 [Ковалев, 2009б].

Сток безнапорных вод в направлении к р. Кан затруднен из-за слабого гидравлического уклона (0,03÷0,05) и малой эффективной мощности водоносного горизонта (0,5÷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, продвижение естественного потока грунтовых вод вниз по склону глинистого экрана составляет ~ 10 метров в год. [Климова и др., 2013; Ковалев и др., 2009б; Богуславский и др., 2023].

На участке размещения ТРО, непосредственного контакта с отходами нет. Отложения перекрыты слоем глин, поэтому метеорные воды с отходами так же не контактируют, поэтому содержание макро- и микроэлементов в грунтовых водах на этих участках находятся на том же уровне, что и в фоновой скважине (Таблица 11). Концентрация урана в фоновой скважине выше, чем в наблюдательных скважинах, поэтому говорить о выносе урана из временного хранилища нет оснований. Данные по содержанию урана подтверждаются и многолетними результатами мониторинга, проводимого лабораторией радиоэкологического контроля экологической службы ЭХЗ [Климова и др., 2013; Богуславский и др., 20146].



Рисунок 25. – УЭП в водах водоносного горизонта, водах Пашенского болота и поверхностных водах Сыргила [Богуславский и др., 2023]

Геохимические аномалии, сформированные на участке

При изучении шламонакопителя сооружения 313 и прилегающих ландшафтов были выявлены несколько областей с повышенным содержанием урана, которые различаются механизмами формирования, установленными концентрациями радионуклидов и масштабами проявления. Главной аномалией являются непосредственно карты – шламонакопители. Некоторая часть растворенного урана мигрирует за пределы шламонакопителя вместе с подземным стоком грунтовых вод.

Проба	ед.	Фон	СК-1	ПР-1
УЭП	мСм/см ²	0,614	0,423	0,88
CO ₃	мг/л	213,5	122	244
Cl	мг/л	14,5	28,9	83
SO ₄	мг/л	7,1	<5	32,6
Al	мг/л	0,027	0,019	0,016
Ba	мг/л	0,12	0,06	0,14
Ca	мг/л	258,6	56,9	147,1
Fe	мг/л	0,05	0,02	0,04
К	мг/л	1,1	7,2	1,8
Mg	мг/л	72,7	11,5	20,5
Mn	мг/л	0,15	0,17	0,90
Na	мг/л	21,7	5,7	9,3
Р	мг/л	0,05	0,02	0,03
Si	мг/л	2,38	0,97	7,65
Sr	мг/л	1,72	0,46	0,86
U	мкг/л	1,8	0,1	0,1
²³⁸ U	Бк/кг	$0,1{\pm}0,01$	< 0,02	< 0,02
²³⁵⁺²³⁶ U	Бк/кг	< 0,02	< 0,02	< 0,02
²³⁴ U	Бк/кг	0,18±0,02	< 0,02	0,03±0,01
Альфа сумма	Бк/кг	$0,2{\pm}0,07$	< 0,02	0,13±0,04
Бета сумма	Бк/кг	< 0,1	0,12±0,04	0,11±0,03

Таблица 11 – Состав вод из наблюдательных скважин на участке размещения ТРО

Часть из этого урана сорбируются на вмещающих суглинках и лигнитовом материале. Барьером на пути урансодержащих вод являются органоминеральные отложения низинного болота в пойме Сыргила. Как следствие, здесь появляется протяженная область с повышенным содержанием урана в пойменных и русловых отложениях. Эта область пространственно приурочена к зоне разгрузки загрязненных вод от сооружения 313. Ниже по течению урановых

аномалий не отмечено, однако неоднородности в распределении урановых изотопов ниже по течению позволяют говорить о влиянии шламохранилищ на русловые и пойменные отложения Сыргила, до самого его впадения в р. Кан. Однако необходимо отметить, что это воздействие носит исключительно академический интерес, и находится на уровне ниже существующих нормативных ограничений.

Для получения представления об формах и уровне накопления урана в РАО было проведено ручное бурение отложения шламов. Из шести извлеченных колонок белого, желтого и бурого ила, заканчивавшихся темно-окрашенным материалом утрамбованного ложа, было взято 24 пробы (по 4 в каждой колонке). Кроме этого, были привлечены данные обследования проведенного Институтом геологии в 1992 году.

Минералогический анализ показал преобладание в илах солей карбонатной и серной кислот: кальцита (CaCO₃) и гипса (CaSO₄) и эттрингита (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂×26H₂O). Малые примеси (~ 5-10 %) кварца (попадающий в карты эоловым путем), окислы и гидроокислы железа. Следы (1-5 %) алюмо-натриевых квасцов (NaAl(SO₄)₂×12H₂O), бассонита CaSO₄ × 0,5H₂O, рапидкрикита Ca₂(CO₃)SO₄×4H₂O, разупорядоченных флюорита (CaF₂) или сильвина (KCl). Изучение закономерностей выноса урана рассмотрены в разделе 14. Здесь мы ограничимся концентрациями макро- и микроэлементов в карбонатных илах (Таблица 12).

Технические воды под картами и далее стекая по склонам смешиваются и разбавляются природными водами. В зоне аэрации, под картами технические воды способны освобождаться от растворенного урана посредством его хемосорбции на глинистых минералах и присутствующих в разрезе прослоях суглинка обогащенного органическим материалом.

Для установления уровней загрязнения в грунтах были пробурены скважины в северном и южном направлениях. Во всех скважинах отбирались образцы грунта с интервалом от одного до полуметра и пробы воды. В согласии с проводившимися раньше данными по геологическому строению участка, условия проходки скважин с той и другой стороны от оси водораздела резко различны. Это находится в тесной связи с современным состоянием скрытых под почвенным покровом юрских осадочных пород. На северо-западном склоне преобладают вязкие глинистые образования, встречаются плывуны до глубин 10 м и более. На южном склоне элювиальные глины и суглинки распространяются до глубин 3,0-7,5 м, до полного выклинивания к пойме Сыргила. Под ними вскрываются выветрелые, но не глинизированные алевролиты и аргиллиты с открытой пористостью и трещиноватостью.

На Рисунке 26 показано распределение урана, тория и торий-урановое соотношение по разрезу скважины 313 С2, пробуренной между картами шламонакопителя на расстоянии первых метров от карт. Как видно из рисунка, содержание урана составляет от 0,5 до четырех с

половиной грамм урана на тонну, и только одна проба, взятая с глубины 7,0 метров, содержит 11,0 г/т урана.

Элемент	Среднее	Максимум	Минимум	Элемент	Среднее	Максимум	Минимум
К,%	0,29	0,36	0,21	Zr, г/т	16,32	29,20	7,49
Ca,%	21,75	29,30	16,40	Nb, r/t	4,83	13,30	1,77
Ti,%	0,026	0,058	0,007	Мо, г/т	14,17	48,40	3,86
Mn,%	0,059	0,185	0,014	Ag, г/т	0,26	0,59	0,11
Fe,%	4,67	15,90	1,30	Cd, г/т	3,04	15,50	0,67
V, г/т	14,67	22,00	< 5	Sn, г/т	64,69	225,00	9,25
Cr, г/т	631	2402	66	Sb, г/т	2,36	22,60	0,09
Ni, г/т	4163	32785	475	Те, г/т	0,23	0,33	< 0,1
Си, г/т	1404	3416	125	I, г/т	8,91	29,50	1,17
Zn, Γ/τ	5600	13518	1133	Сs, г/т	0,43	0,67	0,09
Ga, r/t	12,56	29,40	4,18	As, r/t	6,38	9,20	< 1
Rb, г/т	1,94	5,30	0,50	Pb, г/т	69,43	204,00	17,50
Sr, г/т	96,05	251,00	26,00	Th, г/т	2,08	4,50	< 1
Ү, г/т	10,11	33,00	1,79	U, г/т	33,84	119,00	7,50

Таблица 12. – Концентрации макро- и микроэлементов в карбонатных илах хранилища

твердых НАО

Это повышение связано с появлением в разрезе юрской толщи углесодержащих прослоев являющиеся эффективным накопителем урана (Рисунок 27). В этом же образце зафиксированы самые высокие активности всех изотопов урана: U²³⁸ - 149±14; U²³⁵⁺²³⁶ - 29±1,4; U 234 - 828±70 Бк/кг. При этом обследование данного образца на электронном микроскопе, а также методом авторадиографии не позволило выявить каких-либо урановых фаз. Весь уран находится в рассеянном виде. Надо отметить, что локальное увеличение содержания на углистых прослоях фиксируется и при изучении фоновых разрезов – содержание урана в них может достигать 7,9 г/т [Ковалев и др., 1996а].

В остальных скважинах, пробуренных вблизи шламоотстойников, распределение урана тория и радия в целом повторяют описанную колонку. Максимальные значения урана не превышают 4,7 г/т. Концентрации прочих микроэлементов в грунтах, вмещающих шламохранилища, приведены в Таблице 13.



Рисунок 26. – Геологический разрез и содержание радионуклидов во вмещающих грунтах на участке шламоотстойников



Рисунок 27. – Суглинок с вмещающими прослоями углистого вещества (скв. 313-С2 гл 7,0 м).

В ходе выполнения исследований особое внимание было уделено образованной просачивающимися из очистного сооружения водами области с повышенным содержанием урана в правобережном болоте Сыргильской долины. После фильтрации сквозь пачку четвертичных отложений воды из карт шламохранилищ попадают в заболоченную пойму низинного Сыргильского болота. На этом этапе происходит их доочистка на серии геохимических барьеров – восстановительном, глеевом и сорбционном. Торфяные отложения при этом обогащаются ураном. На участках Сыргильской поймы опробованы болотные и русловые осадки для установления параметров ареола рассеяния. Было пройдено ~ 20 шурфов в пойме на участке высачивания загрязненных грунтовых вод. В каждом из них отбирался поверхностный слой 0-20 см и подстилающий слой 60-80 см (Рисунок 28). При таком мозаичном распределении не представляется возможным провести достоверную оценку количества урана, накопленного в пойме, даже в пределах поверхностного слоя поймы.

Порода		Суглинк	и			Глины		
Элемент	Среднее	Макс.	Мин.	Ν	Среднее	Макс.	Мин.	Ν
K,%	1,79	2,67	1,28	50	1,97	2,6	1,49	27
Ca,%	2,49	7,80	0,78	50	1,17	2,47	0,73	27
Ti,%	0,49	0,62	0,37	50	0,49	0,723	0,272	27
Mn,%	0,07	0,19	0,02	50	0,11	0,99	0,027	27
Fe,%	3,55	5,09	1,32	50	4,64	17,6	1,55	27
V, г/т	139,76	245,00	99,00	50	140,78	262	81	27
Cr, г/т	91,62	216,00	12,00	50	106,93	324	34	27
Ni, г/т	76,92	472,00	37,00	50	107,19	912	36	27
Си, г/т	36,72	49,00	22,00	50	37,41	49	22	27
Zn, Γ/τ	83,40	125,00	61,00	50	92,07	155	47	27
Ga, r/t	17,28	24,00	13,00	50	17,66	23,7	11	27
Ge, г/т	1,74	13,10	0,40	49	1,30	3,36	0,3	22
Se, г/т	0,29	0,37	0,20	2	0,21	-	-	1
Br, г/т	2,15	6,24	0,16	49	1,38	6,28	0,3	23
Rb, г/т	81,50	120,00	56,00	50	90,56	113	64	27
Sr, г/т	225,86	373,00	110,00	50	162,04	390	91	27
Ү, г/т	30,92	36,40	22,90	50	30,45	39,7	20,1	27
Zr, г/т	232,12	304,00	162,00	50	204,04	362	118	27
Nb, г/т	12,35	16,40	8,00	50	11,46	15	7,26	27
Мо, г/т	1,20	2,79	0,41	50	1,34	2,64	0,58	27
Аg , г/т	0,33	0,53	0,12	46	0,44	3,22	0,13	24
Cd, г/т	1,00	5,33	0,13	49	1,65	20,5	0,13	25
Sn, г/т	26,74	120,00	2,57	50	45,54	309	1,98	27
Sb, г/т	1,31	2,07	0,59	50	1,47	2,56	0,54	27
Те, г/т	0,20	0,27	0,16	13	0,26	0,32	0,19	4
I, г/т	5,90	21,70	0,86	50	7,59	38,7	0,78	27
Сѕ, г/т	4,65	9,74	1,86	50	5,43	9,87	1,08	27
Аs, г/т	5,80	25,10	1,10	42	6,91	20,3	1,5	19
Рb, г/т	16,07	26,80	10,90	50	17,84	25,6	11	27
Th, r/τ	9,17	13,10	6,20	50	8,76	12	4,8	27
U, г/т	13,1	4,60	2,20	50	3,20	6,9	1,8	27
Th/U	3,13	5,24	2,03	50	2,85	4,20	0,99	27

Таблица 13. – Средние, минимальные и максимальные концентрации микроэлементов в грунтах, подстилающих шламонакопитель хранилища твердых НАО

Отложения поймы Сыргила являются типичными низинными торфами с высоким содержанием терригенной составляющей. Коэффициент озоления не опускается ниже 0,25, составляя в среднем 0,47. Плотность торфов в естественном водонасыщении составляет примерно 1,2-1,6 г/см³. Плотность сухих торфов 0,8 г/см³. Необходимо отметить высокую неоднородность торфяных отложений, что связано с условиями их формирования и характерно

для большинства низинных торфов. Выше по течению Сыргила вне зоны воздействия сооружения 313 (1000 м от хранилища твердых НАО) была отобрана фоновая точка низинного торфа и проба донных отложений для определения исходного содержания урана в торфах и донных. Валовое содержание урана составило в торфе – 1,1-2,0 г/т, в донных отложениях – 2,8 г/т. Удельная активность изотопов урана в отложениях приведена в Таблице 14.

Таблица 14. – Активность изотопов урана в отложениях поймы Сыргила выше воздействия хранилища твердых НАО

Номер пробы	Уран-238,	Уран-234,	Уран-235,
	Бк/кг (± %)	Бк/кг (± %)	Бк/кг (±%)
Фоновый торф	$22,2 \pm 15,5$	36,1±13,1	3,2±48,7
Фоновые донные	$29,1 \pm 30,1$	30,1±30,0	Н.О.

Полученные цифры мы можем с некоторой долей условности использовать для оценки загрязнения поймы Сыргила в районе воздействия хранилища твердых НАО и ниже по течению.

2,3(2,6) 2,8(2,7)

Рисунок 28. – Накопление урана на торфах заболоченной поймы р. Сыргил. Первая цифра содержание в слое 0-20 см, в скобках содержание урана в слое 50-70 см

В Таблице 15 приведены средние значения макро- и микроэлементов в торфах и торфоглеевых отложениях поймы в районе воздействия шламонакопителя. В Таблице 16 показаны активности в отдельных пробах торфов с минимальным коэффициентом озоления. Как видно из анализа таблиц, в районе шламонакопителя происходит резкое и значительное обогащение проб ураном, что видно и по валовому содержанию, и по активностям отдельных изотопов. В среднем концентрация урана увеличивается в 3-3,5 раза. Активность урана-234 увеличивается примерно в 7 раз.

		Торф		Торфс	-глеевые отл	ожения
	Среднее	Максимум	Минимум	Среднее	Максимум	Минимум
K,%	0,75	1,75	0,11	1,31	1,45	1,19
Ca,%	4,08	12,52	1,52	4,00	13,50	1,76
Ti,%	0,24	0,60	0,02	0,42	0,51	0,26
Mn,%	0,16	2,93	0,01	0,11	0,26	0,06
Fe,%	3,97	8,55	0,95	4,68	6,89	2,47
V, Γ/Τ	74,06	155,95	8,86	95,54	134,00	45,00
Cr, г/т	81,17	263,16	4,28	103,62	148,00	67,00
Ni, г/т	36,55	67,63	7,56	56,46	64,00	48,00
Си, г/т	27,07	82,35	6,35	35,36	44,20	29,60
Zn, γ/τ	111,44	382,01	12,83	105,85	138,00	76,00
Ga, г/т	7,37	16,04	0,78	13,71	15,60	10,40
Br, γ/τ	19,89	164,14	0,10	10,38	23,60	2,43
Rb, г/т	38,84	85,84	2,95	68,00	81,00	48,00
Sr, г/т	286,26	506,00	157,24	362,85	650,00	248,00
Y, г/т	15,69	31,91	0,91	29,30	33,80	22,50
Zr, Γ/τ	102,97	231,78	9,27	219,08	287,00	175,00
Nb, г/т	6,44	13,27	0,66	11,91	16,00	8,65
Мо, г/т	1,19	3,11	0,54	0,89	1,10	0,63
Ag, Γ/τ	1,91	11,90	0,09	0,74	1,68	0,34
Сd, г/т	0,42	1,27	0,06	0,41	0,56	0,23
Sn, г/т	3,50	12,39	0,12	2,95	3,34	2,58
Sb, г/т	1,30	4,09	0,17	1,02	1,36	0,65
I, г/т	4,11	29,40	0,19	7,82	14,20	2,01
Cs, г/т	2,21	4,21	0,08	3,32	3,94	2,72
As, Γ/Τ	10,64	57,70	1,30	4,28	7,20	1,00
Рb, г/т	15,32	50,87	2,32	17,08	29,00	10,00
Th, г/т	5,64	9,46	1,74	8,75	11,70	6,60
U, г/т	4,6	21,9	0,98	3,18	3,80	2,00

Таблица 15. – Концентрации макро- и микроэлементов в отложениях поймы Сыргила

Концентрации других элементов находятся на уровне средних содержаний по Западной Сибири [Экогеохимия Западной Сибири, 1996].

Номер пробы	Уран-238, Бк/кг (± %)	Уран-234, Бк/кг (± %)	Уран-235, Бк/кг (± %)
I-2-1	46,68±14,3	297,26±10,7	12,39±21,6
I-2-3	56,71±9,7	107,42±8,4	13,22±25,6
I-3-1	30,72±20,0	46,26±18,3	3,63±40,0
I-3-2	35,0±23,2	107,0±19,4	15,0±35,0
I-3-4	30,68±21,2	55,65±19,2	5,39±31,6
II-2-1	$27,33 \pm 24,3$	30,47±23,8	$5,65 \pm 41,0$
II-2-2	33,55±14,3	65,93±12,0	1,63±47,4
II-3-1	97,82±23,7	$625,36 \pm 19,7$	$84,52 \pm 28,2$
II-3-2	65,58±13,4	$226,35 \pm 10,8$	$7,60 \pm 28,8$
II-3-3	75,76±17,5	136,31±16,2	$10,01 \pm 30,6$
II-3-4	85,56±15,4	122,21±14,3	12,71±33,1
III-3-1	95,17±16,7	553,61±14,3	12,11±28,3
IV-3-1	86,12±23,8	$681,\!89 \pm 18,\!5$	$15,93 \pm 40,4$
IV-3-2	$60,25 \pm 27,3$	312,39±20,6	$14,78 \pm 35,0$
IV-3-3	34,68±23,5	113,70±19,5	22,07±37,1
V-2-1	22,40±24,2	30,37±22,4	6,43±44,0
V-3-1	43,40±26,7	155,07±20,6	3,63±67,8

Таблица 16. – Активность изотопов урана в отложениях поймы Сыргила

На торий – урановой диаграмме собраны данные по грунтам, распространенным в зоне воздействия шламохранилищ (Рисунок 29). Она еще раз подтверждает сделанные ранее выводы:

I Содержание урана в супеси и суглинках находится на том же уровне, что и для фоновых суглинков;

II максимальные концентрации урана отмечаются в низинных торфах поймы Сыргила, и в отдельных точках поймы ниже по течению;

Ш разброс значений урана в пойменных торфах и донных осадках Сыргила находится в широких пределах, от сильно загрязненных, до фоновых значений;

IV донные отложения Кана находятся среди фоновых грунтов, содержание урана в них обусловлено количеством акцессорных минералов.



Рисунок 29. – Торий – урановая диаграмма грунтов в зоне воздействия хранилища твердых НАО

Совершенно иная ситуация отмечается для хранилищ ТРО. Как отмечено ранее отходы изолированы от подземных и поверхностных вод, поэтому в отсутствии объектов миграции распределение элементов в грунтах не отличается от фоновых значений. На Рисунке 30 приведен геологический разрез и содержание радионуклидов во вмещающих грунтах в непосредственной близости от хранилица твердых НАО.



• ниже порога обнаружения (0,2-0,8)

Рисунок 30. – Геологический разрез и содержание радионуклидов во вмещающих грунтах в районе хранилища твердых НАО

В Таблице 17 приведена активность изотопов урана в суглинистых отложениях, выполненная по методике МВИ № 433-ЯФ. Анализируя таблицу можно отметить: а) изотопы урана 238 и 234 находятся между собой в радиоактивном равновесии, во всех пробах их соотношение близко к 1; б) отношение активностей изотопов уран-235 и уран-238 в природных образцах, (рассчитанное из среднего распределения изотопов урана), составляет 0,046. Среднее соотношение для измеренных грунтов составляет 0,19 (примерно в три раза выше), однако учитывая погрешность определения изотопов на уровне порога обнаружения приведенные значения активности U 235 можно принимать как полуколичественные. Кроме этого, невозможно представить процесс, вызывающий миграцию урана-235, без переноса урана-234,

который при обогащении является спутником 235 и как правило содержится в повышенных (по отношению к U²³⁸) активностях.

Номер пробы	Уран-238,	Уран-234,	Уран-235,
	Бк/кг $(\pm \%)$	Бк/кг (\pm %)	Бк/кг (±%)
SKV-40-1-4	$22,59 \pm 24,8$	$22,89 \pm 24,8$	9,81±41,8
SKV-40-1-6	$17,74 \pm 28,6$	$21,65 \pm 27,4$	н.о.
SKV-40-1-8	$21,59 \pm 40,9$	$21,50 \pm 41,0$	н.о.
SKV-40-1-10	$16,71 \pm 38,9$	$21,41 \pm 36,7$	$6,00 \pm 52,7$
SKV-40-2-1	$23,35 \pm 29,7$	$24,42 \pm 29,3$	$6,44 \pm 59,3$
SKV-40-2-3	20,68±32,0	24,04±30,9	5,64±51,5
SKV-40-2-5	$19,27 \pm 34,1$	21,75±32,8	н.о.
SKV-40-2-7	19,07±36,9	21,50±35,0	$7,09 \pm 55,1$
SKV-40-2-9	19,04±61,5	22,34±59,0	н.о.
SKV-TRO-1-3	21,01 ± 32,8	21,39±34,6	$1,89 \pm 71,7$
SKV-TRO-1-4	19,95±41,5	27,87±39,6	3,37±76,6
SKV-TRO-2-3	$21,74 \pm 42,8$	$22,80 \pm 42,4$	3,39±70,7
SKV-TRO-2-4	$17,10 \pm 28,2$	24,14±25,7	3,50±55,0
SKV-TRO-2-5	$\overline{13,71\pm 30,5}$	$14,85 \pm 29,6$	Н.О.
SKV-TRO-3-8	18,93±29,3	27,67±25,9	$2,79 \pm 75,5$
SKV-TRO-3-10	21,21±26,0	21,72±25,8	4,42±58,3

Таблица 17. – Активность изотопов урана в суглинистых отложениях

Для вмещающих грунтов была построена торий – урановая диаграмма (Рисунок 31), на которой выявились закономерности, отмеченные выше. Главный вывод, который можно сделать из её анализа – все отложения находятся на едином тренде. Торий-урановое соотношение колеблется в интервале от 2 до 6. Увеличение концентрации урана выше 5 г/т во всех случаях сопровождается заметным возрастанием концентрации тория. Как отмечалось выше, это может достигаться благодаря возрастанию содержания акцессорных минералов. Если бы увеличение концентрации достигалось миграцией урана из хранилищ, то содержание тория оставалось бы на одном уровне.



Рисунок 31. – Th-U диаграмма грунтов в районе размещения хранилища твердых НАО

При обследовании хранилищ проводилось измерение гамма-фона в районе их размещения и прилегающей территории. Гамма-фон над хранилищами не превышает 9-12 мкР/ч и не отличается от значений, отмеченных в прилегающих ландшафтах. Причина низкого значения гамма-фона связана с двумя причинами: 1) Предварительным отделением изотопов урана от дочерних продуктов, которые обеспечивают гамма – излучение уранового ряда. За период хранения отходов успела распасться только незначительная часть атомов урана. Поэтому дочерние элементы обнаруживаются только в следовых количествах существенно более низких, чем во вмещающих грунтах; 2) перекрытием отходов мощным, более метра, слоем вмещающих грунтов с низким содержанием радионуклидов.

13 Хвостохранилище Новосибирского завода химических концентратов НЗХК

Новосибирский завод химконцентратов расположен на территории города, предприятие основано 25 сентября 1948 года. Одной из главных задач завода было производство тепловыделяющих элементов для первых советских промышленных реакторов. В состав НЗХК в то время входило четыре основных цеха уранового топливного цикла и опытно-промышленное производство. В 1950 году состоялся пуск в эксплуатацию опытного производства, а уже в 1951 году выпущена первая основная продукция завода. В 1962 введено в эксплуатацию производство тепловыделяющих элементов на основе обогащенного урана. Начиная с 1974 года предприятием осваивается разработка ТВС для различных типов реакторов. На рубеже 70 и 80-х годов предприятие перестает перерабатывать рудные концентраты и полностью переходит на обогащенный уран (в сбрасываемых шламах исчезают дочерние и сопутствующие урановому оруденению элементы). С 2000 вводится в эксплуатацию производство топливных таблеток для ВВЭР. В 2005 Производство топливных порошков и таблеток выведено на проектную мощность, создан полный технологический цикл производства энергетического ядерного топлива, начиная от гексафторида урана до финальных сборок.

К северо-востоку от основной промплощадки НЗХК, на удалении 7 км от завода и в 5 км от городской черты расположено шламохранилище, предназначенное для размещения отходов низкой активности. Шламовое хозяйство состоит из 3-х секций: первая – законсервирована; вторая – действующая; строительство третьей остановлено с конца 90 годов на стадии котлована. Тип хвостохранилища: по рельефу – овражный (балочный); по способу заполнения – наливной [Богуславский и др., 2014в]. Вокруг хвостохранилища установлена СЗЗ, площадь составляет 7,6 км².

Секция № 1 хвостохранилища (площадь 12 га) эксплуатировалась с 1954 по 1964 гг. В 1990 г. были начаты осушение и засыпка 1-й секции. Работы по реабилитации закончены в 2003 г. Консервация второй секции проводилась в соответствии с Рабочим проектом на консервацию секции №1 предприятия п/я Г-1807. В соответствии с ним после осушения вокруг хвостохранилища снимается загрязненный грунт и перемещается в чашу хвостохранилища с последующим разравниванием; после этого хвостохранилище покрывается суглинистым экраном толщиной 1,3 м; на экран укладывается рекультивационный слой из растительного грунта толщиной 0,20 м с посевом трав; участки вокруг хвостохранилиша, где был вынут загрязненный грунт, рекультивируется; устанавливаются режимные скважины для контроля состояния грунтовых вод.

Секция № 2 хвостохранилища устроена ниже 1-ой секции в естественном овраге – главной развивающейся вершине Пашенского лога, перегороженном дамбой в пониженной его части.

Эксплуатация 2-й секции начата в 1964 г. и продолжается в настоящее время [Бабушкин и др., 2010].

Часть жидкой фазы испаряется, часть фильтруется через дамбу и борта секции. Вода, профильтровавшаяся через дамбу, собирается специально устроенной дренажной системой и перекачивается обратно во 2-ю секцию автоматической насосной станцией. Фильтрация через борта подпитывает грунтовые воды, частично выклинивающиеся в лог.

В состав рассматриваемой техно-природной системы входят непосредственно шламохранилища, ручьи Пашенка и Барлак с сформированными в их пойме земляными прудами – оз. Фоновое, Качимовское и Гнилое, а также шламохранилище ТЭЦ. Карты шламохранилища расположены в верховьях Пашенского лога (Рисунок 32).

Пашенский лог имеет субмеридиональное направление и представляет собой хорошо разработанную долину с широким плоским днищем, которая покрыта кочкарниковым, осотовым и камышовым болотом. На расстоянии 1,5 км к северо-востоку от хвостохранилища расположен еще один промышленный объект, оказывающий существенное влияние на Качимовский ручей – шламохранилищеТЭЦ-4 часть подземного стока которого выходит на поверхность и образует приток вышеуказанного ручья.

В 4,5 км ниже по течению от хвостохранилища ручей зарегулирован плотиной, которая образует Качимовский пруд – искусственный водоем, на берегу которого расположен дачный поселок. Ниже по течению этот ручей впадает в Пашенский ручей, вытекающий из озера «Фонового». Данное озеро является таким же искусственным прудом и не имеет собственного официального названия, в работе использовано заводское название, которое отражает фактическое состояние, так как антропогенное влияние на него оказывают только дачные поселки, расположенные выше по течению, промышленное влияние на него оказывается исключительно через воздушный перенос. Приблизительно в 2 км от слияния расположена еще одна дамба, образующая хозяйственный пруд – озеро Гнилое. Далее ручей впадает в более крупный водоток – ручей Барлак, который в свою очередь является правым притоком реки Обь. Расстояние по тальвегу от хвостохранилища до впадения в Обь составляет 28 км [Богуславский и др., 2014г].

Геоморфологически район относится к возвышенной равнине Приобского плато с абсолютными отметками 200-250 м, изрезанной системой густой гидросети с логами и оврагами в верховьях. Абсолютные отметки рельефа на участке хвостохранилища составляют чуть больше 200 м, по тальвегу ручьёв до 130-140 м. Рельеф территории хвостохранилища к югу, западу и востоку от пруда-накопителя 2-й секции техногенно изменен. Здесь находятся протяженные дамбы, подпруживающие 1 и 2 секции, возвышающиеся над зеркалом воды на 3-8 м. К северовостоку от пруда-накопителя 2-й секции вырыт котлован 3-й секции размером 300 х 200 м.



Рисунок 32. – Техно-природная система шламохранилищ НЗХК

Пашенский лог располагается на северо – северо-западном (ССЗ) склоне крупного (с плоским водоразделом) увала, сформированного в Инско-Обском междуречье в плейстоценовое время в результате ветрового перевевания аллювиальных отложений южной части Западно-Сибирской низменности. Пашенский лог имеет асимметричный профиль: западный его борт пологий, восточный – крутой. До момента создания хвостохранилища Пашенский лог представлял собой типичный заросший овраг с сезонным водотоком. После создания технического пруда тальвег лога интенсивно заболачивается на всем его протяжении до Качимовского пруда и далее, включая оз. Гнилое. Это связано с усилением в указанном интервале застоя влаги в виду недостаточной проточности заполняющих ложе голоценовых рыхлых и современных торфогрязевых отложений.

Водораздельные участки плоские, характеризуются лесостепным ландшафтом. Пологие склоны водоразделов чаще всего безлесные, слабо изрезаны мелкими ложками, по которым происходит сток талых и дождевых вод. В верхних своих частях эти ложки, как правило, заболоченные. Крутые склоны водоразделов часто расчленены глубоко врезанными логами.

В геологическом отношении рассматриваемая территория находится в краевой части Колывань-Томской складчатой зоны, которая полосой протягивается в северно-западном направлении. Общее описание геологического разреза приведено в объяснительной записке к листу N-44-XII геологической карты СССР, составленной в 1963 г. В строении территории принимают участие дислоцированные палеозойские отложения (девонской и каменноугольной систем), прорванные местами небольшими телами верхнепалеозойских гранитоидов, образования коры выветривания мелового палеогенового возраста, а также слагающие верхний структурный ярус отложений кайнозоя (палеогеновой, неогеновой систем и четвертичные).

Нерасчлененные отложения среднего девона (D_2) представлены терригенными отложениями: серовато-зелеными порфиритами, песчаниками, глинистыми сланцами, известняками. Отложения верхнего девона – нижнего карбона (D_3-C_1) также представлены глинистыми сланцами, алевролитами и песчаниками. На поверхности палеозойских пород широко распространены образования древней коры выветривания – белые и пестроцветные глины, часто сохраняющие особенности строения исходных пород, песчаники зеленовато-серые очень крепкие, окварцованные, слегка трещиноватые. Мощность отложений коры выветривания изменяется от 11 до 27 м.

Отложения девона – нижнего карбона прорваны герцинскими гранитными интрузиями, сформировавшими Новосибирский и Барлакский массивы. Выходы гранитов наблюдаются во врезах долин, а также и на водоразделах. Палеозойские породы Томь-Колыванской складчатой зоны в мезозойское время испытали глубокую эрозию с образованием расчлененного рельефа, испытавшего затем заметную пенепленизацию с сохранением сформированной гидросети. На поверхности мезозойской суши в мел-палеогеновое время прошло интенсивное химическое выветривание палеозойских пород с образованием элювиальных и переотложенных глин и песков маршаллитового типа. Выветриванием была охвачена вся Томь-Колыванская зона, но интенсивность его была различной от места к месту. В палеогеновое время произошло окончательное

оформление эрозионно-тектонических форм рельефа на выступах палеозойского фундамента в ходе их денудации. В последующем имело место запечатывание этого рельефа рыхлыми отложениями. Так, в районе сближения истоков р. Каменка и Б. Барлак отмечена крупная погребенная возвышенность с абсолютными отметками более 180 м. Над западным склоном ее и расположено хвостохранилище [Ковалев и др., 1996б].

Верхний структурный этаж состоит из нерасчленённых отложений нижнего миоцена и среднего плиоцена, представленных плотными пестроокрашенными глинами и сероцветными глинистыми образованиями. Неоген-четвертичные нерасчлененные отложения кочковской свиты (N_2 - Q_1kc) распространены в верхнем и среднем течении ручья Пашенский, на участке хвостохранилища они вскрыты на глубинах 12-25 м. Представлены они очень плотными глинами, от тугопластичных до полутвердых, местами с включением дресвы до 15 %, с прослоями песка. Окраска глин меняется от различных оттенков серого (светлого, темного, голубоватого, зеленоватого и коричневатого) до пятнистого бурого и шоколадно-коричневого. Отложения кочковской свиты залегают непосредственно на коре выветривания. В подошве слоя отмечается базальный горизонт дресвяно-суглинистых отложений.

Четвертичные отложения сплошным чехлом покрывают всю территорию и представлены разностями аллювиального, делювиально-пролювиального, болотного и техногенного генезисов. Ведущее участие В строении правобережной равнины принимают покровные среднечетвертичные образования краснодубровской свиты аллювиально-озерного происхождения (Q2kd). Отложения свиты распространены на водоразделе и склонах долин ручья и оврагов (Рисунок 33). В тальвеге и руслах водотоков краснодубровская свита размыта. Отложения свиты представлены суглинками коричневыми, желто-бурыми, серовато-коричневыми, серыми, местами глины переслаиваются с песком средней крупности. Общая вскрытая мощность составляет от 6 до 34 метров. Образования краснодубровской свиты можно разделить на несколько пачек. В основании выделяется пачка суглинков серовато-коричневого и голубоватосерого цвета.

Их особенностью является очень слабая водопроницаемость (K_ф = < 0,001 м/сут). Возможно, эти породы являются глинами, а не суглинками, однако более детально они не исследовались. Эти суглинки (глины) являются основным водоупором для грунтовых вод в районе хвостохранилища [Владимиров, Кривенко, 2006].



Рисунок 33. – Геологический разрез участка шламохранилищ пересекающий первую и вторую секцию

Выше залегает пачка, представленная переслаиванием суглинка с супесями и мелкозернистыми песками. На дневную поверхность эта пачка выходит в бортах долины реки Пашенка и его правого притока (оврага) севернее хвостохранилища. Мощность пачки выдержана и составляет около 4 м. Эта пачка характеризуется повышенной водопроницаемостью (K_ф = 1,5 м/сут) и именно к ней приурочен основной поток грунтовых вод [Владимиров, Кривенко, 2006]. Верхняя пачка в отложениях краснодубровской свиты представлена лессовидными желтоватобурыми суглинками.

На дневную поверхность эта пачка выходит в бортах долины реки Пашенка, ее правого притока (оврага) севернее хвостохранилища, а также в бортах логов и промоин, присутствующих на участке. Высокопроницаемая пачка, размытая сетью оврагов и балок, имеет выходы в бортах этих оврагов, в том числе в чашу второй секции хвостохранилища и дамбу первой секции. Принципиальное значение для формирования гидрогеологического режима участка имеет то, что эта пачка выходит на поверхность в логе, в котором была построена первая и вторая секции хвостохранилища. Если в первой секции её выходы наблюдаются на участке дамбы (Рисунок 34), то во второй секции выход этой пачки отмечается по обоим бортам, на всем протяжении лога от

верховой части, до дамбы второй секции (Рисунок 33). После заполнения второй секции илами выходы пачки оказались ниже поверхности разделения илов и жидкой фракции РАО. Эта пачка отделена от радиоактивных илов лишь слоем сформировавшихся на рубеже голоцена суглинков, характеристика которых представлена ниже.



Рисунок 34. – Геологический разрез через дамбу 1 секции хвостохранилища

Верхняя пачка отложений краснодубровской 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.

Верхняя часть разреза представлена покровными лессовидными верхнечетвертичными отложениями, их мощность изменяется от 10 м (на водоразделах) до 2-3 м менее в понижениях рельефа, в том числе и в логах, являющихся чашами первой и второй секций хвостохранилищ. Для системы шламохранилищ важность этих отложений заключается в том, что только они отделяют среднюю проницаемую пачку краснодубровской свиты от сбрасываемых растворов.

Отдельно стоит сказать о торфяных отложениях, вскрываемых бурением в основании Пашенского лога. До момента создания хвостохранилища Пашенский лог представлял собой типичный заросший овраг с сезонным водотоком. После создания технического пруда тальвег лога интенсивно заболачивается на всем его протяжении до Качимовского пруда. Это связано с усилением в указанном интервале застоя влаги в виду недостаточности проточности, заполняющих ложе голоценовых рыхлых и современных торфогрязевых отложений.

Техногенные верхнечетвертичные отложения представлены перемещенными местными тяжелыми суглинками и глинами (tQ4), грунтами, слагающими дамбы и содержимым хвостохранилища (tzQ4). Техногенные образования представляют собой глину коричневую пластичную с прослоями глины сухой порошкообразной ржаво-бурого цвета. Техногенные отложения слагают дамбы, дороги, а также перекрывают тело хвостохранилища. Вскрытая мощность составляет от 3 до 7 метров.

Минеральный состав отложений краснодубровской свиты представлен кварцем, полевыми шпатами, редкими зернами прозрачного кальцита и скоплениями мелких зерен, сцементированных карбонатом [Владимиров, Кривенко, 2006]. Кроме того, в песчаной фракции суглинков присутствуют магнетит, ильменит (FeTiO₃) и зерна темноцветных минералов, вероятнее всего, амфиболов. В тонкодисперсной фракции определены кварц, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, слюда, хлорит, кальцит и очень небольшое количество смешаннослоистого смектита-иллита. Голубовато-серые (серовато-бурые) суглинки краснодубровской свиты минералогически практически идентичны желтовато-бурым отложениям. В песчаной фракции наблюдаются кварц, полевые шпаты, кальцит, магнетит и ильменит. В тонкодисперсной фракции установлены кварц, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, слюда, хлорит, кальцит, очень небольшое количество амфибола и смектита [Богуславский и др., 2014г; Богуславский и др., 2014в].

В гидрогеологическом отношении рассматриваемый район характеризуется склоновым типом режима грунтовых вод, отличающимся повышенной степенью дренированности водных потоков, из-за больших уклонов и высокой расчлененности рельефа оврагами и балками. Поверхностные воды ручья Пашенка питаются за счет атмосферных осадков, дренажа грунтовых вод, а также за счет инфильтрации под тальвегом долины вод из 2-й секции пруда-накопителя хвостохранилища и вод отстойника ТЭЦ-4 [Поваляева и др., 2013а,6; Богуславский и др., 2014г; Богуславский и др., 2014в].

Первый от поверхности водоносный горизонт приурочен к пласту пылеватых песков и супесей в подошвенной (нижней) части покровных отложений краснодубровской свиты – это напорно-безнапорный горизонт. 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 краснодубровских суглинков). Величина напора составляет от 4 до 9 м над кровлей водоносного пласта.

Поверхность уровней имеет наклон на северо-северо-восток, что свидетельствует об общем генеральном направлении разгрузки (подземного стока) грунтовых вод от водораздельной области питания в долину ручья Пашенский и его правых притоков. В границах рассматриваемой территории преобладающая часть этого грунтового потока дренируется верховьями лога, вмещающего захоронение 1-й секции и пруд хвостохранилища 2-й секции. Из анализа топосновы 1953 г. следует, что днища логов сырые заболоченные, но без признаков поверхностного водотока. До строительства шламохранилища грунтовые воды разгружались в борта логов. Происходила рассеянная разгрузка грунтовых вод, которые фильтровались через торфы по глинистому днищу лога в ручей Пашенский. Судя по гидрогеологическим данным, этот процесс происходит и в настоящее время [Поваляева и др., 2013а,6; Богуславский и др., 2014г; Богуславский и др., 2014б,в].

На востоке изучаемой площади (правый борт вмещающего лога 2-й секции, площадка котлована 3-й секции и прилегающие участки) гидрогеологические условия отличаются безнапорным режимом грунтовых вод первого от поверхности водоносного горизонта. Это связано с повышенной проницаемостью перекрывающего слоя опесчаненной супеси и через него происходит фильтрация сбрасываемых растворов. Таким образом наличие проницаемой пачки одновременно способствует поступлению в чашу второй секции грунтовых вод и фильтрации загрязненных растворов. В гидрогеологических расчетах, выполненных для уровня зеркала второй секции 193,4 м поступление оценено в 3850 м³/год, фильтрация в грунтовый горизонт 6300 м³/год, фильтрация через плотину 34700 м³/год. Расчеты по объемам суммарного стока на разных ступенях падения уровня показывают, что продолжительность пассивного дренирования воды из пруда до осушения поверхности илов превысит 35 лет [Поваляева и др., 2013а,6; Богуславский и др., 2014г; Богуславский и др., 2014б, в].

По данным наших изысканий [Ковалев и др., 1996б, 2002а, 2006, 2003] под ложем пруда 2-й секции залегают водоупорные суглинки и глины краснодубровской свиты, перекрытые слоем сульфатно-карбонатных илов мощностью от 4 до 10 м. По физическим свойствам эти осадки представляют собой водонасыщенные тяжелые суглинки и глины с пористостью ~ 50 %, с коэффициентом фильтрации Кф = 0,009 м/сут. Учитывая низкую водоотдачу и тенденцию прогрессивного гравитационного уплотнения подобных глинистых тел, придонную толщу шламовых илов в ложе пруда, следует рассматривать, как техногенный флюидоупор. В связи с изложенным, фильтрация через дно хвостохранилища в расчетах не учитывается.

В 2001 году с целью исключения попадания вод, профильтрованных через дамбу 2-й секции хвостохранилища, в гидрографическую сеть был построен дренажный комплекс. В составе комплекса предусмотрены дренажный коллектор в виде дренажной призмы, расположенной в основании низового откоса дамбы 2-й секции хвостохранилища, и насосная

станция. Воды дренажного коллектора 2-й секции совместно со стоками дренажного коллектора 1-й секции согласно проекту возвращаются обратно во 2-ю секцию [Поваляева и др., 2013а,б; Богуславский и др., 2014г].

Гидрохимические аномалии Пашенского лога

Вокруг шламохранилища сформирована гидрохимическая аномалия сложной конфигурации, которая ограничена Пашенским логом, в которым происходит разгрузка первого водоносного горизонта. Мониторинговая сеть предприятия представлена на территории хвостохранилища 14 наблюдательными скважинами, из них для детальной характеристики и экспериментов было выбрано три, которые находятся на разном расстоянии от хвостохранилища, Образец 1 характеризует естественный фон данного участка, скважина находится на удалении более 300 метров выше по потоку от отстойника. Образец 3 – это вода из скважины, находящейся на расстоянии ~10 м от отстойника, где разбавление техногенных вод грунтовыми проявлено минимально, это наиболее минерализованные воды на участке. Образец 2 отобран из скважины, расположенной на расстоянии ~150 м по потоку грунтовых вод, вода заметно разбавлена, кратность разбавления по хлорид- и нитрат ионам относительно воды из скважины 3 составляет около 5,5 раз. (Таблица 18).

Незагрязненные (фоновые) грунтовые воды являются пресными (минерализация не более 0,47 г/л) гидрокарбонатно-кальциевыми. В пробах, отобранных в зоне загрязнения, пробы 2 и 3 наблюдалось заметное увеличение минерализации по сравнению с фоновыми значениями (образец 2-3,83 г/л, образец 3-14,9 г/л) за счет основных макрокомпонентов – нитрат-, сульфат-, хлорид-ионов, кальция и натрия. Воды пробы 2 имеют $SO_4 - NO_3 - Na - Mg$ состав, но воды пробы 3 - $NO_3 - Cl - SO_4 - Na - Ca$. Это означает, что на расстоянии 150 метров от скважины меняется даже химический тип вод. Содержание уранил-ионов в пробе из скважины, ближней к зоне загрязнения, превышало фоновые значения в 2000 раз (1,58 мг/л). Стоит добавить, что в пробе из загрязненных скважин наблюдается превышение значений ПДК по металлам: в частности, цинку, марганцу, железу и меди. Содержание кислорода в пробах варьировалось в большом диапазоне, характерном как для аэробно-микроаэрофильных, так и анаэробных условий.

Нитраты, которые попадают в грунтовые воды из чаши шламохранилища, поддерживают в нейтральных грунтовых водах территории НЗХК аэробные условия, препятствуя осаждению урана. При этом положительный эффект заметен даже при уменьшении количества NO₃⁻ с 6169 мг/л до 1124 мг/л, окислительно-востановительный потенциал становится отрицательным в следствие этого уран меняет степень окисления с U(VI) to U(IV), а содержание закисного Fe(II), потенциального донора электронов растет с 0.01 мг/л до 10.7 мг/л. Согласно расчетам и реферативным данным [Krainov, Ryzhenko, 1992] для значительного восстановления нитратов при pH 7 нужно создать Eh \leq 0 мB, но и в этом случае (Eh -190 мB) в растворе преобладает сульфатная сера над сульфидной (Таблица 18), 3.8×10^{-5} H₂S_{общ} и 2.74×10^{-4} SO₄⁻²_{общ}.

Office and Antonio Later	1	2	3
Образец /параметр	(фон.)	(средн.)	(макс.)
pН	7,01	6,80	6,97
Eh, мВ	-190	-28	90
Минер., г/л	0,47	3,83	14,91
Сl⁻ , мг/л	11	590	3200
НСО ₃ - , мг/л	549	161	180
NO3 ⁻ , мг/л	12,2	1124	6169
SO4 ²⁻ , мг/л	30	1769	470
Са, 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
Си, 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

Таблица 18. – Химический состав исследуемых проб

Часть стока фильтруется через дамбу второй секции. До 2002 года этот сток попадал в Пашенский ручей, в результате чего в донных отложениях Пашенского ручья, и реки Пашенка сформировалась серия геохимических аномалий. В 2002 г. сооружена дренажная система с возвратом профильтровавшихся вод обратно в чашу. Так как при сооружении дамбы были использованы отходы первого поколения работы – пески гидратных кеков, содержащие высокие концентрации разнообразных сульфидов и сульфатов, то при фильтрации вод через дамбу вместо очистки происходит вторичное обогащение сбрасываемых вод. Это обогащение хорошо заметно по изменению концентраций отдельных ионов между водами второй секции и водами, отобранными у подножья дамбы. Концентрация сульфатов увеличивается в 2,6-2,8 раз, урана в 1,5-2,8 раз, а лития в 1,1-1,2 раза. Концентрации других элементов возрастают менее заметно.

Характер дальнейших преобразований технических вод при движении по ручью можно проследить по изменению состава вод от истока Качимовского ручья до поверхностного стока Гнилого озера. После обогащения в результате реакции стоков с веществом дамбы, происходит постепенное снижение всех параметров вследствие разбавления природными и техногенными (сброс ТЭЦ-5) водами, а также очистка вод на донных отложениях ручья и озер. Концентрация урана уменьшается в десятки раз, при этом до самого Гнилого озера концентрация урана не опускается до фоновых значений, оставаясь на порядок выше (Рисунки 35 и 36) [Богуславский и

др., 2014в]. В Таблице 19 показаны концентрации ряда элементов в водах Качимовского ручья. В большинстве случаев превышения ПДК, по отдельным элементам отмечаются непосредственно на участке выхода ручья за территорию хвостохранилища (ГС 1) и исчезают под действием разбавления уже до следующей контрольной точки. Однако такие компоненты как литий, нитрат и аммоний находятся в превышающих ПДК концентрациях до самого Гнилого озера.



Рисунок 35. – Изменение содержания макроионов в поверхностных водах от второй секции до



озера Гнилого

Рисунок 36. – Изменение содержания урана и лития в поверхностных водах от второй секции до озера Гнилого по данным 2013 г

Далее до самого впадения в Объ аномальных содержаний урана практически не отмечено и влияние уранового производства сказывается только по отклонению от природных соотношений изотопов урана. В прибрежных отложениях Оби в районе впадения ручья Барлак ранее были отмечены повышенные содержания урана, однако подтверждения их техногенной природы отсутствуют [Пузанков и др, 2004].

Анализируя химический состав вод ручья следует отметить постепенное снижение концентрация связанное и разбавлением при слиянии с незагрязненными притоками, а также поступлением существенного объёма стока со стороны шламохранилища ТЭЦ-2. Важную роль в функционировании системы водотока играет неравномерное распределение сезонов года: зима длится 5 месяцев, поверхностный сток зимой прекращается почти на 150 суток из-за перемерзания ручья (хотя доля связанная с подрусловым стоком видимо сохраняется).

Техногенные осадки 2-й секции хвостохранилища

По данным бурения нами в теле и юго-восточном борту плотины в 2003 были установлены радиоактивные пески – хвосты переработки урановых руд. В теле плотины они прослеживаются в интервале 7-20,5 м. Пески были использованы при сооружении плотины, как строительный материал.

Рудные пески, разбуривавшиеся в пруду возле плотины второй секции, заключают в среднем (по 10 пробам) 320 г/т урана при разбросе концентраций в частных пробах от 140 до 510 г/т. В песках у шандорного колодца содержание ²²⁶Ra колеблется от 0,000574 до 0,000980 г/т (в среднем 0,0007 г/т), а в песках плотины количество урана, если бы оно было равновесным с имеющимся ²²⁶Ra, в среднем по выборке близко к 1870 г/т при разбросе в частных пробах от 1340 до 2370 г/т. В отложениях поймы Пашенского лога отмечены пятна загрязняющих рудных хвостов, снесенных при намыве плотины с содержаниями урана до 420-460 г/т и урана в радиевом эквиваленте от 1430 до 9370 г/т. Плотина первой секции также содержит в своём составе ядро из рудных песков первого поколения. В данном разрезе наиболее показательны содержания урана в подстилающих суглинках и торфах, так как в условиях контакта с высокоминерализованными растворами эти грунты по всей видимости достигли полного насыщения – 250-280 для суглинков и 426 г/т для торфов.

Отложения второй секции опробовались бурением со льда, в результате которого были подняты коричневые (окрашены гидроксидом трехвалентного железа) гипсосодержащие шламы с высокими содержаниями урана и радия, которые также являются отходами 1-го поколения. Ими заполнена основной объём второй секции, сходные отложения составляют объём отложений законсерсированныой 1-я секции хвостохранилища. Распределение урана в грунтах дамбы первой секции показано на Рисунке 37.

№ п/п	Расположение	рН	Сухой остаток, г/л	СІ- (мг/л)	SO4 ²⁻ (мг/л)	Na (мг/л)	Мg (мг/л)	Са (мг/л)	Sr (мг/л)	Мо (мг/л)	Ва (мг/л)	U (мг/л)
1	На выходе из хвостохранилища	6,5	13,2	2173	1018	1418	152	1334	6,5	0,1	0,11	0,75
3	Граница СЗЗ	7,48	7,1	1132	501	710	65	747	3,9	0,01	0,08	0,17
4	Ручей после разбавления водами ТЭЦ-4	7,96	1,9	241	326	143	23	246	2,2	0,07	0,13	0,09
6	Качимовское озеро	7,57	0,96	164	291	88	16	95	1,7	0,08	0,08	0,08
7	Слияние Качимовки и Пашенки	8	0,87	137	245	76	16	90	1,4	0,07	0,08	0,06
8	Гнилое озеро	7,8	0,39	64	95	34	12	41	0,68	0,03	0,06	0,03
12	Фоновое озеро	8,3	0,15	20	1,6	7,6	10	19	0,27	0,001	0,03	0,003
11	Устье р. М. Барлак	7,99	0,33	12	1,6	7,8	12	70	0,55	0,001	0,06	0,0004

Таблица 19. – Характеристика поверхностных вод участка влияния хвостохранилища НЗХК (летняя межень 2014 г.)



Рисунок 37. – Геологическая колонка и содержание урана и тория в дамбе первой секции

Последним видом твердых технологических осадков, накопившихся в пруду являются уранат-известковые илы, которые нарабатываются в современных технологических процессах производства ТВЭЛов. Полиуранат-известковые илы существенно отличаются по своим химическим особенностям от хвостов переработки руд. Если в рудных хвостах главный объем вещества представлен природными минералами, то в шламах основная масса представлена гипсом и в меньшей степени первичными минеральными фазами. Типоморфным отличием илов является обедненность их Ті, Мп, V. Гораздо меньше в них железа, меди, цинка, свинца, молибдена, мышьяка, иттрия, хрома, никеля и стронция. Обращает внимание резкое обогащение части илов цирконием свыше 1 и до 4 кг/т. Скорее всего, это отходы производства оболочек тепловыделяющих элементов или его сплавов с оловом, железом, хромом и никелем (циркалоя). Известковые илы по большей части обогащены ураном. Обедненные им участки встречены в основном в нижних горизонтах линзы илов, где отмечены колебания содержаний от 0,3 до 0,5 кг/т. С поверхности в этих илах до глубины 20 и более сантиметров отмечены «ураганные» концентрации урана (килограммы в тонне). Этот уран прочно связан в уранатах, равновесных с щелочными техническими водами, сливаемыми заводом. Такие воды в массе очищены по урану до концентраций менее 1 мг/л. Однако главная масса вод пруда оказывается в разное время обогащенной ураном до содержаний от 2 до 5-6 мг/л. Источником этого урана является не полиуранаты известковых илов, а соединения урана, заключенные в загипсованных песках и шламах, наработанных в ходе сернокислотного недоизвлечения урана из рудных концентратов. Помимо уранатов в этих хвостах присутствуют остаточные первичные минералы урана несолевого и солевого характера. К первым относятся сложные оксиды и гидроксиды, такие как гидронастуран, студтит, скупит, кальцуранит, ко вторым простые и двойные соли – силикаты, карбонаты, сульфаты, например, соддиит, бетауранотил, ураноталлит, уранопилит и др. Известковые илы образуют выдержанный поверхностный плащ мощностью от 0,2 м в бортах пруда до 0,7-0,8 м в юго-западной части. Согласно данным космической съемки они выстилают не всё ложе пруда вплоть до плотины, а образуют некоторое подобие подводного конуса выноса, образованного сбросом пульпы из одного пункта в течение десятилетий. Отсюда видно, что на значительной площади пруда сбросные воды завода приходят в контакт не только с равновесными с ними известковыми осадками, но и с гипсосодержащими шламами и песками.

Уран в отходах 1-го и 2-го поколений находится преимущественно в разных по составу и растворимости минеральных формах (хотя и там и там присутствуют уранаты). Пески слагают плотину и приплотинную часть пруда, а шламы всю остальную часть чаши. Эти два вида отходов 1-го поколения характеризуются четкими визуально устанавливаемыми типоморфными отличиями. Серые до темно-серого цвета пески представляют продукты первичной стадии выщелачивания урана из измельченной до 0,6 мм руды. Коричневые до бурых шламов, сложенные более тонкими частицами – это продукты дальнейшей переработки рудного вещества.

По мере продвижения фронта известково-илистого покрова с В-ЮВ (от пункта слива) на 3-СЗ в направлении к плотине происходит смешение белого ила с коричневым шламом. Таким путем формируется переменной мощности смешанный слой двух осадков в невыдержанных пропорциях. Смеси тонкодисперсных осадков 2-го и 1-го поколений имеют переходные химические характеристики. Они то богаче гипсом, то известью. В них то достаточно много, то мало марганца (который добавлялся в рудные концентраты для окисления урана). Почти вдвое в них меньше железа, чем в рудных шламах, четко прослеживается тенденция убыли ванадия, никеля. Также резко падают содержания меди, цинка, свинца, молибдена, мышьяка, стронция и иттрия. Однако содержания циркония и урана не только сравнимы с содержаниями этих элементов в шламах, но в отдельных пробах намного превосходят их в 6,5-6,9 раз (по Zr) и в 16,6-16,9 раз (по U). Именно в смешанных отходах скважины C-11 встречено максимальное количество урана, равное почти 8,3 кг/т. Здесь уместно сказать, что по содержанию урана известковые илы превосходят рудные гипсосодержащие пески и шламы. Он в них находится в

нерастворимых уранатах и не способен обогащать сбросные воды бассейна. Они обогащаются ураном из песков и шламов, который здесь достигает содержаний в 0,5 кг/т и местами более.

На основе натурных наблюдений, а также архивных данный поверхности снятой до сооружения шламоотстойников были построены геоинформационные модели тела шламов.

Рудные пески. В основу модели легли геологические разрезы, полученные при бурении в дамбе сети наблюдательных гидрологических скважин, а также скважины, пробуренные исполнителем в течении 2001-2003 гг. Предполагалось, что рудная часть дамбы не поднимается выше отметки 187 метров, а с боков и снизу ограничена склонами лога, в котором размещена вторая секция. При этих условиях объём рудных песков составляет ~ 31000 м³.

Рудные шламы. Тело, сложенное рудными шламами, представляет собой линзу неправильной формы – снизу она ограничена поверхностью лога, в котором расположено хвостохранилище, сверху поверхность субгоризонтальна и находится на уровне 189 (южная и центральные части) – 190 (северо-западная часть) метров. С юга залежь ограничена плотиной. Объём рудных шламов составляет ~ 620000 м³.

Известковые илы. Известковые илы залегают тонким слоем на рудных шламах, максимальная мощность тела отмечена в северо-западной части, где она достигает одного метра. К югу и востоку мощность слоя илов уменьшается до полного выклинивания. Площадь слоя 52,6 тысячи м², средняя мощность 0,5 метра. Таким образом объём рудных шламов составляет ~ 26300 м³.

Характеристика донных отложений Пашенского лога

Воздействие на отложения Пашенского лога, за пределами шламоотстойника выражается как в изменении гидродинамического режима (сброс значительных объёмов техногенных растворов привел к формированию заболоченной поймы), так и в изменении геохимической специфики (солоноватые сульфатно-хлоридные натриево-кальциевые воды заменили фоновые пресные гидрокарбонатные магниево-кальциевые), по-видимому, началось с момента формирования хвостового хозяйства. В результате в Пашенском логу была сформирована серия аномалий на донных отложениях. В разрезе которых выделяются органоминеральные отложения с поверхности и подстилающие их глинистые отложения.

В ходе многолетнего изучения системы установлено, что максимальные концентрации урана и его дочерних элементов отмечаются на участке болота непосредственно за границами второй секции. В разные годы в этих отложениях отмечались концентрации урана до 0,1 % в пересчете на массу сухого вещества. Распределение урана на этом участке имеет мозаичный характер и изменяется в весьма широких пределах, не опускаясь ниже 200 г/т. Эти концентрации говорят о том, что несмотря на постоянное торфообразование в верхней части разреза, за счет постоянного отмирания органики, разбавления содержания радионуклидов не происходит.

Отчасти это связано с продолжающимся загрязнением, которое распространяется с водами второй секции [Богуславский 2016]. Вторая из причин вызвана тем, что часть радионуклидов, которая находится в форме гидратированных ионов, связана с органоминеральными отложениями не с прочными ковалентными связями, а относительно слабыми водородными связями. Эти гидратированные ионы легко образуют связи и также легко отделяются от матрицы. Скорость диффузии таких ионов зависит от температуры, ионного состава раствора и скорости движения воды в грунте. Часть урана связана с гидрооксидами марганца (источник марганца рудные хвосты и пиролюзит, использовавшийся в технологии при переработке рудных концентратов), часть содержится в виде собственных урановых фаз с фосфором и мышьяком (Рисунок 38). Однако основной объём урана связана с органикой (раздел 15), на Рисунке 39 показаны контуры урановой аномалии в отложениях Пашенского болота, согласно нашим оценкам, она содержит ~ 20 тонн урана.



Рисунок 38. – СЭМ-микрофотография образца торфа (р. Качимовский, техно-природная система НЗХК). Элементный состав показан в Таблице 20

Точка	Si	Al	Fe	Mn	Ca	Na	K	U	As	Р	0
1	4,83	1,68	н/о	28,93	2,77	1,45	0,38	18	3,28	1,99	35,32
2	42,7	0,75	н/о	5,97	0,89	0,45	0,15	1,87	н/о	н/о	46,55
3	0,19	2,24	н/о	50,52	3,38	1,8	0,22	н/о	н/о	0,24	39,3
4	н/о	н/о	0,38	0,59	н/о	н/о	н/о	59,32	7,4	5,13	27,16
5	0,3	н/о	0,48	4,52	0,89	н/о	н/о	50,37	7,78	4,39	31,26

|--|

Далее по направлению движения вод Качимовского, а затем Пашенского ручьев содержание радионуклидов в донных отложениях постепенно снижается. Отдельные флуктуации как в большую, так и в меньшую сторону прослеживаются на всем протяжении потока.



Рисунок 39. – Контуры урановой аномалии в отложениях Пашенского болота. Желтым выделен участок с концентрацией выше 20 г/т. На юге показаны контуры второй секции, на севере урановая аномалия прослеживается в отложениях Качимовского озера. Цифрами показаны концентрации урана в отдельных точках.

Пруды, которыми перегорожен Пашенский лог представляют интерес так как аккумулируя большие объемы воды они нивелируют сезонные колебания уровней и составов вод. При впадении потока в пруд его скорость снижается практически до нулевых значений, поэтому эти пруды являются не только геохимическим, но еще и гидродинамическим барьером, на котором происходит практически полное осаждение взвесей. Расстояние от хвостохранилища до Качимовского пруда составляет 3200 метров, до Гнилого – 6800 метров. Снижение воздействия происходит, с одной стороны, по причине постепенного разбавления ручья чистыми притоками, а с другой очисткой грунтовых вод на донных отложениях. По интенсивности воздействия на них комбината они сильно различаются. Минерализация в Качимовском пруду составляет ~ 7 % от максимума (концентрация вод на выходе) в Гнилом ~ 3 %. Озерные донные отложения генетически связаны с отложениями заболоченного Пашенского лога. В оз. Качимовское отдельно выделен слой глинисто-карбонатных отложений с высоким содержанием ракушек. Подробная характеристика донных отложений приведена ниже. Для сравнения был обследован пруд на участке выше слияния Пашенского ручья выше смешения его вод с загрязненными водами техно-природной системы – озеро Фоновое (Рисунок 32).

Озеро Фоновое

Площадь свободной поверхности озера составляет 120,5 тыс м², рассчитанный объем воды – 353,7 тыс м³. Глубина озера плавно изменяется от 0,5 м в южной части водоема до 6,1 м в северной части, возле дамбы. Геологического разреза водоёма представлен на Рисунке 40.



Рисунок 40. – Геологический разрез оз. Фоновое

Мощность органоминеральных отложений на дне водоема изменяется от 0,6 до 1,1 м. Объем отложений, подсчитанный при помощи геоинформационного моделирования на основе данных промера глубин и геологического разреза, составляет 458,7 тыс м³. Отложения черного цвета тугопластичные характеризуются средней плотностью 1,01 г/см³. Коэффициент озоления равен 0,806.
Ниже скважинами глубиной 7,0-8,5 м вскрыты однородные глинистые отложения от бурого до серо-сизого цвета, тугопластичные. Средняя плотность составила 1,11 г/см³. Коэффициент озоления – 0,89. Минералогический состав тождественен отложениям краснодубровской свиты и представлен кварцем (~ 30 %), слюдой мусковитового типа со смектитовой компонентой (~ 30-35 %), плагиоклазом и КПШ (~ 10-15 %), каолинитом (~ 10 %), Мg-Fe хлоритом (~ 15-20 %), кальцитом (~5-10 %), присутствуют следы амфибола, гидраргиллита.

Отложения фонового озера были разделены на две группы: органоминеральные отложения верхнего слоя и подстилающие их глинистые и суглинистые отложения. Разделение отложений проводилось визуально, в дальнейшем некоторые уточнения вносились при лабораторной обработке грунтов. Особенностью фонового озера является продолжающаяся эрозионная деятельность по берегам водоема. Береговая линия отчетливо заторфована только на мелководной северной части озера, более глубокие участки под воздействием волновой деятельности продолжают размываться. Это приводит к тому, что в донные отложения постоянно продолжает поступать алюмосиликатная составляющая ИЗ вмещающих отложений краснодубровской свиты, В которой распределение элементов характерное ДЛЯ алюмосиликатных частиц. Органика в современных отложениях играет подчиненную роль, это хорошо заметно по коэффициенту озоления. Если в верхней части разреза он изменяется от 0,36 (в отдельных немногочисленных пробах) до 0,93, составляя в среднем 0,79, то в подстилающих грунтах он находится в интервале от 0,86 до 0,98, составляя в среднем 0,92. Эта дельта в 13 процентов, очевидно, и представляет органику в сочетании с незначительной долей органического карбоната.

Учитывая близость этих отложений, становятся понятны незначительные различия в содержании основных проанализированных петрогенных компонентов в разных озерах. Как видно из Таблицы 21, изменение содержания калия и титана укладываются в погрешность измерения. Увеличение содержания кальция более чем на процент связано с присутствием пресноводных обитателей. Более интересным представляется заметное увеличение концентраций марганца и железа, которое связано с накоплением этих элементов из вод.

Распределение радиоактивных элементов подчиняется схожей закономерности как с распределением петрогенных элементов. Учитывая незначительные концентрации урана, наиболее точной представляется оценка, проведенная методом рентгено-флуоресцентного анализа. Данный метод фиксирует уран при концентрациях выше 0,5 г/т. Но даже при его использовании, в половине проб органоминеральных отложений и большей части проб из подстилающих глинистых пород, концентрация урана не превышает 0,5 г/т. В остальных пробах она изменяется от 1 до 4,19 г/т. Суммарная альфа-активность изменяется от 100 до 1600 Бк/кг, то

есть в среднем 735 Бк/кг. Изотоп урана 235 не был обнаружен ни в одной из проб, так же, как и изотопы: висмут-214 и свинец-214. Единственный изотоп из всех дочерних элементов урана, который определен в отложениях – это радий 226, имеющий естественную природу. Его концентрация изменяется от 21,5 г/т до 68 г/т (среднее 40 г/т) в органоминеральных отложениях и от 22,6 г/т до 38,9 г/т (среднее 30 г/т) в глинистых отложениях.

Таблица 21. – Статистические характеристики распределения ряда петрогенных элементов в отложениях Фонового озера

Элемент	Ед.	Орг	ано-мин отложе	еральные ения	Глинистые отложения			
Элемент	ИЗМ.	Мин	Макс	Среднее	Мин	Макс	Среднее	
К	%	0,37	2,15	1,46	1,23	2,34	1,58	
Ca	%	1,31	8,89	3,67	1,02	3,61	2,56	
Ti	%	0,15	0,60	0,39	0,29	0,65	0,39	
Mn	%	0,04	0,39	0,15	0,04	0,19	0,09	
Fe	%	2,11	20,09	5,32	2,13	3,90	2,99	

Фоновые концентрации тяжелых металлов в отложениях приведены в Таблицах 22 и 23. Концентрации тяжелых элементов в Российской Федерации не нормируются, поэтому они приводятся в качестве справочных значений для сопоставления с отложениями Качимовского и Гнилого озер.

Анализируя выборку в целом, можно отметить, что отдельные распределения находятся в интервале значений характерных для почв и донных отложений южной части Западно-Сибирской равнины [Экогеохимия Западной Сибири, 1996]. В условиях природных ландшафтов концентрации элементов зачастую определяются соотношением между органическими и алюмосиликатными составляющими. А при преобладании алюмосиликатного вещества почвы наследуют микроэлементный состав отложений краснодубровской свиты. Таблица 22. – Статистические характеристики распределения радиоактивных элементов в

Элемент	Ед.	Орга	аноминера отложени	льные я	Глинистые отложения			
	ИЗМ.	Мин	Макс	Среднее	Мин	Макс	Среднее	
Ra-226	Бк/кг	21,5	67,8	40,2	22,6	38,9	30,0	
Th-232	Бк/кг	7,2	33,2	27,6	24,2	41,3	29,6	
K-40	Бк/кг	48,0	460,8	349,4	359,5	468,6	422,8	
Активность естественных изотопов	Бк/кг	37,1	131,6	107,4	89,1	131,8	104,9	
U (Гамма- спектрометрия)	г/т	< 0,50	23,00	1,25	-	-	< 0,50	
Суммарная альфа- активность	Бк/кг	98,00	1600,00	497,50	82,00	360,00	211,00	
Th (PΦA)	г/т	2,43	7,85	5,43	4,50	8,10	6,12	
U (РФА)	г/т	< 0,50	4,19	2,94	< 0,50	5,96	< 0,50	

отложениях Фонового озера

Таблица 23. – Статистические характеристики распределения тяжелых металлов в отложениях Фонового озера

Droverr	Ед.	Орг	аноминеј отложен	ральные ния	Глинистые отложения			
Элемент	ИЗМ.	Мин	Макс	Среднее	Мин	Макс	Среднее	
V	г/т	56,00	136,95	89,52	50,30	104,51	69,99	
Cr	г/т	43,00	199,35	92,07	50,40	132,78	75,35	
Ni	г/т	15,39	60,67	39,83	28,20	50,20	37,75	
Cu	г/т	13,33	97,25	30,98	13,20	27,40	21,57	
Zn	г/т	42,30	114,20	65,03	38,90	63,49	47,84	
As	г/т	2,20	357,99	57,71	1,40	30,00	8,97	
Pb	г/т	9,90	33,79	17,46	10,80	16,80	12,43	
Mo	г/т	0,42	3,23	1,15	0,43	1,89	0,91	

Озеро Качимовское

Озеро Качимовское. Площадь свободной поверхности озера составляет 112,2 тыс м², рассчитанный объем воды – 93,7 тыс м³. Глубина озера небольшая, плавно увеличивающаяся от 0,3 м в южной части водоема до почти 2 м в северной части, возле дамбы. Линия геологического разреза представлена на Рисунке 41. Как видно, поверхность суглинистых отложений в чаше озера гипсометрически находится на 1,5 м ниже поверхности суглинистых отложений в нижном бъёфе дамбы. Проектные документы по этим прудам не сохранились, по нашему мнению это связано с механическим удалением грунта из чаши пруда для отсыпки дамбы.

В донных отложениях водоема четко выделяются три слоя: органоминеральный слой с высоким коэффициентом озоления, карбонатизированные глинистые отложения и подстилающие их глинистые образования.

Органоминеральный слой представлен торфянистыми отложениями черного цвета. Вскрыт скважинами со дна озера до глубины 0,7-2,5 м. Мощность слоя около 2,0 м. Объем отложений, посчитанный при помощи моделирования на основе данных промера глубин и геологического разреза, составляет 179,7 тыс м³. Средняя плотность по слою равна 0,53 г/см³. Коэффициент озоления изменяется от 0,17 до 0,9 в среднем по слою составляет 0,664.

Карбонатизированные глинистые отложения светло-серого или белесого цветов, пластичные, вскрыты скважинами в интервале глубин от 0,7-2,5м до 3,0-4,5 м. Мощность слоя до 1,8 м. Объем отложений, посчитанный при помощи моделирования на основе данных промера глубин и геологического разреза, составляет 152,4 тыс м³ (Рисунок 41). Средняя плотность по слою равна 0,45 г/см³. Коэффициент озоления в среднем по слою составляет 0,548. В образцах большое количество раковин пресноводных моллюсков, иногда достигающих нескольких сантиметров в длину (Рисунок 42).



Рисунок 41. – Геологический разрез оз. Качимовское



Рисунок 42. – Раковина пресноводного моллюска в карбонатизированных донных отложениях оз. Качимовское

Минеральный состав представлен в основном кальцитом. Содержание карбоната кальция в слое находится в интервале от 60 до 71 %. Остальные минералы присутствуют в количестве первых процентов: плагиоклаз, кварц, КПШ, пирит, цеолит, арагонит.

Под органоминеральными и карбонатизированными отложениями скважин глубиной 6,0-9,2 м вскрыты глинистые образования от серо-зеленого до преимущественно сизого цвета, тугопластичные. Средняя плотность составила 0,90 г/см³. Коэффициент озоления – 0,912. Минералогический состав тождественен отложениям краснодубровской свиты и представлен кварцем (~ 30 %), слюдой мусковитового типа со смектитовой компонентой (~ 30-35 %), плагиоклазом и КПШ (~ 10-15 %), каолинитом (~ 5-15 %), Мg-Fe хлоритом (~ 5-15 %), кальцитом (~10 %), в количестве первых процентов присутствует амфибол, а также следы сидерита, доломита.

Из всех трех исследованных объектов озеро Качимовское отличается по нескольким параметрам. Во-первых, уровень воды в Качимовском пруду уже долгое время снижен до минимально возможных значений. Благодаря этому, пойма ручья постепенно переходит в озеро, и более чем на половину заросла камышом. В своих построениях южную границу мы проводили по линии исчезновения кустарниковой растительности. Однако это ограничение является достаточно формальным, так как, судя по более ранним работам, когда выполнялось бурение ручья, от второй секции до дамбы второй секции отложения поймы ни генетически, ни по содержанию природных и антропогенно привнесенных элементов не отличаются от отложений мелководной части Качимовского озера. Из-за небольшой глубины по берегам этого пруда практически не развиты эрозионные процессы, и большую роль в накоплении осадков играет накопление отмирающей органики. Фактически Качимовское озеро представляет собой формирующийся торфяник низинного типа. В отдельных пробах коэффициент зольности опускается до 24%. Во-вторых уникальной особенностью Качимовского пруда является подстилающий органические отложения выдержанный мощный карбонатный слой с содержанием кальцита (CaCO₃) от 60 до 71 %. Поскольку контуры этого тела полностью повторяют ложе второй секции, то очевидно, что слой формировался в результате выпадения озерных отложений после его формирования. Этот слой имеет смешанный биогенно-хемогенный генезис, в нем отмечается обилие фрагментов раковин – представителей пресноводных сообществ. Биогенный карбонат широко представлен в отложениях пресных водоёмов, однако накопление такого мощного слоя на данном объекте и отсутствие его аналогов в фоновом озере и нижележащем озере гнилом позволяют предположить, что его формирование проходило при участии кальция, поступающего из шламохранилищ. Причем в настоящее время в формирующихся органических отложениях карбонат отмечается только в отдельных пробах, поэтому можно констатировать, что изменение осадконакопления произошло в последнее время и может быть связано со снижением уровня пруда.

Отложения Качимовского озера были разделены на три группы: органоминеральные отложения верхнего слоя, карбонатный слой и подстилающие их глинистые и суглинистые отложения. Разделение отложений проводилось визуально, а в дальнейшем некоторые уточнения вносились при лабораторной обработке грунтов. Коэффициент озоления для отложений верхней части разреза изменяется от 0,17 до 0,91, при этом в среднем составляя 0,69. А в подстилающих грунтах он находится в интервале от 0,80 до 0,97 в среднем составляя 0,87.

В Качимовском озере как в органоминеральных, так и в глинистых отложениях, содержание основных петрогенных элементов несколько ниже отложений Фонового озера. Единственным исключением является марганец, содержание которого на 0,02 % возрастает во всех типах отложений (Таблица 24).

На распределение в Качимовском озере радиоактивных элементов отчетливо сказывается влияние стоков НЗХК. В отличие от Гнилого озера, где это влияние ограничивается слоем один – два метра, в Качимовском озере повышенные концентрации урана отмечаются в поверхностном слое органоминеральных отложений и в подстилающем его карбонатном слое. Подстилающий слой глин является естественным водоупором, и повышенные концентрации урана отмечаются только в самой верхней части слоя. Типичное распределение радиоактивных элементов по разрезу скважины приведено в Таблице 25.

В таблице отчетливо виден переход от органоминеральных отложений к глинистым. Суммарная альфа-активность изменяется от 400 до фоновых 1800 Бк/кг. Изотоп урана-235 был обнаружен практически во всех пробах верхнего слоя, его активность изменяется от 27 до 260

Бк/кг. В пробах карбонатного горизонта он зафиксирован только в 25% проб и только в одной пробе из подстилающих глинистых пород.

Элемент Ед.		Органоминеральные отложения]	Карбонатные отложения			Глинистые отложения		
ИЗМ.	Мин	Макс	Среднее	Мин	Макс	Среднее	Мин	Макс	Среднее		
К	%	0,09	2,54	1,10	0,01	1,50	0,36	0,47	1,80	1,37	
Ca	%	1,08	10,00	3,12	1,01	27,00	14,24	0,77	8,41	2,58	
Ti	%	0,08	0,70	0,29	0,01	0,29	0,11	0,12	0,43	0,30	
Mn	%	0,04	1,24	0,17	0,02	0,12	0,05	0,02	1,07	0,11	
Fe	%	0,94	9,10	2,53	0,22	1,98	0,87	1,25	7,82	2,37	

Таблица 24. – Статистические характеристики распределения ряда петрогенных элементов в отложениях Качимовского озера

	N⁰	глубина (м)	грунт	Th, г/т	U, г/т	U(Ra) Бк/кг	САА Бк/кг	U-235 Бк/кг	Ві-214 Бк/кг	Рb-214 Бк/кг
1	К-3-1	0,5-1,0	органо-минеральные отложения	5,2	97,50	628,0	1800	169	350	436
2	К-5-2	1,5-2,0	органо-минеральные отложения	4,1	21,00	30,7				
3	К-5-3	2,0-2,3	глина св. серая с ракушками	2,8	12,00	19,8	1000	< 20	< 7	< 7
4	К-5-4	2,5-3,0	глина св. серая с ракушками	3,0	1,70	36,5				
5	К-5-5	3,0-3,5	глина св. серая с ракушками	3,1	2,20	19,8	440	< 20	< 7	< 7
6	К-5-6	3,7-4,0	глина сизого цвета	5,9	4,90	44,9				
7	К-5-7	4,0-4,5	глина сизого цвета	4,7	< 0,5	69,7				
8	К-5-8	4,5-4,9	глина сизого цвета	6,5	< 0,5	57,9	470	< 20	< 7	< 7
9	К-5-9	5,0-5,5	глина сизого цвета	5,6	< 0,5	54,7				
10	К-5-10	5,5-6,0	глина сизого цвета	6,7	< 0,5	40,4				
11	К-5-11	6,0-6,5	глина сизого цвета	4,6	< 0,5	28,8	253	< 20	< 7	< 7
12	К-5-12	6,5-7,0	глина сизого цвета	4,1	< 0,5	30,2				
13	К-5-13	7,0-7,5	глина сизого цвета	6,1	< 0,5	57,9	390	< 20	< 7	< 7

Таблица 25. – Распределение радиоактивных изотопов и ртути по глубине в отложениях Качимовского озера

Изотопы висмут-214 и свинец-214 были обнаружены только в половине проб из поверхностных отложений, а в пробах карбонатов и глинистых пород они фиксируются только в единичных пробах, причем в последнем случае пробы отобраны в интервале от 2,7 до 4,0 метров. Радий-226, дочерний изотоп урана-238, имеет естественную природу. Его активность изменяется от 22,3 до 58,7 в глинистых отложениях. Исключение составляет только одна проба, отобранная у береговой линии, интенсивность радия в которой составила 358 Бк/кг. В карбонатных отложениях его содержание возрастает под влиянием загрязнения. В органоминеральных отложениях концентрации радия распределены хаотично от концентраций, незначительно превышающие фоновые значения, до пиковых значений (Таблица 26).

Таблица 26. – Статистические характеристики распределения радиоактивных элементов в отложениях Качимовского озера

Элемент	Ед.	Орг	аномине отложе	ральные ния	Карбс	натные с	отложения	Глинистые отложения		
	ИЗМ.	Мин	Макс	Среднее	Мин	Макс	Среднее	Мин	Макс	Среднее
Ra-226	Бк/кг	30,7	934	154	15,4	114	43,8	22,3	358	62,7
Th-232	Бк/кг	12,2	37,8	24,1	2,7	29,9	14,7	8,7	40,0	28,0
K-40	Бк/кг	102	553	353	12,3	395	170	44,2	513	430
Активность естественных изотопов	Бк/кг	55,4	967	214	30,4	177	76,8	75,8	427	136
U (гамма- спектрометрия)	г/т	14,0	290	82,1	5,0	75,0	27,8	7,5	123	65,0
Суммарная альфа- активность	Бк/кг	550	11000	2660	176	1900	750	110	2400	569
U-235 (гамма- спектрометрия)	Бк/кг	27,1	259	136	76,4	110	93,2	-	-	216
Ві-214 (гамма- спектрометрия)	Бк/кг	38,0	383	139	17,7	60,3	39,0	-	-	16,3
Рb-214 (гамма- спектрометрия)	Бк/кг	39,7	442	164	22,9	64,0	43,5	-	-	19,9
Th (PΦA)	г/т	3,2	16,3	7,6	1,6	7,9	4,9	1,7	9,8	5,3
U (ΡΦΑ)	г/т	12,5	287,8	72,8	1,7	79,5	19,0	< 0,5	163	4,1

Концентрация тяжелых металлов в отложениях озера Качимовское на 15-30 % процентов ниже по сравнению с отложениями Фонового озера, это связано с тем, что основная масса этих элементов фоновая и изначально связана с алюмосиликатными частицами вмещающих отложений. Очевидно, что возрастание концентраций тяжелых металлов в отложениях Гнилого озера никак не связано с влиянием завода. Поскольку, если бы источником был завод, они

накапливались бы и в Качимовском озере, так как условия близки. Единственным элементом, источником которого является завод, это молибден, его средняя концентрация в донных отложениях Гнилого и Качимовского озер увеличивается в 13 и 38 раз соответственно (Таблица 27).

Элемент Ед.		Органоминеральные отложения]	Карбона отложе	тные ния	Глинистые отложения		
Элемент	ИЗМ.	Мин	Макс	Среднее	Мин	Макс	Среднее	Мин	Макс	Среднее
V	г/т	12,9	329	72,2	8,9	45,2	25,8	38,5	80,0	54,3
Cr	г/т	10,9	128	59,7	5,6	43,7	21,2	32,4	86,0	54,7
Ni	г/т	12,6	88,5	41,6	7,1	33,9	17,4	23,5	47,8	31,7
Cu	г/т	10,1	53,5	27,5	4,7	24,1	11,2	9,4	24,0	16,6
Zn	г/т	22,4	112	59,8	11,3	48,3	25,5	24,7	55,0	40,6
As	г/т	3,9	416	47,0	2,5	23,2	9,4	1,0	53,0	9,6
Pb	г/т	3,4	31,1	15,0	1,1	9,9	4,3	6,3	23,0	10,3
Мо	г/т	1,4	65,5	15,2	0,5	11,7	2,5	0,2	21,5	2,4

Таблица 27. – Статистические характеристики распределения тяжелых металлов в отложениях Качимовского озера

Озеро Гнилое

Площадь свободной поверхности озера составляет 98,4 тыс м², рассчитанный объем воды – 162,9 тыс м³. Глубина озера увеличивается в северном направлении от 0,3 м у южного берега до 4,1 м в северной части, возле дамбы. Карта фактического материала и линия геологического разреза представлена на Рисунке 43.

Мощность органоминеральных отложений на дне водоема изменяется от 1,7 до 2,9 м. Объем отложений, посчитанный при помощи моделирования на основе данных промера глубин и геологического разреза, составляет 300,3 тыс м³. Отложения от темно-серого до черного цвета тугопластичные, иногда ожелезненные. Характеризуются средней плотностью 0,49 г/см³. Коэффициент озоления равен 0,896.



Рисунок 43. – Геологический разрез оз. Гнилое

Ниже скважинами глубиной 9,5 м вскрыты глинистые отложения серого цвета, тугопластичные. Средняя плотность составила 1,25 г/см³. Коэффициент озоления – 0,899. Минералогический состав тождественен отложениям краснодубровской свиты и представлен кварцем (~ 30 %), слюдой мусковитового типа со смектитовой компонентой (~ 30-35 %), плагиоклазом и КПШ (~ 10-15 %), каолинитом (~ 10 %), Мg-Fe хлоритом (~ 15-20 %), кальцитом (~5-10 %), присутствуют следы амфибола, гидраргиллита.

Как и отложения Фонового озера, осадки Гнилого озера были разделены на две группы: органоминеральные отложения верхнего слоя и подстилающие их глинистые и суглинистые отложения. Эрозионная деятельность, широко проявленная по береговой линии Фонового озера, распространена и на западном берегу Гнилого озера. Илистая составляющая вмещающих пород накапливается в глубоководных частях озера, а на отдельных участках мелководья формируются преимущественно песчаные (кварц-полевошпатовые отложения). Береговая линия Гнилого озера заторфована на мелководной северной и отчасти на восточной частях озера. Эрозионные процессы приводят к тому, что в донные отложения постоянно продолжает поступать алюмосиликатная составляющая из вмещающих отложений краснодубровской свиты. Органика играет подчиненную роль непосредственно в донных осадках и в подстилающих породах. Подстилающие породы практически не отличаются от отложений фонового озера, органоминеральные отложения содержат несколько меньший процент органики. В органоминеральных отложениях он изменяется от 0,75 до 0,98 составляя в среднем 0,89, а в подстилающих грунтах он находится в интервале от 0,79 до 0,95 составляя в среднем 0,91. Статистические характеристики петрогенных элементов даны в Таблице 28, а радиоактивных изотопов и ртути приведены в Таблице 29.

Таблица 28. – Статистические характеристики распределения ряда петрогенных элементов в

Элемент	Ед.	Орі	ганомин отложе	еральные ения	Глинистые отложения		
	ИЗМ.	Мин	Макс	Среднее	Мин	Макс	Среднее
К	%	1,23	2,71	1,70	1,56	2,29	1,97
Ca	%	0,96	5,97	2,24	1,74	4,37	3,15
Ti	%	0,31	0,72	0,44	0,39	0,52	0,47
Mn	%	0,03	0,51	0,13	0,05	0,10	0,07
Fe	%	1,93	6,47	3,54	2,66	4,29	3,58

отложениях Гнилого озера

Сравнивая отложения Гнилого озера с отложениями фонового по содержанию петрогенных компонентов, можно отметить, что в отложениях подстилающих грунтов колебания содержания не выходят за 0,6 %, попадая в разброс вариаций фоновых значений. В органоминеральных отложениях заметно ниже содержание калия (более чем на один процент - 1,43) и не отмечается накопления железа в верхней части разреза. По содержанию железа, эти отложения практически не отличаются от подстилающих их глинистых осадков.

Более интересным представляется распределение в Гнилом озере радиоактивных элементов. На них отчетливо сказывается влияние стоков завода химконцентратов. Все влияние сосредоточено в верхнем слое отложений, глубиной до двух метров, причем наиболее отчетливое влияние отмечается в слое до одного метра, а в интервале 1-2 метра содержания носят следовые концентрации. Типичное распределение радиоактивных элементов приведено в Таблице 30. Повышенные содержания урана не проникают глубже, чем на 70 сантиметров. Концентрации урана в 2 и 2,5 грамма на тонну, которые отмечаются на глубине 1,2-1,5 метра и 1,5-1,7 метра нельзя однозначно записать в техногенные, так как такие содержание не выходят за диапазон фоновых значений, также среди отложений Гнилого озера отмечены концентрации урана до 4,2 г/т. Суммарная альфа-активность изменяется от 500 до 1000 Бк/кг. Изотоп урана-235 был обнаружен лишь в нескольких пробах самого верхнего слоя.

	N⁰	глубина (м)	грунт		U(РФА), г/т	U(Ra) Бк/кг	САА Бк/кг	U-235 Бк/кг	Ві-214 Бк/кг	Рb-214 Бк/кг
1	Г-1-1	0-0,3	органо-минеральные отложения	8,8	18,10	48,5	389	< 20	< 7	< 7
2	Г-1-2	0,5-0,7	органо-минеральные отложения	7,0	5,90	36,5	1000	< 20	<7	< 7
3	Г-1-3	0,7-1,2	органо-минеральные отложения	7,8	< 0,5	54,6				
4	Г-1-4	1,2-1,5	органо-минеральные отложения	8,1	2,50	32,7	878	< 20	7	< 7
5	Г-1-5	1,5-1,7	органо-минеральные отложения	7,3	2,00	31,7				
6	Г-1-6	2,0-2,5	глинистые отложения св. серого цвета	7,8	< 0,5	29,7	350	< 20	< 7	< 7
7	Г-1-7	2,5-3,0	глинистые отложения св. серого цвета	8,4	< 0,5	30,8				
8	Г-1-8	3,0-3,5	глинистые отложения св. серого цвета	5,7	< 0,5	39,5				
9	Г-1-9	3,5-4,0	глинистые отложения св. серого цвета	5,0	1,00	34,7	440	< 20	< 7	< 7
10	Г-1-10	4,0-4,5	глинистые отложения св. серого цвета	6,9	< 0,5	33,1				
11	Г-1-11	5,0-5,5	глинистые отложения св. серого цвета	7,1	< 0,5	36,0				
12	Г-1-12	6,0-6,5	глинистые отложения св. серого цвета	8,0	< 0,5	53,5	480	< 20	< 7	< 7
13	Г-1-13	7,0-7,5	глинистые отложения св. серого цвета	5,1	< 0,5	22,4				
14	Г-1-14	8,0-8,5	глинистые отложения св. серого цвета	5,6	< 0,5	34,0				
15	Г-1-15	9,0-9,5	глинистые отложения св. серого цвета	7,7	< 0,5	40,3	405	< 20	< 7	< 7

Таблица 29. – Распределение радиоактивных изотопов и ртути по глубине в отложениях Гнилого озера

В большинстве проб он находится на уровне ниже порога обнаружения. В подстилающих глинистых отложениях он не отмечен ни в одной из проб. Изотопы висмут-214 и свинец-214 были найдены только в одной пробе глинистых отложений с глубины 2,5 метра. В приповерхностных отложениях в большинстве проб концентрация этих изотопов ниже порога обнаружения и только в трех пробах находится в интервале от 10 до 80 Бк/кг. Радий-226, дочерний изотоп урана-238, имеет естественную природу, и его концентрация изменяется от 24,2 г/т до 48,3 г/т (среднее 32,8 г/т) в глинистых отложениях. Однако в нескольких пробах, кроме естественной компоненты, имеет место и привнесенная составляющая, в которой максимальное содержание радия составляет 182 Бк/кг. Такие концентрации могут отмечаться и в фоновых обстановках, где они связаны со скоплением рудных и акцессорных минералов, однако это почти всегда хорошо коррелирует с торием, чего в данном случае не отмечается. В отдельных поверхностных пробах отмечен цезий-137, имеющий, по всей видимости, атмосферную природу.

				1				
Элемент	Ед.	Орга	но-минер отложени	альные 1я	Глинистые отложения			
	изм.	Мин	Макс	Среднее	Мин	Макс	Среднее	
Ra-226	Бк/кг	18,2	182	39,1	24,2	48,3	32,8	
Th-232	Бк/кг	10,8	43,6	29,4	26,0	38,5	31,7	
K-40	Бк/кг	361,8	681,2	450,9	438,9	618,3	511,3	
Активность естественных изотопов	Бк/кг	64,5	273,9	116,3	103,6	141,7	117,8	
U (гамма- спектрометрия)	г/т	1,10	200,00	22,43	-	-	-	
Суммарная альфа- активность	Бк/кг	150	2800	807	178	1300	863	
U-235 (гамма- спектрометрия)	Бк/кг	< 20	152,00	< 30	-	-		
Bi-214 (гамма- спектрометрия)	Бк/кг	5,00	67,0	35,5	< 7	26	< 7	
Рb-214 (гамма- спектрометрия)	Бк/кг	11,00	78,0	39,8	< 7	26	< 7	
Th (PΦA)	г/т	3,00	15,5	6,98	5,00	9,80	7,37	
U (ΡΦΑ)	Γ/T	< 0,5	254,00	14,1	< 0,5	2,40	< 0,5	

отложениях Гнилого озера

Таблица 30. – Статистические характеристики распределения радиоактивных элементов в

Статистические характеристики распределения тяжелых металлов в отложениях Гнилого озера приведены в Таблице 31. Сравнительный анализ концентраций тяжелых металлов будет приведен ниже, совместно с анализом распределения тяжелых металлов в отложениях Качимовского пруда. На данном этапе лишь отметим, что концентрации этих элементов в среднем в полтора раза выше, чем в отложениях Фонового озера, однако это следствие флуктуаций природного фона, а не загрязнения отложений предприятием.

Таблица 31. – Статистические характеристики распределения тяжелых металлов в отложениях Гнилого озера

Элемент	Ед.	Орга	ано-мине отложен	ральные ния	Глинистые отложения			
Элемент	ИЗМ.	Мин	Макс	Среднее	Мин	Макс	Среднее	
V	г/т	38,90	144,00	84,58	62,00	137,00	98,50	
Cr	г/т	50,84	166,77	84,86	57,00	92,00	75,81	
Ni	г/т	27,86	64,00	43,68	37,20	63,00	51,79	
Cu	г/т	12,90	41,22	25,87	20,30	42,80	30,29	
Zn	г/т	29,11	107,12	62,73	48,80	87,00	67,05	
As	г/т	2,20	63,50	18,76	1,00	18,80	5,00	
Pb	г/т	8,80	24,43	14,88	11,80	17,30	14,40	
Мо	г/т	0,20	43,40	2,81	0,19	0,70	0,42	

На вопрос почему в отложениях нижележащего Гнилого озера отсутствуют в заметных концентрациях карбонаты образовавшие мощный слой в пределах Качимовского озера может быть несколько ответов: во-первых нет возможности узнать время создания этих прудов, не исключено что нижележащий пруд был построен на 10-20 лет позже Качимовского и в период когда активно откладывались карбонатные отложения он еще не был водоемом; во-вторых воды Пашенского ручья попадают в качимовский пруд сильно разбавленными, и условий для формирования карбонатов не возникают; в третьих можно предположить что при более активном сбросе кроме химического воздействия комбинат генерировал и тепловую аномалию, которая до

озера Гнилого уже не доходила, что ослабляло возможности биогенного формирования карбоната.

Ниже озера Гнилого аномальные концентрации урана в водах не фиксируются. Одной из последних заметных геохимических аномалий в донных отложениях отмечена на растоянии ~ 11 км (по тальвегу лога) от хвостохранилища в небольшой западине перед впадением Пашенского ручья в Барлак. Ручей на этом участке в маловодные годы в летнюю межень пересыхает, при этом минерализация вод может увеличиваться. Валовое содержание урана в донных отложениях этого участка 44 г/т (проба РД-4) при фактически фоновых концентрациях дочерних элементов: концентрация радия (по данным гамма-спектрометрии) составляет 54 Бк/кг, что попадает в область фоновых значений. Содержание других изотопов (²¹⁴Bi и ²¹⁴Pb) ниже порога обнаружения. После впадения в ручей Барлак, надфоновые концентрации радионуклидов в донных отложениях не отмечаются.

Обобщая результаты по техноприродной системе хвостохранилища НЗХК можно отметить, что распространению загрязнения препятствует ряд факторов: формирование низинного болота ниже шламохранилища; разбавление вод Пашенского ручья сбросом шламохранилища ТЭЦ, образование друх прудов на пути распространения загрязненного стока. Ha данный момент гидрохимическая аномалия связанная шламохранилищами с распростроняется до Гнилого озера, ниже выделить вклад НЗХК в состав вод проблематично. Аномальные содержания урана по большей части не распространяются ниже Качимовского озера. Уже в Гнилом озере валовые концентрации урана находятся на уровне фоновых значений, хотя анализ изотопов позволяет установить влияние завода. Ниже Гнилого озера установлена одна урановая аномалия связанная, по нашему мнению с периодическим пересыханием ручья в летнюю межень.

ГЛАВА 4. Экспериментальное моделирование процессов миграции.

14 Моделирование выщелачивания урана из низкоуровневых радиоактивных отходов

Схожие технологические подходы к нейтрализации остаточных содержаний урана в технологических растворах обуславливают схожие черты их фазового и минерального состава отходов, поступающих в шламохранилища. Как правило, хвосты содержат высокие концентрации серной и азотных кислот, что обуславливает необходимость их нейтрализации. Для этого в раствор с избытком добавляется раствор Ca(OH)2. При этом раствор пересыщается и из него активно начинают выпадать кальцит (CaCO₃), гипс (CaSO₄•2H₂O), доломит (CaMg(CO₃)₂), барит (BaSO₄), бассонит (CaSO₄•0,5H₂O). Если в исходных растворах содержатся высокие концентрации фторид-иона, то при нейтрализации происходит активное образование флюорита (CaF₂), который в отдельных случаях может быть одним из ведущих компонентов отходов. Кроме перечисленных простых соединений из раствора выпадают и сложные соли: бенторит (Ca₆(AlCr)₂ (SO₄)₃(OH)₁₂•26H₂O); $(Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O);$ эттрингит вольтаит $(K_2(Fe_5Fe_4)(SO_4)_{12} \bullet 18H_2O);$ параалюмогидрокальцит $(CaAl_2(CO_3)_2(OH)_4 \bullet 6H_2O);$ алюмонатриевыеквасцы (NaAl(SO₄)₂•12H₂O); рапидкрикит Ca₂(CO₃)SO₄•4H₂O и многие другие. Несмотря на исходно высокие концентрации нитрат-иона, благодаря высокой растворимости, нитраты в осадок не попадают и выходят вместе с жидкой фазой, схожая ситуация складывается с хлорид-ионом.

Основная масса урана переходит в моно- и полиуранаты кальция переменного состава которые образуют самостоятельные выделения моно- и полиуранатов кальция переменного состава, размером до 10 микрон. Эти соединения слаборастворимы в нейтральных природных водах. Частично уран может находится в рассеянной форме в других минераллах, в частности в гипсе [Nalivaiko et al 2023]. В хвостах, образуемых при переработке руды (гидратных кеках) минеральные обособления урана представлены преимущественно остатками первичных минералов с примесью моно- и полиуранатов кальция.

После попадания нейтрализованной пульпы в шламохранилище происходит его расслоение, взвешенная часть, состоящая из новообразованных минералов, выпадает в осадок. А жидкая часть либо через подстилающие породы, либо по системе спецколлекторов выводится за его пределы.

Постепенно на предприятиях ядерно-топливного цикла намечается отход от использования хвостового хозяйства. Так на ЭХЗ система подготовки растворов была модернизирована: после нейтрализации пульпа направляется на центрифугу для разделения твердой и жидкой фаз [Меркулов и др., 2019]. Твердый осадок упаковывается и отправляется в

хранилище твердых отходов (ТРО). Жидкая фаза, практически лишенная урана, сбрасывается в шламохранилища.

Эксперименты по изучению форм нахождения урана и возможности их перехода в раствор проводились на образцах шламов трех комбинатов, также проанализированы образцы низкоуровневых ТРО образованных в результате сжигания на специальной установке старого оборудования не подлежащего дезактивации. Этот тип отходов образуется на ЭХЗ и является одним из основных типов РАО для недавно запущенного хранилища ТРО.

Для лабораторного моделирования выщелачивания было выбрано пять образцов шламов, представляющих основные типы отходов наколенных в шламохранилищах на исследуемых комбинатах. Среди выбранных образцов два образованы в результате переработки рудных концентратов и представляют собой остаток рудного концентрата после кислотного выщелачивания, и илы образованные в результате нейтрализации хвостов щелока (раствор выщелачивающий уран из руды) после отделения урана, далее в работе в соответствии с номенклатурой предприятия они обозначены как пески и шламы гидратных кеков. Три других образца представляют собой карбонатные шламы образованные в результате нейтрализации азотно- и сернокислых хвостов после отделения урана от дочерних элементов. Эти отходы нарабатываются на сублиматном, обогатительном производствах и при подготовке урановой керамики для заполнения ТВЭЛов.

По результатам, полученным при проведении рентгенофазового анализа дополненного данными электронной микроскопии изученные образцы имеют следующий минеральный состав:

1. Хвосты гидратных кеков песчаной размерности – это рудные концентраты после кислотного выщелачивания – рудный песок НЗХК. Породообразующие: мусковит, хлорит, полевые шпаты, гипс, кальцит, доломит, сидерит, каолинит; рудные: пиролюзит, вернадит, беснесит, манганит, пирит, галенит, гематит, гетит, барит. Соотношение между породообразующей и рудными составляющими (определенное по плотности) составляет 85,2 и 14,8 % соответственно. На снимке, полученном методом авторадиографии, регистрируются зерна, урансодержащих цирконов размером до 1 мм (Рисунок 44). Самостоятельные выделения урана представлены отдельными зернами (размером до 8 мкм) первичных рудных минералов, в форме оксидов, новообразованные минеральные формы урана не отмечены (Рисунок 45 А). Валовое содержание урана 0,04 %.



Рисунок 44. – Фото шлифа и детектора, полученного после выдержки на данном участке

2. Хвосты гидратных кеков илистой размерности - рудные шламы НЗХК. В их составе преобладает гипс, в подчиненном количестве находятся кварц, слюда, плагиоклаз, хлорит, доломит, стронцианит, барит, гематит, оксиды урана. Рентгеноаморфные фазы не поддаются расшифровке, однако можно предполагать сульфаты многих металлов. На снимке, полученном методом авторадиографии видно, что урановые треки распределены равномерно, не образуя относительно крупных скоплений (Рисунок 45). Самостоятельные выделения урана представлены отдельными зернами (размером до 10 мкм) первичных рудных минералов, в форме оксидов, новообразованные минеральные формы урана не отмечены (Рисунок 45 Б). Валовое содержание урана 0,15 %.

3. Карбонатные шламы H3XK. Основные фазы – гипс, кальцит; в подчиненном количестве сложные сульфаты – бенторит (Ca₆(AlCr)₂ (SO₄)₃(OH)₁₂•26H₂O), эттрингит (эттрингит) (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O), вольтаит (K₂(Fe₅Fe₄)(SO₄)₁₂•18H₂O), бассанит, манганалюмоксид, барит и др. Уран входит в структуру сложных моно- и полиуранатов кальция переменного состава, образуя обособления микронного размера (Рисунок 45 В). Авторадиография не выявила крупных урансодержащих фаз (Рисунок 46) Валовое содержание урана 0,14 %.



Рисунок 45. – Формы выделения урансодержащих фаз в образцах НРАО (снимок в режиме обратнорассеяных электронов). А – рудный концентрат после выщелачивания, Б – рудный шлам; В – карбонатный шлам НЗХК; Г – карбонатный шлам АЭХК. [Богуславский, 2013]

4. Карбонатные шламы АЭХК. Основные минеральные фазы твердого осадка – флюорит низкой степени кристалличности, в меньшем количестве содержится гипс, брусит, кальцит, кварц, амфибол, параалюмогидрокальцит (CaAl₂(CO₃)₂(OH)₄ •6H₂O), эттрингит (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂•26H₂O), амфибол. Встречаются отдельные выделения моно- и полиуранатов кальция переменного состава размером до 5 мкм (Рисунок 45 Г).



Рисунок 46. – Фото шлифа и детектора, полученного после выдержки на данном участке

Встречаются отдельные выделения карбонатов, уранатов кальция. Судя по установленному соотношению Ca/U 1,7 в отдельных зернах, можно предположить наличие рентгеноаморфной Хфазы [Atkins et al., 1988; Сокол и др., 2016]. Валовое содержание урана 0,23% [Шемелина и др., 20136].

5. Карбонатные шламы ЭХЗ. Основные минеральные фазы кальцит и гипс, эттрингит (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂×26H₂O). Малые примеси (~ 5-10 %) кварца, окислы и гидроокислы железа. Следы (1-5 %) сульфат алюминия-натрия (NaAl(SO₄)₂×12H₂O), бассонита CaSO₄ ×0,5H₂O, рапидкрикит Ca₂(CO₃)SO₄×4H₂O, разупорядоченный флюорит(CaF₂). Минеральных фаз с высоким содержанием урана не установлено даже при помощи электронного микроскопа. Авторадиография не выявила крупных урансодержащих фаз. Валовое содержание урана 0,01 %.

Во всех пробах содержится заметная доля (до 20 %) рентгеноаморфной составляющей, связанной, по-видимому, с высокой скоростью образования осадка при нейтрализации растворов. Основная часть рентгеноаморфных фаз растворяются вместе с гипсом, поэтому предполагаем, что в их составе содержатся сложные растворимые соли сульфатов, которые при кристаллизации остались в виде мелких плохо раскристаллизованных зерен размером до 100 Å, которые рентгеном не диагностируются.

В Таблице 32 приведен валовой элементный состав исходных отходов, определенный методом РФА-СИ. Как видно из таблицы состав отражает специфику производства. Так если на НЗХК на первом этапе проводилась переработка рудных концентратов, то и в отходах этого поколения отмечаются высокие концентрации мышьяка и свинца – элементов часто сопутствующих урановому оруденению. В настоящее время комбинат изготавливает сборки для

АЭС, эта деятельность отражается в повышенных содержаниях циркония, который используется для изготовления оболочек ТВЭЛов. На Зеленогорском электрохимическом заводе параллельно с основной деятельностью развивались многочисленные дополнительные производства, в результате в шламах отмечаются высокие концентрации таких тяжелых металлов как хром, никель, медь, цинк. Максимальное содержание урана отмечено нами в илах ангарского комбината 0,2 %, минимальное в илах Зеленогорского комбината 88 г/т.

	Рудный песок НЗХК	Гипсовый шлам НЗХК	Карбонатный шлам НЗХК	Карбонатный шлам АЭХК	Карбонатный шлам ЭХЗ
Mn,%	3,3	1,7	0,05	0,02	0,06
Fe,%	2,7	2,6	0,43	0,54	3,7
Сr, г/т	11	15	21	8,8	185
Ni, г/т	50	237	327	31	3506
Си, г/т	633	371	91	563	1664
Zn, г/т	404	314	111	96	7491
Rb, г/т	142	56	30	41	2,6
Zr, Γ/τ	231	207	2286	57	23,2
Nb, г/т	34	57	93	74	7,9
Мо, г/т	61	64	35	27	10
Сd, г/т	4,6	3,5	0,8	0,27	3,9
Sn, г/т	193	6,8	1,1	1,3	59
Sb, г/т	67	42	2,5	1,6	2,1
Аs , г/т	2215	2591	62	9,8	-
Рb, г/т	1201	963	113	37	104
Th, г/т	19	51	48	58	2,6
U, г/т	304	1302	1198	2063	77,9

Таблица 32. – Валовой состав проб, определенный методом РФА-СИ

Отдельными авторами отмечается дифференциация элементного и минерального состава в зависимости от размера частиц в пределах первых процентов (Рисунок 47) [Silver, 1985; Hariprasad et al., 2007; Liu et al., 2017]. При изучении наших образцов по результатам авторадиографии и сканирующей микроскопии заметных различий между фракциями не установлено, поэтому в дальнейшей работе использован исходный субстрат без ситования, только с незначительным измельчением.



Рисунок 47. – Распределение U по формам в зависимости от размера частиц [Liu et al., 2017]

Выщелачивание урана из образцов РАО

Эксперименты по выщелачиванию урана проводились в двух режимах: статических – на магнитных мешалках и динамических, в которых через образец РАО проливался водный раствор состава близкого к осредненному составу природных вод зоны гипергенеза южной части западной Сибири.

Результаты экспериментов по ступенчатому выщелачиванию представлены на Рисунке 48. В ходе эксперимента при определении каждой фракции определялись потеря массы и концентрация урана в растворе, по которой рассчитывался процент выщелачивания. Нерастворимый осадок анализировался методом РФА-СИ.

Среди водорастворимой формы преобладает гипс, содержание которого в пробах изменяется от 7,7 до 58,8 весовых процентов. Это объясняется технологией переработки уранового сырья, надо отметить что эта технология, с теми или иными вариациями является общемировой практикой и изучаемые отходы не являются уникальными [Справочник по ядерной электротехнологии, 1989; Silver, 1985; Liu et al., 2017]. Карбонатная фракция составляет основную долю в известковых илах (В-Д) и почти отсутствует в образцах хвостов гидратных кеков. Карбонатная фракция в основном представлена такими минералами как кальцит, магнезит и сидерит. Единственным исключением является шлам Ангарского комбината в составе которого

преобладает флюорит, который в использованной схеме ступенчатого выщелачивания попадал в карбонатную фракцию, так как мелкодисперсный флюорит легко растворим смесью уксуснокислого аммония и соляной кислоты. По данным рентгенофазового анализа флюорит отмечается также в образце шламов Зеленогорского комбината, однако в них он находится в следовых количествах и в общей массе карбонатов он явно в подчиненных значениях. Гидрооксиды железа и марганца в заметном количестве от 14 до 22,2 % присутствуют во всех образцах. Минимальное количество данной фракции – 1,3 % зарегистрировано в образце карбонатного шлама Зеленогорского комбината (Д), несмотря на высокое общее содержание железа. По-видимому, значительная часть железа в этом образце в виде сидерита находится в составе карбонатной фракции. Силикатная фракция составляет заметную долю только в двух образцах – А и Б, в остальных она имеет следовые концентрации и появляется в карбонатных илах вследствие попадания в хранилища терригенного материала в результате эрозии берегов и ветрового переноса.

Совершенно иное распределение демонстрирует уран. Для всех проб максимальное содержание урана отмечается в карбонатной фракции от 40 до 92,5 %. Доля подвижного урана составляет от 5,3 (образец Д) до 26 % (образец В). В устойчивых к выщелачиванию фракциях количество урана составляет от 2 до 34,4 %. Из этого можно сделать вывод, что значительная часть урана находится в виде включений в данной фракции. Также уран может существовать в виде изоморфного замещения или адсорбции на поверхности других материалов [Liu et al., 2017].

Для определения динамики выноса проводились динамические эксперименты, позволяющие имитировать естественный режим протекания подземных вод через отходы и оценить интенсивность выноса и количество подвижного урана. Через колонку с исследуемым грунтом в течении 80 суток пропускались гидрокарбонатные кальциевые воды, являющиеся для лесостепной зоны уникальными [Шварцев, 1998]. Содержание основных ионов в этих водах (мг/л): $HCO_3^- - 328$; $SO_4^{2-} - 17$; $CI^- - 16$; $NO_3^- - 5,4$; $F^- - 0,3$; $Ca^{2+} - 56$; $Mg^{2+} - 17$; $Na^+ - 15$; pH - 7,8; УЭП – 0,46 мкСм/см². Содержание урана 0,6 мкг/л.

Средняя скорость протекания раствора в колонке находилась в интервале 2,3-3,5 мл/час. Ежедневно на выходе из колонок отбирали раствор для измерения химического состава и других показателей. После завершения экспериментов твердое вещество извлекалось из колонки, отбирались образцы для определения элементного состава. Параметры эксперимента и некоторые результаты приведены в Таблице 33.



Рисунок 48. – Распределение массы фаций в образцах и масса содержащегося урана. Обозначение образцов А-Г, см. Рисунок 45, Д - карбонатный шлам ЭХЗ

Таблица 33.	– Параметры	динамического	эксперимента п	ю выщелачиваниюя	образцов	HAO.
-------------	-------------	---------------	----------------	------------------	----------	------

	Исходная				C _{U0} B	С _{Изав} . в
	масса	Ccp.,	Объём	% выщел.	растворе,	растворе,
Образец	пробы, г	мл/час	раствора, мл	образца	мг/л	мкг/л
Рудный песок НЗХК	31,2	2,8	5300	12,0	2,6	0,03
Гипсовый шлам НЗХК	10,7	3,5	6000	64,3	1,17	0,06
Карбонатный шлам НЗХК	9,2	2,7	5100	47,5	3	0,09
Карбонатный шлам АЭХК	18,9	2,3	4500	6,1	0,26	0,23
Карбонатный шлам ЭХЗ	13,0	2,6	5000	38,7	0,007	0,002

В ходе динамического эксперимента образцы наблюдалось интенсивное выщелачивание образцов НРАО. В зависимости от состава процент выщелачивания изменяется от 6,1 до 64,3 %, что хорошо согласуется с данными, полученными при проведении ступенчатого выщелачивания.

Общая потеря массы с точностью до первых процентов совпадает с суммой водорастворимой и обменной форм. На Рисунке 49 показаны фотографии колонок, после завершения динамического эксперимента.



Рисунок 49. – Фотография колонок после проведения динамических экспериментов (порядок колонок как на Рисунке 48).

На начальной стадии эксперимента удельная электрическая проводимость возрастает до 1,6-2 мСм/см² (Рисунок 50). Это возрастание обусловлено высокими содержаниями сульфатов – в первых порциях раствора их концентрация достигает 2,5 г/л и кальция до 0,6-0,97 г/л. Концентрация прочих макрокатионов – Na, Mg, Si возрастает в отдельных образцах всего в 1,5-3 раза и довольно быстро уменьшается до фонового уровня. После выноса сульфатов минерализация растворов постепенно приближается к минерализации исходных вод, УЭП которых составляет 0,48 мСм/см². В шламах АЭХК, отмечается заметное снижение УЭП на 22-40 % (средн. 32,5) после взаимодействия с образцами, вызванное замещением кальция и магния содержащихся в природных водах натрием, содержащимся в отходах. Значение минерализации растворов до и после взаимодействия в ходе эксперимента находится на одном уровне 7,5-8,0. При повышенных значениях сульфат- иона, содержание гидрокарбонат иона снижается в 2-4 раза

до 50-100 мг/л, а после снижения концентрации сульфатов до 100 и менее мг/л содержание гидрокарбонат иона приближается к исходным значениям.

Основным источником сульфатов в анализируемых образцах является гипс. Растворение гипса происходит из-за того, что поступающая вода недостаточно насыщена им [Zhu et al., 2001]. Однако концентрация сульфатов, регистрируемая на начальном этапе эксперимента, превышает концентрацию, определяемую по растворимости гипса в воде – 1-1,2 г/л (в зависимости от температуры) [Справочник по аналитической химии, 1979]. Это свидетельствует о том, что кроме сульфата кальция в пробах присутствуют сульфаты других элементов, в том числе и сложных сульфатов урана, растворимость которых выше гипса (9). Дополнительной причиной увеличения концентрации кальция и сульфат-иона может являться включение уранил-иона в структуру солей (например, гипса), образующиеся при этом дефекты структуры должны приводить к повышению растворимости [Reeder et al., 2001]. Быстрое растворение эттрингита и гипса объясняет исходный pH 7,4.

$$CaCO_{3(TB)} + H^{+} = Ca^{2+} + HCO_{3}^{-}$$
 (8)

$$Ca_{6}(Al(OH)_{6})_{2}(SO_{4})_{3} 26H_{2}O + 4H^{+} = 6Ca_{2}^{2} + 2Al(OH)^{-}_{4} + 3SO^{2}_{-4} + 30H_{2}O$$
(9)

Постепенно по мере вымывания сульфатов на первое место выходит гидрокарбонат ион, концентрации нитратов, хлоридов и фторидов находятся на фоновом уровне. Прекращение выноса сульфатов хорошо видно на Рисунке 50, а по снижению УЭП до значений, соответствующим исходному раствору.

Максимальная концентрация урана отмечается при протекании первых порций растворов, в дальнейшем она постепенно снижается, однако остается существенно выше фоновых значений. За исключением образца рудного песка процент выщелачивания урана меньше, чем щелочных металлов (Na, Ca, Mg), кремния (образцы 1 и 4) и анионов. Таким образом, за счет выноса более легкорастворимых соединений (гипса и других сульфатов) при промывании грунтовыми водами отмечается увеличение концентрации урана в РАО. Высокие концентрации урана на первом этапе связаны с растворением сульфатов, в числе которых по-видимому находятся и сложные соли уранил-иона. После их растворения дальнейшее выщелачивание выходит в результате воздействия гидрокарбонат-иона в форме уранил-карбонатных комплексов: $UO_2(CO_3)_2^{2-}$; $UO_2(CO_3)_3^{4-}$; $UO_2(CO_3)$; $U_2O_4CO_3(OH)_3^{1-}$. Нитрат- фторит- и хлорид-ионы на вынос урана влияют в меньшей степени [Богуславский и др., 2012].



Рисунок 50. – Изменение УЭП, концентрации C_U (шкалы справа), C_{SO4}, C_{Ca}, C_{HCO3}(шкалы слева) в ходе динамических экспериментов. А – хвосты гидратных кеков (песчаной размерности) НЗХК, Б – хвосты гидратных кеков (илистой размерности) НЗХК; В – карбонатный шлам НЗХК; Г – карбонатный шлам АЭХК; Д – карбонатный шлам ЭХЗ.

Динамическая модель растворения осадков

На основе экспериментальных данных, была построена термодинамическая модель выщелачивания для хвостов Ангарского электролизно-химического комбината. В модели использованы средний состав шлама и равновесный состав грунтовых вод с атмосферным CO₂. Исходными твердыми видами урана в данной системе были CaUO₄ (0,02 г) и небольшое количество других растворимых урановых минералов (Na₄UO₂(CO₃)₃, UO₂CO₃ и т.д.). Расчеты основывались на 20 г твердого вещества, взаимодействующего с растущим количеством подземных вод до значения коэффициента вода/порода 250 (как в динамических экспериментах). Термин «долгосрочный» означает экстраполяцию до коэффициента вода/порода со значением 5000, то есть, по прогнозу ситуация будет иметь место после достаточно продолжительного периода времени, исчисляемого сотнями лет.

На Рисунке 51а показаны результаты моделирования по растворениию ураносодержащего шлама подземными водами на разных этапах расчета. Имитационные модели показывают, что на начальных этапах влияние отходов является преобладающим (исходная и 5 стадии), совокупность эттрингита, гипса, кальцита, флюорита и хлорита стабильна. Урансодержащая фаза CaUO4 — ворланит установлен в ксенолитах известковых скарнов в игнимбрите, где его формирование происходит при более высоких температурах, однако этот же минерал фиксируется в при нейтрализации кислотных хвостов известью [Rai et al., 1998; Gorman-Lewis et al., 2008; Wang et al., 2017], также был обнаружен в урановом месторождении Нопал I (Сьерра-Пенья-Бланка, Мексика) в виде наноразмерных кристаллов, встроенных в U-содержащий опал, с соотношением Ca/U около 1, ассоциация с опалом предполагает, что ворланит образовался в Нопале во время поздней стадии U-мобилизации в окислительных условиях и при низкой (< 50 °C) температуре [Othmane et al., 2013], поэтому наличие его в картах, и в модельных расчетах не противоречит имеющимся данным.

С увеличением объёмов проконтактировавшей воды, минеральные комплексы включают в себя хлорит, кальцит, флюорит, цеолитоподобную фазу и NaCa₂Al₅Si₅O₂*6H₂O. Если поверхность или подземные воды в течение длительного времени взаимодействуют с отходами (как 5000 фракций раствора в нашей модели), то развивается обедненный хлорит-гиббситгетитовый материал. Концентрации основных растворенных элементов отражены на Рисунке 516. Концентрации SO₄²⁻ и Ca₂⁺ являются высокими в начале расчета (приблизительно 5000 и 650 мг/л) и снижаются до 123 и 74 мг/л, соответственно, при коэффициенте вода/порода 250. Быстрое растворение сульфатных минералов при низких значениях коэффициента вода/порода оказывает влияние на концентрации этих компонентов; в течение длительного периода времени концентрации будут контролироваться устойчивостями кальцита и флюорита. Предположим, что небольшая разница в снижении концентраций SO₄²⁻ и Ca₂⁺, в зависимости от коэффициента

вода/порода между модельными расчетами и экспериментами, объясняется кинетикой растворенного гипса. Это означает, что перенос, а не скорость уравновешивания между твердым веществом и раствором, является процессом ограничения скорости в общей реакции.

С самого начала моделирования с помощью проточных реакторов (первые два объёма вода/порода, Рисунок 51б), в раствор высвобождалось до 10 µг/л урана преимущественно из-за растворения фаз UO₂CO_{3(тв)} и Na₄UO₂(CO₃)₃. После их растворения только урановая фаза CaUO₄ была стабильной в системе. До 300 µг/л урана может выделиться при повышении pH до 8,4 (вода/порода = 250) в результате комплексообразования с HCO_3^- в подземных водах, которые находилась в равновесии с атмосферным CO_{2(газ)} [Gaskova et al, 2011]. В таком растворе концентрации кальция достаточно для преобладания подвижного комплекса Ca₂UO₂(CO₃)₃. Kelly et al. [2003] использовали анализ XAFS для определения устойчивости нахождения уранила в природном кальците. Как показано, вхождение уранила в кальцит это обычное явление для природных условий, вероятно кальцит может быть стабильной вмещающей породой для рассеянного UO_2^{2+} на протяжении геологического времени. Наши расчеты не подтвердили осаждения идеального твердого раствора CaCO₃-UO₂CO₃, хотя можно возможность моделировать образование твердого раствора с помощью алгоритма «HCh». Основываясь на термодинамике, можно объяснить высокое содержание урана в продуктах выщелачивания шлама по причине растворения урановых минералов в растворах кальция-бикарбоната.





(б) в зависимости от соотношения вода/порода при 25 °С [Gaskova et al., 2015]

Схожее моделирование было проведено для отходов другого типа – хвостов гидратных кеков НЗХК. В условиях свободного контакта отложений с грунтовыми водами будет наблюдаться вынос и постепенное вымывание растворимых соединений. На следующем этапе моделировалось взаимодействие осадков шламов НЗХК с грунтовыми водами известного

состава. Упрощенный (модельный) состав рудных шламов гидратных кеков НЗХК в модели следующий: преобладает гипс, в подчиненном количестве кварц, слюда, плагиоклаз, хлорит, доломит, стронцианит, барит, гематит (Таблица 34). Рентгеноаморфные фазы не поддаются расшифровке, но предположительно это сульфаты тех же металлов (Са, Ва, Си). Самостоятельные выделения урана представлены преимущественно оксидами UO_{2(тв)}, валовое содержание урана 0,15 %.

Минера.	лы, %	Элементы, г/т		
Гипс	55	Cu	371	
Кварц	5	Zn	314	
Мусковит	5	As	2591	
Альбит-анортит	8	Pb	963	
Хлорит	6	Мо	65	
Флюорит	3	Sb	42	
Доломит	5			
Барит	2			
Гетит	3			
MnO ₂	3			
Оксиды урана	0,15			
Стронцианит	2			

Таблица 34. – Модельный состав шламов





Согласно расчетам, как и в эксперименте, первым растворяется гипс, исчезая из состава твердых фаз на первых шагах выщелачивания (Рисунок 52). После этого из сульфатных минералов в системе остается барит, который относится к плохо растворимым соединениям. Неустойчивы алюмосиликатные минералы (плагиоклазы, слюды), но до конца расчетов

присутствует хлорит. Высокие концентрации мышьяка подразумевают возможность существования редких арсенатов Cu, Zn, Pb – это аустинит, дуфтит, оливенит. Образуется томсонит, который по литературным данным очень характерен для подобных шламов гидратных кеков NaCa₂AlSi₅O₂₀*6H₂O [Yin, 2019], где много кальция, натрия и растворяются первичные алюмосиликаты. На последнем шаге, когда твердое вещество многократно промыто грунтовыми водами, остаются только кальцит и доломит. Если вернуться к расчетам п. 1, т.е. к обсуждению равновесия региональных грунтовых вод, то там было указано, что они слегка пересыщены по отношению к этим же минералам. Относительно урана нужно сказать, что его устойчивой фазой является CaUO₄. Действительно, когда быстро выщелачиваются гипс и другие растворимые сульфаты, происходит даже некоторое относительное обогащение твердой фазы ураном, но, тем не менее, с увеличением поступления все новых порций воды, он вымывается из системы. Если обратиться к расчету равновесий в растворах над илами Секции 2, то можно видеть, что решения прямой (осаждение минералов из раствора) и обратной задач (растворение минералов и образование раствора выщелачивания) хорошо совпадают. Растворы Секции 2 контролируются (Таблица 35) теми же минералами – кальцит, хлорит, барит, аустинит и т.д., но они недосыщены по отношению к гипсу. Т.е. по свидетельству проведенных модельных расчетов выщелачивания шламов – опробованные растворы Секции 2 (февраль 2014) – это растворы последующих шагов взаимодействия вода/порода.

Таблица 35. –	Изменение состава минеральной фазы в процессе выщелачивания рудных
	шламов гидратных кеков НЗХК грунтовыми водами V-0-33

1	2	3	4	5	6
Кварц	Кварц	Кварц	Кварц	Кварц	Кальцит
Пиролюзит	Пиролюзит	Пиролюзит	Пиролюзит	Пиролюзит	Доломит
Флюорит	Флюорит	Флюорит	Флюорит	Гетит	
Гетит	Гетит	Гетит	Гетит	Кальцит	
Кальцит	Кальцит	Кальцит	Кальцит	Барит	
Гипс	Целестин	Стронцианит	Стронцианит	Хлорит	
Целестин	Барит	Барит	Барит	Дуфтит	
Барит	CaMoO ₄	CaMoO ₄	Хлорит	Аустинит	
CaMoO ₄	Хлорит	Хлорит	Дуфтит	Томсонит	
Хлорит	CaUO ₄	CaUO ₄	Аустинит		
CaUO ₄	Дуфтит	Дуфтит	Томсонит		
Дуфтит	Аустинит	Аустинит			
Cu ₂ AsO ₄ OH	Томсонит	Томсонит			
Аустинит					
Томсонит					

Томсонит NaCa₂AlSi₅O₂₀*6H₂O минерал из группы цеолитов; Дуфтит PbCuAsO₄(OH); Аустинит CaZnAsO₄(OH); Оливенит Cu₂AsO₄OH.

На Рисунке 53 показаны изменяющиеся со временем (увеличение отношения вода/порода) составы растворов. Оказалось, что модель адекватно отражает резкое изменение минерализации растворов за счет падения содержаний сульфат-иона (это SO_4^{2} -анион и все комплексы типа CaSO₄, NaHSO₄, UO₂SO₄ и т.д.) и кальция. Натрий является консервативным элементом в рассмотренной системе, т.е. находится только в растворе. Поведение таких элементов описывается динамическим разбавлением растворов, а при расчетах термодинамической модели он оставался таким, каким его задавал состав грунтовых вод V-0-33 (эта прямая линия на рисунке не нанесена). Концентрации урана в расчетах соответствуют средним, определенным в эксперименте (около 0,6 мг/л с резким падением на последнем шаге). В эксперименте они уменьшались с 1,17 мг/л до 0,06 мг/л. Это объясняется тем, что в модельной исходной твердой фазе уран задавался как CaUO_{4(тв)}, но вполне возможно, согласно минералогическим определениям, что были фазы типа водных сульфатов UO₂SO₄*4H₂O. При учете некоторого количества фазы сульфата-уранила, она быстро растворяется и предполагает некоторый всплеск урана на начальном шаге. Однако, поскольку неизвестно, сколько точно присутствует этой фазы в твердом веществе, она не учитывалась в расчетах.



Рисунок 53. – Изменение общих концентраций главных контролируемых компонентов раствора при выщелачивании шламов (SO₄, Ca, U) и одного из токсичных сопутствующих элементов (As)

Настораживает высокое содержание мышьяка по данным определения состава шламов (2591 г/т). Расчеты показали, что могут образовываться редкие арсенаты (см. выше), но в этом случае концентрация мышьяка в растворе в начале выщелачивания может быть очень высокой – до 18 мг/л, постепенно снижаясь почти до ПДК лишь на четвертом шаге протекания реакции в режиме проточного реактора (0,076 мг/л).

Независимо от содержания в растворах сульфатов, нитратов, хлоритов уран выносится в виде уранил-карбонатных комплексов. Таким образом, основная форма выноса урана как при растворении сульфатов, так и после того как они будут полностью вынесены, при отсутствии контакта с атмосферой не изменится. Если растворение будет проходить на поверхности земли, то после растворения сульфатов изменится только соотношение двух ведущих форм (Рисунок 54).



Рисунок 54. – Соотношение между различными уранил-карбонатными комплексами в зависимости от наличия в породе гипса и кальцита, а также отсутствия А или наличие контакта с атмосферой Б. Формы переноса 1 – UO₂(CO₃)₂²⁻; 2 – UO₂(CO₃)₃⁴⁻; 3 – UO₂(CO₃)⁰; 4 – U₂O₄CO₃(OH)₃¹⁻

Выщелачивание урана из образцов ТРО

Поступающие на хранение в пункт долговременного хранения твердые РАО образуются в результате основной производственной деятельности предприятия и имеют виды и характеристики, аналогичные отходам, поступавшим на хранение в существующие хранилища ТРО. Они относятся к удаляемым радиоактивным отходам и согласно характеристике, предоставленной предприятием, относятся с учетом технологических особенностей обращения с ними и в соответствии с критериями классификации удаляемых радиоактивных отходов по Постановлению Правительства от 19 октября 2012 г. № 1069 к классу 4 (очень низкоактивным отходам – OHAO).

Изотопный состав радиоактивных загрязнений представлен изотопами урана – уран-238, уран-235, уран-234 и дочерними продуктами их радиоактивного распада: Th-231, Th-234, Pa-234. Химические формы нахождения изотопов урана: четырех- и шестивалентные окислы. Доля урана в среднем составляет 0,12 %. Основная составляющая отходов – это шлак, образующийся от термической ликвидации оборудования агрегатов газовых центрифуг. Он составляет более 60 % от массы всех видов отходов.

Поскольку основная масса отходов представлена шлаком от переплавки газовых центрифуг, эти отходы были детально проанализированы на элементный состав и проведены лабораторные работы по изучению форм нахождения в них урана. Отходы представляют собой куски шлака, алюминия, болтов, стеклонити. Шлак состоит преимущественно из металлического алюминия, с включениями частиц бронзы, меди, железа и т.п (Рисунок 55).



Рисунок 55. – Полированные спилы образцов шлака. Светло- и тёмно-серые участки – металлический алюминий и окиси других элементов, буро-коричневые участки - канифоль, которой пропитаны пустоты в шлаке для полировки

Элементный состав шлака определялся тремя независимыми методами в аналитическом центре ИГМ СО РАН и лаборатории Центральной заводской лаборатории ЭХЗ. Результаты представлены в Таблице 36 Представленные результаты в области макроэлементов (> 1 %) носят оценочный характер, однако в диапазоне микроэлементов 0,n-0,0n показывают неплохую сходимость. Концентрация урана изменяется в интервале 0,16-0,25 %. Более достоверными, на наш взгляд являются результаты рентгено-флюоресцентного анализа 0,24-0,27 %, так как для силикатного анализа измеренные концентрации находятся на уровне порога обнаружения.

Для определения доли урана, потенциально способной перейти в раствор при контакте РАО с грунтовыми водами в двух лабораториях было проведено выщелачивание урана. В лаборатории радиоэкологического контроля ОПЭК ОАО «ПО ЭХЗ», образцы шлама выщелачивались по методике приготовления водной вытяжки для биотестирования утвержденной приказом МПР РФ от 15 июня 2001 г. N 511, "Об утверждении Критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды". В результате получены значения объемной активности, представленные в Таблице 37.

	Шлак	Шлак	Шлак	Шлак
	обр 1	обр 2	обр 3	обр 4
Al, %			31,6	> 5
Si, %			10	> 5
Br, %				~ 3
Na, %			0,05	> 1
Mg, %			0,98	0,15
C, %				0,69
S, %			0,087	0,17
Ba, %			1,06	0,011
К,%	0,54	0,47	0,06	
Ca,%	7,55	7,76	5,3	> 5
Ti,%	0,38	0,37	0,12	0,0045
Mn,%	0,07	0,08	0,05	0,03
Fe,%	5,75	5,95	3,6	~ 3
V,%	0,02	0,02	0,004	
Cr,%	0,03	0,02	0,063	0,012
Ni,%	0,04	0,04	0,01	0,01
Cu,%	1,97	2,00	0,2	> 5
Zn,%	0,41	0,47	0,17	0,15
Ga,%	0,0020	0,0015		
Rb,%	0,006	0,005		
Sr,%	0,014	0,014	0,03	
Zr,%	0,016	0,013		
Nb,%	0,015	0,016		
Mo,%	0,007	0,007		
As,%	0,086	0,093		0,035
Pb,%	0,030	0,032		0,03
U,%	0,26	0,25	0,16	0,2

Таблица 36. – Элементный состав шлаков, определенный разными методами
Разница между результатами первого и второго эксперимента очевидно связана с неполной гомогенизацией образцов шлаков, так как отношение активностей для каждого из изотопов находится в узком интервале 3,0-3,1 для изотопов уран-238 и уран-234 и 4,8 для изотопа уран-235 (это отклонение по всей видимости связано и возрастанием ошибки определения. Используя представленные данные, были пересчитаны концентрации урана в воде и процент выщелачивания урана из отходов.

	Активность U в	Концентрация U	Процент					
	воде, Бк/л	в воде, мг/л	выщелачивания U					
Эксперимент 1								
U-238	0,83	6,6*10 ⁻²						
U-234	0,308	3,9*10 ⁻³	0,03					
U-235	0,0155	6,7*10 ⁻⁸						
	Экспе	еримент 2						
U-238	2,45	2*10-1						
U-234	0,94	1,3*10 ⁻²	0,09					
U-235	0,074	4,3*10-7						

		n				U U	1		OTOI
1 0 1	K'/	Ρουνπι που	τι οπηρηρησι		DODODOC	TDOMINAU	moutiliti	TO TOTHILIM	()) () - 1 K
- 21	 ,,, _	- г сзультат	ыополите	1 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2	BUILDIDAL			по ланным	V / L / N
	 	1 00 /0101001	лы опреденен.	пл доли	Бодорае	Dopinion	франции	по допитьти	011010
		~	1 1 1			1			

Для определения форм нахождения элементов в грунтах была использована методика ступенчатого выщелачивания. Потенциально доступный резерв урана для выноса в приповерхностных условиях показывает сумма водорастворимой и обменной фракции. Это то содержание, которое может перейти в раствор при условии, что весь слой осадка будет в течение длительного времени непрерывно промываться большим объёмом воды с небольшой концентрацией урана. Результаты показаны на Рисунке 56. Как видно, основная доля урана > 80 % выщелачивается при помощи смеси молярных уксуснокислого аммония и азотной кислоты (1 M CH₃COONH₄ + 1 M HNO₃, pH=5; перемешивание в течение 8-10 ч.). В классической схеме это относится к карбонатной фракции, однако в случае металлических отходов, по всей видимости, этот уран не связан с карбонатами, а обусловлен растворением поверхностей 1М азотной кислотой. Важный результат данного эксперимента состоит в том, что в обменной форме находится не более 4,4 % урана. Остальной уран, даже в условиях контакта с грунтовыми водами не сможет перейти в раствор.



Рисунок 56. – Распределение урана по фракциям в образцах шлама. (I – водорастворимая; II – обменная; III – карбонатная; IV – связанная с гидрооксидами железа и марганца; V – связанная с органикой; VI – силикатная)

оценки интенсивности урана из этого типа растворов была построена Для термодинамическая модель контакта грунтовых вод с телом отходов. Взаимодействие раствора с металлическими РАО, которые в модели приняты как Fe_(мет) и Al_(мет), рассчитывалось при минимальном их количестве, поскольку точные отношения вода-порода неизвестны. В присутствии 0,5 мг Fe на 1л раствора, окислительно-восстановительный потенциал снижается до Eh = -0,209 вольт. При 0,5 мг Al на 1 л раствора, окислительно-восстановительный потенциал также снижается до Eh = -0,213 вольт. В твердой фазе вместе с доломитом появляются уранинит UO_{2(тв)}, и другие сульфиды (вместо гетита – пирит, вместо куприта – халькопирит CuFeS₂). Количества их незначительны в пересчете на граммы, однако они отражают тот порог, при котором уже возможно появление соответствующих фаз в ощутимых количествах. Если даже в силу динамических причин (образование пленки гидроксидов железа или алюминия) реакция затормозится на данном этапе, то она все равно очень эффективно отразится на удержании урана в твердой фазе. После реакции с металлическими Fe или Al остается 6,8·10⁻⁶ - 6,8·10⁻⁶ мкг/л урана в растворе. Образование сероводорода (и сульфидов) может быть связано не только с серосодержащих органических остатков, но и с микробиологическим разложением восстановлением солей серной, сернистой и серноватистой кислот, присутствующих в почвах, водной толще и техногенных отходах. Образование сульфидов, как известно, это геохимический барьер, позволяющий очистить растворы от тяжелых металлов (дополнительный положительный эффект). Отметим, что использованные в расчетах низкие отношения металл/раствор практически не сказываются на изменении рН результирующих растворов, хотя вовлечение в реакцию больших количеств железа теоретически может привести к образованию магнетита и заметному подщелачиванию растворов до pH > 10.

Продолжая обсуждение взаимодействий грунтовых вод с Fe и Al, нужно сказать, что по правилам электрохимического ряда напряжения металлов чем левее он стоит, тем более сильным восстановителем является. Достаточно посмотреть на фрагмент ряда – Ca-Na-Mg-Al-Zn-Fe, чтобы понять, что все рассуждения относительно металлического железа, еще в большей мере касаются алюминия. Вообще, разные технологические схемы в качестве химических восстановителей U(VI) до U(IV) в водных растворах используют гидросульфит, сернистый газ в присутствии меди, сероводород, железо, цинк, алюминий.

$$UO_2^{2+} + 2H^+ + Al^0 + H_2O + = U^{4+} + Al(OH)_3^0 + 0.5H_2$$
(10)

$$Al(OH)_{3}^{0} \Leftrightarrow Al(OH)_{3}^{0}_{(TB)} \qquad Al_{2}O_{3} + 3H_{2}O \Leftrightarrow 2Al(OH)_{3}^{0}_{(TB)}$$
(11)

Аналогично, каждый металл способен вытеснять из раствора солей те металлы, которые в электрохимическом ряду стоят правее его. Алюминий в кислых сульфатных растворах способен образовывать сульфатные комплексы, но в обсуждаемых случаях хранилищ твердых РАО концентрация сульфатной серы достаточно низка (SO₄²⁻ < 5 мг/л).

С другой стороны, хорошо известно, что алюминий активный металл и немедленно в водных растворах идет реакция его гидролиза. Именно поэтому реакция (10) в виде несколько отличающемся, чем записывают, например, для железа:

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + Fe^0 + = U^{4+} + Fe^{2+} + 2H_2O$$
(12)

Поэтому, если складируемый алюминий был покрыт оксидной пленкой, обеспечивающей его инертность, то влияние его значительно проявляться не будет. В целом же, роль металлического алюминия является положительной. Он стимулирует восстановление урана до четырехвалентного, и выпадение его в виде $UO_{2(TB)}$. О сорбции урана гетитом и другими гидроксидами железа написано много. Однако, гиббсит Al(OH)₃ также является активным сорбентом урана [Chang et al., 2006; Karamalidis, Dzombak, 2010; Hattori et al., 2009].

Как показали расчеты, главным результатом восстановительных реакций является снижение концентраций урана в растворах на 6 порядков. Нужно отметить, что по поводу термодинамических данных уранинита $UO_{2(TB)}$ до сих пор в литературе имеются большие разногласия, что выражается в значительных расхождениях при расчете его растворимости [Grenthe et al., 2004; Hummel et al., 2002]. Расчеты показывают, что даже если принять устойчивой фазой оксид β-UO_{2.25(TB)}, то концентрация урана остается на уровне сотых микрограмма, что не влияет на сделанные выводы по поводу подвижности урана в слабо восстановительных условиях.

В Таблице 38 приведены расчетные данные по формам нахождения катионов ряда элементов в растворах по мере протекания реакции взаимодействия с Fe_(мет) и Al_(мет) при разных окислительно-восстановительных потенциалах, а также составы равновесных твердых фаз. Одним из важных выводов является демонстрация того факта, что даже в слабо восстановительных условиях при отрицательных Eh в равновесии с уранинитом находятся

карбонатные комплексы шестивалентного урана. То есть, образование устойчивых комплексов типа $UO_2(CO_3)_2^{-2}$ смещает редокс-потенциал восстановления U(VI) до U(IV) в область более низких значений, что необходимо учитывать при создании геохимических барьеров в техногенных зонах. Снижение Eh до -0.2 вольт ведет к падению общих концентраций урана, а преобладающей формой нахождения его оказывается нейтральный гидроксокомплекс U(IV) – U(OH)₄⁰.

Естественно, что по сравнению с алюминием (постоянновалентный элемент) более чувствительным к понижению Eh оказывается железо, которое меняет валентность и форму нахождения уже при Eh = -0,2 вольт, т.е. вместо гидроксокомплекса Fe(OH)₃⁰ появляется акватированный катион Fe⁺² и гидрокарбонатный комплекс Fe(II). Обратим внимание, что при снижении Eh резко повышаются содержания железа в растворе, а содержания алюминия остаются постоянными. Еще раз подчеркнем, что железо оказывает ключевую роль на поведение урана в грунтовых водах. Закисная форма Fe(II) восстанавливает его до устойчивого в твердой фазе U(IV), а окисная форма Fe(III), выпадая в слабощелочных грунтовых водах в виде разнообразных оксидов и гидроксидов, интенсивно сорбирует U(VI).

Таким образом, в модели продемонстрировано резкое снижение концентраций урана в Uсодержащих грунтовых водах при реакции с металлическими PAO, являющимися активным восстановителем U(VI) до U(IV). Если же предположить, наоборот, процесс растворения Uсодержащих Fe-конструкций с кислородными, углекислыми водами, то в зависимости от степени протекания реакции и соотношения Fe_(мет)/O_{2(p-p)} в каждый момент времени, уран будет сорбироваться образующимися гидроксидами железа и алюминия или восстанавливаться, в том и другом случае, оставаясь на месте.

Дополнительно были рассмотрены ситуации критического или экстренного характера. В частности, рассчитано взаимодействие с грунтовыми водами, содержащими до 50 мкг/л урана (больше чем в 5 раз выше ПДК). Оказалось, что ситуация не изменяется, в растворе остается столько же урана, только возрастает количество твердой фазы (уранинита). Иными словами, при попадании в грунтовые воды высоких концентраций растворенного урана, он будет тут же *in situ* оставаться в ближайшей зоне хранилища, обогащая вмещающие грунты на контакте.

В условиях контакта РАО с грунтовыми водами содержащиеся в отходах металлы начнут окисляться. Существенную часть отходов (более 30 %) составляет металлический алюминий. В гипергенных условиях будет наблюдаться его коррозия, скорость которой зависит от обводненности грунта, складывающихся на отдельных участках электрохимических пар, типах грунта и т.п. Как показали проведенные исследования разных авторов, скорость коррозии изменяется в широких пределах.

Твердая фаза Eh.V Общая концентрация в Главные формы нахождения в растворе (спецификация) растворе, мкг/л Са2UO2(CO3)3 и UO2(CO3)2-2 Доломит, куприт 0,12 U-3,8 (исходный) $Fe(OH)_3^0$ и Fe^{2+} , Fe-4,1·10⁻² (Cu₂O), гетит, гиббсит, каолинит Mn-96 $Al(OH)_3$ $CuCO_3^0$, Cu^+ , $Cu(OH)_2^0$ Al-5,7·10⁻⁵ Cu-3.7 Ca-2.5.10⁴ Mg-4,4 $\cdot 10^{3}$ Все остальные катионы как в исходных химических анализах, т.е. мобильны в растворе U(OH)₄⁰ и Ca₂UO₂(CO₃)₃ Доломит, пирит, -0,2 U-6.89 10⁻⁶ Fe^{+2} ; FeHCO₃⁺, Al(OH)₃⁰ галенит, халькопирит Fe-722 Al-5,7·10⁻⁵ Cu^+ , $CuOH^0$ СиFeS₂, сфалерит, Zn^{+2} , $ZnOH^{0}$; Cu-1,15 10⁻⁹ молибденит, гиббсит, Pb^{2+} и $PbCO_3^0$ Mo-1,3·10⁻¹² гринокит CdS, Zn-3,7·10⁻² уранинит (UO_2) Cd-2.8·10⁻⁶ Pb-4,6·10⁻⁴

Таблица 38. – Состав твердых фаз и формы нахождения ряда катионов в карбонатных растворах, при pH ~ 7,3 по расчетным данным

Среди огромного разнообразия типов почв некоторые из них могут резко выделяться своей агрессивностью. К таким почвам относятся болотная, сильно засоленная (морского происхождения), а также насыпные шлаковые грунты. В таких почвах изделия и образцы из алюминиевых сплавов при длительной выдержке практически разрушаются полностью (глубина проникновения коррозии свыше 3 мм, потери массы около 60 %). Следует отметить неоднозначное влияние pH почвы на коррозию алюминиевых сплавов. Большие значения глубины питтингов отмечались одновременно в почвах, имеющих достаточно низкие значения pH (3-4) и в нейтральных почвах (pH = 7,1-7,5). Имелись случаи небольшой коррозии в кислых почвах (pH – 3,1), которые традиционно считаются очень агрессивными.

При испытаниях в почве, так же, как и при испытаниях в воде, коррозионная стойкость в значительной степени зависит как от содержания эффективных катодных добавок, так и от

суммы основных легирующих элементов в сплаве. Учитывая, что основная часть алюминия находится в шлаках, среди которых есть и железо и около 2 % меди, часть из которой находится в металлическом состоянии, окисление основной части алюминия произойдет в течение первых десятков лет. Как показывают данные мониторинга хранилища, которое в период половодья может подтапливаться, концентрация алюминия в водах не отличается от фоновых вод, значит, попадающий в раствор алюминий сразу же выпадает в осадок.

Из металлического алюминий состояния он переходит в гидроксид, который сразу же выпадает в осадок образуя минерал гиббсит. Учитывая условия формирования, степень кристаллизации будет достаточно низкой.

Накапливающиеся дочерние элементы урановых рядов являются еще более слабыми мигрантами. Как показывают наши исследования, миграция для тория и радия, на порядки отстает от миграции урана. В результате чего наблюдается повсеместное (для автономных ландшафтов) превышение концентраций урана, вычисленного по содержанию радия, над истинным значением урана [Богуславский, 2003; Ковалев, 2005].

Сделанные теоретические и экспериментальные модели подтверждаются результатами эмпирических наблюдений на Рисунке 57 показано изменение концентрации урана в грунтовых водах из скважин, расположенных в зоне влияния хранилища. Важно отметить, что там, где мы предполагаем контакт грунтовых вод с отходами концентрация урана существенно ниже, чем в фоновых водах, это фиксируется и по валовому содержанию урана, и по отдельным изотопам урана (Таблица 39). В грунтах по разрезу, так же уран не фиксируется, то есть загрязнение не выходит за контуры хранилища (Рисунок 30).

Каскадная фильтрация грунтовых и поверхностных вод

Грунтовые и поверхностные воды анализировались методом каскадной фильтрации. Каскадная фильтрация проводилась сразу после отбора вод в большинстве случаев в течение первых минут после отбора пробы через серию фильтров – 1,2 мкм, 0,45 мкм, 0,22 мкм, 0,1мкм, 50 нм. После фильтрации пробы консервировались HNO_3 и в дальнейшем анализировались на содержание макро и микроэлементов. Почти во всех случаях изменение содержаний между фильтратами, полученными на разных фильтрах находилось в пределах погрешности аналитических методов, что говорит о том, что практически весь уран находится во фракции менее 50 нм. Результаты распределения урана, полученного при фильтрации вод показаны на Рисунках 58 и 59 (для каждой из проб сумма всех столбцов составляет 100 %, по оси у отмечено содержание урана в растворе для фракции < 50 нм. Примечательно что распределение в грунтовых и поверхностных водах практически идентично: практически весь уран находится во фракции < 50 нм.



Рисунок 57. – Сезонная динамика U (мкг/л) в грунтовых водах в районе Размещения хранилищ ТРО.

В образце более 6 г/л нитрат-ионов, способствующих слабо окислительной обстановке (Eh 90 mB) урана содержится во фракции <0.05 μ м. Для железа и марганца был характерен перенос преимущественно в виде коллоидов, причем доля крупной фракции 2,4-4,5 μ м составляет 30-40 %. Для железа это объясняется образованием нерастворимой (гидро)окиси Fe(III), а для марганца вывод не так очевиден. Согласно расчетам, он должен присутствовать в виде Mn₂⁺ and MnSO_{4(водн)}, а твердых фаз не образуется. Более того, известно, что для осаждения марганца из загрязненных вод применяют аэрационное окисление двухвалентных соединений до нерастворимых форм высшей валентности с последующим их отделением.

Таблица 39. – Валовое содержание урана, активности изотопов и общая альфа- и бетаактивность проб грунтовых вод в скважинах в районе хранилища твердых РАО (осень

2022).

Параметр	ед.	Фон	TPAO 1	ПР-1
$U_{\text{вал}}$	мкг/л	1,8	0,1	0,1
²³⁸ U	Бк/кг	0,1±0,01	< 0,02	< 0,02
²³⁵⁺²³⁶ U	Бк/кг	< 0,02	< 0,02	< 0,02
²³⁴ U	Бк/кг	0,18±0,02	< 0,02	0,03±0,01
α_{cymm}	Бк/кг	$0,2\pm 0,07$	< 0,02	0,13±0,04
β _{сумм}	Бк/кг	< 0,1	0,12±0,04	0,11±0,03

Таким образом, на данный момент можно предположить только то, что концентрирующие Мп коллоиды – это органоминеральные соединения [Safonov et al., 2021].

Фильтрация не позволяет нам инструментально подтвердить отсутствие коллоидов, имеющих размерность менее 50 нм, однако учитывая, что это высокосолевые растворы, в

которых коллоиды нестабильны, можно принять что перенос урана в коллоидной форме для этих вод не характерен, а ведущие формы миграции, как и показано термодинамическим моделированием это комплексные соединения и ионные формы (непосредственно пульпы). Наши результаты подтверждаются и другими исследованиями, по литератерным данным, для схожих объектов фракционирование урана не происходит и при ультрафильтрации на фильтре 10 kDa, что показывает отсутствие коллоидных фаз [Ballini M. et al, 2020].

Наиболее четкое различие в составе растворов при каскадной фильтрации нами установлено для железа, которое существенно снижается уже на первом фильтре. Соответственно при анализе фильтра мы фиксируем частицы железа, которые по всей видимости связаны с окислением труб наблюдательных скважин, наклонение каких-то элементов на этих частицах не зафиксировано.



Рисунок 58. – Распределение урана, полученное при каскадной фильтрации образцов грунтовых вод АЭХК



Рисунок 59. – Распределение урана, полученное при каскадной фильтрации образцов поверхностных вод Пашенского болота на участке НЗХК

Резюме

Новообразованные минеральные фазы, полученные из пересыщенных растворов при контакте с природными водами, начинают с ними реагировать. Среди компонентов, которые выносятся природными водами основную часть составляют Ca^{2+} SO₄²⁻, переходящие в раствор при растворении гипса. Концентрации сульфат-иона в контактирующих с отложениями водах в начальный момент может достигать 1,5-2,5 г/л, кальция до 0,97 г/л, однако она довольно быстро снижается и приходит в равновесие с гипсом, содержащимся в отходах. Превышение в 1,5-2 раза концентраций этих ионов выше расчетных концентраций, определенных по растворимости гипса, свидетельствует о растворении сложных солей и, остатков непрореагировавшего гидроксида кальция. Остальные анионы и катионы находятся в подчиненном положении. Значительная часть урана (5-26 %) в илах находится в подвижных формах и способна при контакте с природными водами переходить в раствор и выходить за пределы хранилищ. В первых порциях раствора концентрация урана может достигать 1-3 мг/л, затем происходит постепенное снижение, после полного выщелачивания основной массы гипса она снижается до 0,25-0,7 мг/л, а при завершении эксперимента она уменьшается до 0,1-0,2 мг/л.

Как показали экспериментальные работы, при консервации шламохранилищ необходимо проведение мероприятий по гидроизоляции. При контакте илов с природными водами на границе таких объектов можно ожидать вод с содержаниями урана сопоставимыми с концентрациями, возникающими в результате выщелачивания сульфидных руд. Скорость выноса загрязняющих элементов будет зависеть от объёма вод, контактирующих с илами. Современный состав водоносных горизонтов под картами невозможно вывести из модели смешения пульпы и фоновой грунтовой воды, что свидетельствует о преобразовании современных пульп при контакте с накопленными шламами. Сравнивая современный состав пульп и грунтовые воды непосредственно под картами шламохранилищ, можно отметить заметное различие по многим параметрам, объяснить которое можно только взаимодействием этих пульп с накопленными ранее осадками. На Рисунке 60 показан состав грунтовых вод четырех комбинатов, состав которых невозможно вывести из модели смешения пульпы и фоновой грунтовой воды, что свидетельствует о преобразовании современными шламами.



Рисунок 60. – Состав фоновых и загрязненных вод на изучаемых участках [Boguslavsky et al., 2023]

Совершенно иная картина возникает при захоронении ТРО с высоким содержанием металлов. Как показали расчеты окисление металлов с одной стороны заметно снижает окислительно-восстановительный потенциал системы. С другой стороны образование окисей и гидроокисей алюминия и железа заметно увеличивают сорбционный потенциал системы, что вызывает осаждение урана на месте, не позволяя мигрировать за пределы хранилищ. Данные теоретические выкладки подтверждаются данными мониторинга существующих уже несколько десятков лет объектов, несмотря на их эпизодическое подтопление грунтовыми водами во время половодья (см. раздел 12).

15 Биоремедиация подземных вод шламохранилищ

Одним из методов восстановления подземных водоносных горизонтов является биоремедиация, она позволяет иммобилизовать загрязнитель за счет использования метаболических возможностей подземной микрофлоры, путем ее стимулирования нагнетанием в пласты растворимых органических соединений. Этот подход наиболее часто используется для удаления соединений азота и углерода, поскольку позволяет полностью их удалить в виде газов. При комплексном загрязнении с высоким содержанием нитратов и металлов, метод биоремедиации позволяет уменьшать концентрации элементов в первую очередь тех, миграционная активность которых зависит от окислительно-востановительного потенциала.

Уран и сопутствующие компоненты, попадая в подземные экосистемы, могут служить акцепторами электронов в микробных процессах (уранредукции, денитрификации, сульфатредукции, восстановления железа и др.), восстановителями в которых, как правило,

являются органическое вещество, аммоний, метан или водород. В результате восстановления может снизиться растворимость загрязнителя [Сафонов и др., 2019]. Известно участие подземной микробиоты в иммобилизации урана за счет процессов энзиматического восстановления до малорастворимого уранинита [Renshaw et al., 2005; Suzuki et al., 2005; Dullies et al., 2010], сорбции на микробных биопленках, растущих на породах [Bone et al., 2017], биокристаллизации в биогенных минеральных фазах, например, фосфатных [Suzuki et al., 2016]. Большинство работ посвящено грунтовым водам, однако есть основание предполагать, что данный метод можно использовать и в условиях пойменных болот [Сафонов и др., 2022а].

Существующие програмные пакеты не позволяют проводить моделирование микробных взаимодействий в геохимических процессах. Для имитации микробного восстановления использовался виртуальный компонент -CH₂O (см раздел 9, первые 5 реакций и 6 чуть ниже). [Сафонов и др., 2021]:

Работы по микробной очистке проводились на грунтовых водах разных комбинатов, в целом они демонстрируют единый тренд, хотя специфика отдельных производств вносит коррективы [Boguslavsky et al., 2023]. В представленном разделе детально рассмотрены эксперименты и моделирование биоремедиации на грунтовых водах, отобранных с шламохранилища Новосибирского завода химконцентратов (H3XK) (характеристика этого участка приведена в разделе 13). Для постановки эксперимента использованы три пробы подземных вод и грунтов, отобранных с глубины 7-9 м на разном расстоянии от шламохранилища. Воды в образце $2 \text{ SO}_4 > \text{NO}_3 > \text{Na} > \text{Mg}$, а в образце $3 \text{ NO}_3 > \text{Cl} > \text{SO}_4$ и Ca > Na. (характеристики образцов даны в подразделе «Гидрохимические аномалии Пашенского лога» раздела 13)

Термодинамическое моделирование форм нахождения элементов в растворах, отобранных непосредственно на объекте и в ходе эксперимента, позволило проследить смену валентного состояния ряда элементов при измеренных pH-Eh (Таблица 40). Отдельные авторы отмечают увеличение pH при микробной денитрификации [Wiesmann, 1994], однако в наших экспериментах заметного изменения не установлено и расчет проведен при pH 6,8-7,0. Протекание биологических процессов зависит от редокс пар, т.е. донора и акцептора электронов [Галицкая и др., 2016; Strakhovenko, Gaskova, 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 Fe(OH)₃/Fe²⁺, восстановление серы должно следовать за восстановлением железа, а восстановление урана сильно зависит от присутствия его карбонатных комплексов [Галицкая и

др., 2016]. В средах бедных CO₂ равновесие UO_2^{2+}/U^{4+} находится в области восстановления железа. Однако равновесие $UO_2(CO_3)_3^{4-}/U^{4+}$ резко сдвинуто вниз по оси Eh.

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) – 1,791×10 ⁻⁷ общ	Fe(2) – 1,916×10 ⁻⁴ общ	Fe(2) – 1,789×10 ⁻⁷ общ
$FeHCO^{3+} - 1,221 \times 10^{-7}$	$Fe^{+2} - 1,174 \times 10^{-4}$	$Fe^{+2} - 1,228 \times 10^{-7}$
Fe ⁺² -5,063×10 ⁻⁸	FeHCO ₃ ⁺ – 5,211×10 ⁻⁵	$FeHCO_{3}^{+} - 4,586 \times 10^{-8}$
FeCO ₃ – 5,398×10 ⁻⁹	FeSO ₄ – 2,004×10 ⁻⁵	FeSO ₄ – 5,715×10 ⁻⁹
Fe(3) – 9.001×10 ⁻¹⁶ общ	Fe(3) − 3,672×10 ⁻¹⁰ общ	FeCl ⁺ – 2,640×10 ⁻⁹
$Fe(OH)_3 - 7,288 \times 10^{-16}$	$Fe(OH)_3 - 2,590 \times 10^{-10}$	FeCO ₃ – 1,622×10 ⁻⁹
$Fe(OH)_2^+ - 1,691 \times 10^{-16}$	$Fe(OH)_{2}^{+} - 1,075 \times 10^{-10}$	Fe(3) − 2,042×10 ⁻¹⁰ общ
Мп(2) – 7,281×10 ⁻⁶ общ	Мп(2) – 4,187×10 ⁻⁵ общ	$Fe(OH)_3 - 1,577 \times 10^{-10}$
$Mn^{+2} - 6,500 \times 10^{-6}$	$Mn^{+2} - 3,364 \times 10^{-5}$	$Fe(OH)^{2+} - 4,596 \times 10^{-11}$
MnCO ₃ – 4,273×10 ⁻⁷	$MnSO_4 - 7,171 \times 10^{-6}$	Мп(2) – 2,348×10 ⁻⁵ общ
MnHCO ₃ ⁺ 2,274×10 ⁻⁷	$MnCl^{+} - 3,834 \times 10^{-7}$	$Mn^{+2} - 1,995 \times 10^{-5}$
MnSO ₄ – 1,230×10 ⁻⁷	$MnCO_3 - 2,279 \times 10^{-7}$	$MnSO_4 - 1,445 \times 10^{-6}$
U(4) – 4,201×10 ⁻⁵ общ	$MnNO_3^+ - 2,215 \times 10^{-7}$	$MnCl^{+} - 1,253 \times 10^{-6}$
$U(OH)_4 - 4,201 \times 10^{-5}$	MnHCO ₃ ⁺ $- 2,167 \times 10^{-7}$	$MnNO_{3}^{+} - 5,278 \times 10^{-7}$
U(6) – 6,807×10 ⁻¹¹ общ	MnOH ⁺ – 3,196×10 ⁻⁹	MnCO ₃ – 1,624×10 ⁻⁷
$UO_2(CO_3)_3^{-4} - 4,052 \times 10^{-11}$	U(4) – 4,032×10-5 общ	MnHCO ₃ ⁺ – 1,080×10 ⁻⁷
$UO_2(CO_3)_2^{-2} - 2,630 \times 10^{-11}$	$U(OH)_4 - 4,032 \times 10^{-5}$	U(4) – 1,981×10 ⁻⁹ общ
$UO_2CO_3 - 7,639 \times 10^{-13}$	U(6) – 1,684×10 ⁻⁶ общ	U(OH) ₄ – 1,981×10 ⁻⁹
$UO_2(OH)_2 - 4,781 \times 10^{-13}$	$UO_2(CO_3)_2^{-2} - 8,494 \times 10^{-7}$	U(6) – 4,201×10 ⁻⁵ общ
S(-2) - 3,805×10 ⁻⁵ общ	$UO_2(CO_3)_3^{-4} - 4,590 \times 10^{-7}$	$UO_2(CO_3)_3^{-4} - 2,311 \times 10^{-5}$
$H2S^{-} - 2,449 \times 10^{-5}$	$UO_2(OH)_2 - 1,299 \times 10^{-7}$	$UO2(CO3)_2^{-2} - 1,569 \times 10^{-5}$
HS ⁻ – 1,356×10 ⁻⁵	UO ₂ CO ₃ - 9,090×10 ⁻⁸	$(UO_2)_2CO_3(OH)_3 - 1,177 \times 10^{-6}$
S(6) – 2,743×10 ⁻⁴ общ	$(UO_2)_2CO_3(OH)_3^ 7,597 \times 10^{-8}$	$UO_2(OH)_2 - 4,695 \times 10^{-7}$
$SO_4^{-2} - 2,358 \times 10^{-4}$	S(6) - 6,976×10 ⁻³ общ	$UO_2CO_3 - 3,347 \times 10^{-7}$
$CaSO_4 - 3,601 \times 10^{-5}$	SO ₄ ⁻² – 5,117×10 ⁻³	$(UO_2)_3(CO_3)_6^{-6} - 1,310 \times 10^{-8}$
$NaSO_{4} - 2,314 \times 10^{-6}$	$CaSO_4 - 1,640 \times 10^{-3}$	S(6) – 4,894×10 ⁻³ общ
$MnSO_4 - 1,230 \times 10^{-7}$	$NaSO_{4} - 1,921 \times 10^{-4}$	$SO_4^{-2} - 3,075 \times 10^{-3}$
$ZnSO_4 - 2,819 \times 10^{-8}$	FeSO ₄ – 2,004×10 ⁻⁵	$CaSO_4 - 1,345 \times 10^{-3}$
	$MnSO_4 - 7,171 \times 10^{-6}$	NaSO4 ⁻ – 4,715×10 ⁻⁴
	$ZnSO_4 - 6,645 \times 10^{-7}$	$MnSO_4 - 1,445 \times 10^{-6}$
		$ZnSO_4 - 1,564 \times 10^{-7}$

Таблица 40. – Результаты термодинамического моделирования форм нахождения

элементов	В	пробах	грунтовых	вод.
		-	1 0	

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.

Микробиологические параметры грунтовых вод

В результате анализа численности микроорганизмов основных физиологических групп, в пробах грунтовых вод обнаружено разнообразное микробное сообщество, включающее бактерии аэробного и анаэробного типов метаболизма. В пробах с загрязнением (образцы 2 и 3) численность денитрифицирующих и сульфатредуцирующих бактерий была больше, чем в фоновой скважине. В пробе из самой грязной скважины обнаружено максимальное количество денитрификаторов и сульфатредукторов. Исключением являются железовосстанавливающие бактерии, преобладающие в фоновых водах, жизнедеятельности которых способствуют анаэробные условия (отрицательные Eh). При неглубоком расположении грунтовых вод ввиду недостатка органического вещества и окислённой обстановки, природная денитрификация развивается слабо (Рисунок 61.) [Vodyanitskii, Mineev, 2015]. Тепловая карта и результаты анализа генов 16S rPHK проб воды 1 и 3 показана в Таблице 41.



Рисунок 61. – Численность клеток различных функциональных групп в пробах грунтовой воды, кл/мл [Safonov et al., 2021]

На основании данных анализа генов 16S pPHK (Таблица 41) микробного сообщества проб грунтовой воды установлено, что в максимально загрязненных грунтовых водах обнаружено наибольшее количество представителей семейства *Sulfurimonas*, восстанавливающих нитраты и окисляющих серу в литотрофном росте [Zhang et al., 2016].

Бактерии рода *Gallionella* являются железоокислителями, способными образовывать биогенные минеральные фазы ферригидрита [Krawczyk-Bärsch, 2020]. В пробе были также обнаружены бактерии рода *Pseudomonas*, известные способностью в анаэробных условиях восстанавливать нитрат-ионы и металлы с переменной валентностью, в том числе и уранил-ион [Newsome et al., 2015].

Бактерии семейства *Xanthomonadaceae*, известные широким разнообразием аэробных метаболических процессов, в том числе цикла азота (денитрификация, окисление железа и др.) они также известны способностью образовывать биопленки [Chang, 2010]. Parcubacteria относят к ультрамикробактериальным формам.

В фоновой подземной воде доминировали типичные 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, расти в биопленках.

Таблица 41. Тепловая карта и результаты анализа генов 16S rPHK проб воды 1 и 3 [Safonov et al.,

Таксон	Образец 1	Образец 3		
Acidimicrobiales	0,3	4,4		
Acinetobacter	2,3	0,1		
Actinomycetales	2,2	1,3		
Alcaligenaceae	0,4	2,6		
Anaerolineae	1,3	0,9		
Bacteroidales	5,3	3,4		
Blautia	0,6	0,2		
Chloroflexi	1,6	0,1		
Clostridiales	1,2	1,2		
Comamonadaceae	7,2	1,5		
Desulfobacteraceae	3,7	0		
Desulfosporosinus	1,2	0		
Desulfovibrio	5,2	0		
Faecalibacterium	1,1	1,0		
Flavobacteriaceae	2,4	3,7		
Gallionella	6,8	5,3		
Geobacter	3,4	0		
Hydrogenophaga	0,6	2,8		
Lachnospiraceae	2,6	2,2		
Methanobacteriaceae	1,1	0,2		
Methylophilaceae	1,3	1,8		
Methylotenera	0,6	0		
Micrococcaceae	1,6	0,1		
Mycoplana	1,3	0,5		
Parcubacteria!	0,4	5,0		
Другие	30,0	21,4		
Paenibacillus	0,1	1,4		
Parvarchaea	0	0,7		
Prevotella	1,4	1,4		
Pseudomonas	1,5	3,9		
Ralstonia	0,7	0,4		
Rhizobiales	1,3	0,9		
Rhodobacteracea	0,6	1,6		
Rhodocyclaceae	1,6	0,2		
Rhodospirillaceae	0	1,1		
Ruminococcaceae	2,2	1,9		
Sulfurimonas	1,1	20,5		
Veillonellaceae	0,8	0,1		
Verrucomicrobia	0,9	0,4		
Xanthomonadaceae	1,0	5,0		

Лабораторное моделирование биологической очистки подземных вод

На первом этапе был проведен подбор доноров электронов для стимулирования микробного сообщества пластовых вод. Были использованы простые субстраты и один сложный субстрат молочная сыворотка. Установлено, что оптимальным донором электронов для денитрифицирующего микробного сообщества служила молочная сыворотка – богатый субстрат, содержащий разнообразные органические и минеральные вещества, в том числе фосфат [Slavov, 2017]. Далее в экспериментах использовали именно ее (Таблица 42).

Таблица 42. – Скорость денитрификации (мг NO₃^{-/}л/сутки) при использовании различных органических субстратов

Донор электронов	Образец 1*	Образец 2	Образец 3
Ацетат натрия	130	98	108
Сахароза	127	124	107
Глюкоза	135	101	95
Этанол	34	14	12
Лактат Na	84	74	63
Молочная сыворотка	141	155	120

*Поскольку в скважине 1 нитрат-ионов не обнаружено, в лабораторном эксперименте был добавлен нитрат в концентрации 1000 мг/л, аналогично образцу 2 [Сафонов и др., 2021].

На Рисунке 62 приведены результаты определения концентраций сульфатов, нитратов, нитритов и значения Eh, мВ в пробах при добавлении **молочной сыворотки**. Установлено, что сначала происходило снижение концентрации нитрат-ионов и только после полного их удаления начиналось восстановление сульфат-анионов. В пробе 1 восстановление нитрата заняло около 7 суток, заметное удаление сульфатов произошло к 20 суткам (Рисунок 62 а). В образце 2, для удаления нитратов понадобилось 20 суток, для удаления сульфатов около 60 суток (Рисунок 62 б). В пробе из скважины 3 с максимальным загрязнением, для удаления нитрата понадобилось 150 суток, при этом происходило значительное накопление нитрита, удаление сульфатов прошло за 180 суток (Рисунок 62 в). Таким образом, в природных водах с исходным микробным сообществом очистка происходит в несколько раз быстрее. При этом надо учитывать, что минерализация и окислительно-восстановительный потенциал в образце 1 исходно были значительно ниже, а сульфатов там было всего 30 мг/л.



Рисунок 62. – Результаты лабораторного моделирования восстановления соединений азота и серы в присутствии молочной сыворотки. Значения pH оставались ~6,8. А – фоновая вода (образец 1); б – среднее загрязнение (образец 2); в – максимальное загрязнение (образец 3) [Gaskova et al., 2018; Сафонов и др., 2021].

Для объяснения принципиальных отличий скоростей удаления нитрата и сульфата в лабораторных экспериментах был проведен анализ генов 16S рРНК микробного сообщества, в конце эксперимента была добавлена молочная сыворотка (Таблица 43).

Добавление молочной сыворотки к образцу 3 из сильнозагрязненного участка привело значительному снижению микробного разнообразия и доминированию представителей рода Rhodococcus и Rhodobacter. Первые известные аэробы денитрификаторы, они растут на средах со сложными источниками органического вещества [Voss, Steinbüchel, 2001]. Rhodobacter, также способны восстанавливать нитрат- и нитрит-ионы в анаэробных условиях. Некоторые представители рода Bacillus способны к восстановлению нитратов, сульфатов и сбраживанию богатых органических субстратов.

При развитии микробного сообщества в образце 1, после добавления молочной сыворотки наблюдалось доминирование представителей таксонов Acidovorax, Hydrogenophaga, и Thauera, известных способностью восстанавливать нитраты, железо и другие соединения.

Гены	Образец 1	Образец 3
Acidovorax	10,32	0
Acinetobacter	0,60	0
Actinobacteria	0,74	0
Bacillus	0	2,0
Burkholderiaceae	4,69	0
Candidatus Accumulibacter	0,55	0
Clostridiales	1,12	0
Comamonas	0,55	0
Dechloromonas	1,91	0
Delftia	1,15	0
Desulfobulbaceae		
[Desulfobacterium]	1,56	0
Desulfomicrobium	0,68	0
Desulfuromonas	0,63	0
Gallionellaceae	1,94	0
Hydrogenophaga	9,06	0
Limnohabitans	1,64	0
Methylophilaceae	0,57	0
Nitrosomonadaceae	0,87	0
Nitrospira	1,47	0
Другие	9,03	0
Parcubacteria	0,1	0
Planctomycetes	0,66	0
Polaromonas	1,01	0
Pseudomonas	2,29	0
Pseudorhodobacter	0,63	0
Rhodobacter	0	10,30
Rhodobacter	2,31	0
Rhodococcus	0,03	87,7
Rhodocyclaceae	4,31	0
Sideroxydans	1,36	0
Simplicispira	3,19	0
Sulfuritalea	4,18	0
Thauera	27,21	0
Vulcanibacillus	1,77	0
Сумма	100	100

Таблица 43. – Анализ генов16S rPHK микробного сообщества в пробах с добавлением молочной сыворотки [Safonov et al., 2021]

Также наблюдалось присутствие бактерий цикла серы – представителей родов Sulfuritalea, Desulfobacterium, Desulfomicrobium и Desulfuromonas.

Таким образом, удаление нитратов и сульфатов в образце 1 происходило после добавления молочной сыворотки за счет работы метаболически разнообразного микробного сообщества, представленного денитрифицирующими и сульфатвосстанавливающими бактериями. Для сильно загрязнённой пробы образца 3 удаление нитрата шло крайне медленно *по причине активации неспецифических нитратредукторов*. Возможным объяснением такого замедления является возникающий на начальной стадии процесса денитрификации и долго длящийся токсический нитритный шок. Для неспецифических денитрификаторов рода Rhodococcus и Rhodobacter удаление нитрата не было такое эффективное, однако снижение скорости восстановления NO₃⁻ приводит к более низким концентрациям NO₂⁻ и позволяет избежать нитритного шока. Не только количество нитратов замедляет процесс их редукции, но и разнообразие микробного сообщества [Safonov et al., 2021].

Стоит добавить, что в сильнозагрязнённых условиях важную роль может играть развитие микробной биопленки на породах, которая способствует градиенту концентраций загрязнителя и защите клеток от токсического стресса [Barathi et al., 2021]. Поскольку, очень вероятно, что в пластовых условиях при высоком уровне загрязнения развитие микробных биопленок может играть немаловажную роль. Образование биопленок на породе привело к изменению их сорбционной емкости грунтов по отношению к урану. Отмечается увеличение значений K_d для образца породы из скважины 3 на 24 % и 30,5 % (для растворов дистиллята и грунтовых вод, соответственно) и на 33 % и 37 % для образца породы 1 в результате покрытия частиц биопленками. Более высокие характеристики сорбции для образца 1 мы связываем с более высокой степенью покрытия частиц биопленкой. Этот факт можно объяснить увеличением количества сорбционных центров полисахаридного матрикса на породе, в том числе карбоксильных и гидроксильных групп [Safonov et al., 2021].

В пробе грунтовой воды из скважины 3, после стимулирования микробиоты добавлением молочной сыворотки, наблюдается осветление раствора за счет уменьшения в нем взвешенных и коллоидных частиц. По данным полученным после анализа фильтров, большая часть железа (92 %), марганца (87 %) и урана (98 %) в пробе перешла в крупные частицы (крупнее 2,4 мкм), не формирующие устойчивых взвесей. Доля растворенного урана была не более 1 %. 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 (Рисунок 63).



Рисунок 63. – Распределение элементов в частицах разного размера после стимуляции микробного сообщества [Safonov et al., 2021]

Оценка биогеохимического формирования минеральных новообразований

В ходе эксперимента с пробами пластовой жидкости после добавления молочной сыворотки отмечалось выпадение двух генераций осадка. Первый осадок светлого цвета появлялся через несколько часов после культивирования. Второй, темного цвета появлялся после восстановления сульфат-ионов. СЭМ анализ твердой фазы позволил выявить две доминирующие фазы, отличающиеся как по морфологии, так и по составу частиц. Первая фаза (Рисунок 64) представлена неоднородными частицами с обилием острых граней, появление этой фазы в первые часы после смешивания растворов позволяет предположить, что причина её образования – это возникающая при смешении неравновесность раствора. Она содержит более высокие концентрации фосфора и кальция и не содержит урана. Вторая фаза представляет собой натечные агрегаты, содержащие большое количество сферических и продолговатых частиц 1-5 микрон (Рисунок 64Б). Она содержит существенно больше серы, Fe, Na, K, в ней появляются высокие концентрации урана до 5,36 масс. %. Соответственно химическому составу логично предположить, что со временем к апатитоподобной фазе 1 добавляются сульфиды, о чем свидетельствует резкое падение концентраций сульфатной серы в растворе [Safonov et al., 2021].

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что восстановление нитратов может быть успешно активировано добавлением органики в условиях пласта грунтовых вод. Снижение концентрации нитрата отрицательно влияет на миграционную активность урана, поскольку сопутствующее снижение Eh ведет к его восстановлению и иммобилизации. Но надежное прогнозирование поведения урана и оценка рисков его ремобилизации при этом остается важной задачей.



Рисунок 64. – Первая светлая (А) и вторая темная (Б) фазы осадка. Состав представлен в Таблице 44

			Элементы, мас. %											
№	Фаза	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	Κ	Ni	U	Р	S	Cl	0
1	А	0,38	0,33	0,29	1,87	25,8	0,98	0,15	н.о.	н.о.	15,19	0,31	0,19	54,5
2	Α	0,42	0,38	0,37	2,09	24,53	0,81	0,1	н.о.	н.о.	14,95	0,19	0,16	56,0
3	Α	0,35	0,3	0,25	1,75	22,65	1,05	0,12	н.о.	н.о.	16,52	0,22	0,19	56,6
4	Α	0,54	0,44	0,44	1,6	20,99	0,99	0,11	0,1	н.о.	14,7	0,2	0,21	59,7
5	Α	0,36	0,31	0,22	1,99	23,23	0,87	0,19	0,15	н.о.	13,9	0,29	0,25	58,2
6	Б	0,74	н.о.	0,47	2,19	20,79	6,07	0,4	н.о.	2,2	11,15	1,8	1,53	52,7
7	Б	0,92	н.о.	0,78	2,19	18	6,76	0,88	н.о.	5,36	10,41	2,4	1,77	50,5
8	Б	0,96	н.о.	0,64	2,29	19,43	6,56	0,64	0.34	5,23	11,12	2,2	1,65	49,0
9	Б	0,83	н.о.	0,62	2,19	19,39	6,415	0,64	н.о.	3,78	10,78	2,1	1,65	51,6
10	Б	0,88	н.о.	0,73	2,13	19,05	7,06	0,62	0,41	4,12	13,08	2,41	1,57	47,9

Таблица 44. – Элементный состав фаз осадка после добавления молочной сыворотки [Safonov et al., 2021]

Существует группа факторов, определяющих поведение урана при биохимических процессах, которые могут разнонаправленно влиять на его (им)мобилизацию. К таким процессам можно отнести:

– Микробное диссимиляционное восстановление урана, приводящее к образованию аморфной урановой фазы «биогенного уранинита», имеющего гораздо более высокую растворимость (уранинит логК_(тв) -4.84; UO_{2(амф)} логК_(тв) 0,11).

– Сорбцию урана на породах, которые могут покрываться биопленками разного состава и интенсивности. При этом возможно перекрывание функциональных групп минералов и образование новых биоорганических участков связывания в полисахаридном матриксе биопленок. В нашем случае значения в результате образования полисахаридного матрикса K_d урана увеличились в самой загрязненной скважине (6169 мг/л NO₃⁻) на 30,5 %.

– Изменение значений Eh и pH от которого зависит распределение форм урана, растворимость минеральных фаз, в том числе и глинистых, и сама жизнь бактериального сообщества. Процессы абиогенной и биогенной редукции способствуют уменьшению Eh и росту pH иногда выше оптимальных значений для бактерий-денитрификаторов (13-15):

$$2,5[-CH_2O] + 2NO_3 + 2H^+ = 2,5CO_2 + N_{2(ra3)} + 3,5H_2O$$
(13)

$$0,25[-CH_2O] + Fe(OOH) + 2H^+ = 0,25CO_2 + 1,75H_2O + Fe^{2+}$$
(14)

$$[-CH_2O] + 0.5SO_4^{2^-} + 0.5H^+ = 0.5HS^- + CO_2 + H_2O$$
(15)

 Образование-карбонатных карбонатных минеральных фаз при окислении органики (13-15) может увеличивать мобильность урана за счет устойчивых карбонатных комплексов или изменять сорбционные свойства вмещающих пород.

– Образование микробных метаболитов, способных с одной стороны сдерживать миграцию нуклидов при концентрировании в биопленках, а с другой стороны усиливать миграцию в виде биоколлоидов (псевдоколлоидов), мобилизующих уран.

Кроме вышеназванных факторов, большую роль играют гидрогеохимические условия *на каждом отдельном объекте*. Обсуждая роль бактерий как редукторов NO_3^- , нельзя не сказать, что нитраты являются источником важнейшего биогенного элемента – азота и, значит, важным фактором биогенной иммобилизации урана. Не случайно в образце 3 из самой грязной скважины обнаружено максимальное количество денитрификаторов и сульфатредукторов. Одновременно уран, как и многие другие металлы, может быть использован в ферментативных реакциях, как окислитель. Вопрос о том, при какой концентрации нитраты, наоборот, приводят к снижению биологической эффективности восстановления урана, должен решаться экспериментально. В частности, на исследованном нами объекте НЗХК при введении в состав исходных грунтовых вод 50, 500 и 3000 мг/л NO_3^- и 50, 100 и 200 мг/л урана мы убедились, что при концентрациях нитрата до 500 мг/л происходит увеличение эффективности микробного восстановления нитратионов в течение 7 суток, а при больших концентрациях и 200 мг/л U(VI) идет заметное торможение до 1,2 %

Расчеты индексов насыщения этих растворов по отношению к ряду минералов при вариациях редокс условий в более широких пределах, важны для разработки мер ремедиации, поскольку уже ясно, как микробная деятельность меняет Eh (Рисунок 65). В модельных расчетах

было добавлено по 10 мг/л урана, для характеристики гипотетического появления урановых фаз. Фосфаты появляются в результате добавления молочной сыворотки для стимуляции развития биоты. Термодинамическое моделирование форм нахождения элементов в растворах, отобранных непосредственно на объекте в ходе эксперимента, позволило проследить смену валентного состояния ряда элементов при измеренных *in situ* pH-Eh. Стоит добавить, что основной расчет был проведен при фиксированном на исходном уровне значениях pH. Известно, что микробная денитрификация сопровождается увеличением pH [Wiesmann, 1994]. В наших экспериментах заметного изменения кислотно-щелочного потенциала не установлено, однако полностью исключить такой процесс при высоком содержании нитрата нельзя. Поэтому в расчетах были смоделированы условия с более щелочными значениями раствора, которая показывает направление возможной эволюции системы при изменении pH.

На Рисунке 65А видно, что при pH 6,8 и Eh -100 мВ подвижность урана может быть ограничена осаждением UO_{2(амф)}, однако это граничные pH-Eh условия. Даже небольшой доступ кислорода (сдвиг влево по оси X) приведет к невозможности осаждения пирита из-за недостатка сульфидной серы (черные точки) и сохранению урана в растворе. Обратим внимание, что в этой же критической точке растворы абсолютно недосыщены по отношению к гидроксидам железа (коричневый пунктир) и фосфату урана (UO₂)₃(PO₄)₂·2-4H₂O (голубая линия). Природные фоновые воды недонасыщены кальцитом и арагонитом вплоть до Eh -300 мВ (pH 6,8). Это означает, что воды будут уязвимы при попадании кислых стоков. Защелачивание системы Eh - 300 мВ (pH 8,4) будет приводить к пересыщению раствора гидрокарбонат ионом и выпадению кальцита.

В образце 2 процессы удаления нитратов и сульфатов шли в эксперименте гораздо медленнее (полное восстановление на 20 и 60 сутки соответственно). Тем не менее, значения Eh -400 мВ удалось достичь уже на 15 сутки эксперимента. Таким образом, при стимулировании биоты, согласно модельным расчетам, очистка растворов от урана *может* происходить сначала за счет осаждения фосфатов U(VI) – $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 2 - 4H_2O$, а потом оксидов U(IV). Линии их SI пересекаются на значении 0/-50 мВ. Это означает, что в левой части графика (Eh > -50 мВ) из раствора должны осаждаться фосфаты и формироваться белый осадок, а при Eh < -50 мВ за счет осаждения пирита должен формироваться черный осадок, как в эксперименте. Как и предыдущем случае, защелачивание системы Eh -300 мВ (pH 8,5) будет приводить к пересыщению раствора гидрокарбонат ионом и выпадению кальцита. В этих условиях гетит и гидрогетит становятся равновесными и прекращается их растворение.





Рисунок 65. – Термодинамическая модель изменения индекса насыщения (SI) в образцах после биостимуляции молочной сывороткой. А – образец 1, Б – образец 2, В – образец 3.

По опубликованным данным минералы уранилфосфата могут поддерживать чрезвычайно низкие концентрации растворенного урана в грунтовых водах из-за их низкой растворимости [Munasinghe et al., 2015]. После образования они малочувствительны к изменению окислительновосстановительного потенциала системы, а также более устойчивы к растворению, чем другие минералы урана в кислородных условиях за пределами их полей стабильности [Wellman et al., 2009].

Растворы недонасыщены по отношению к кальциту (SI = -1), но находятся в равновесии с гипсом вплоть до Eh -200 мB, т.е. начала интенсивного бактериального восстановления сульфатной серы. Как было показано выше (реакции 13-15) в процессе бактериальной редукции идут реакции поглощения протона и растет pH. 7. На Рисунке 65 (A, Б) можно видеть, что при щелочном pH 8,5 создаются условия пересыщенности растворов по отношению к биогенным карбонатам. Влияние видообразования уранила и оксидов железа на биогеохимические окислительно-восстановительные реакции урана обсуждалось ранее [Stewart et al., 2011]. Присутствие кальция в карбонатсодержащих растворах способствует образованию тройных комплексов $Ca_2UO_2(CO_3)_3$ и $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$, которые оказывают влияние на биогеохимию U, снижая как микробную, так и абиотическую скорость восстановления. При pH 8,5 и да -400 MB наблюдается всплеск образования гетита или гематита, что соответствует резкому расширению поля их устойчивости на диаграммах pH. Согласно мнению процитированных авторов "гетит и гематит действуют как сорбенты Са и в результате уменьшают долю менее восстанавливаемых

видов $Ca_2UO_2(CO_3)_3$, тем самым увеличивая скорость микробного восстановления урана по сравнению с системами без ферригидрита" [Wellman et al., 2009, Stewart et al., 2011].

Расчет индексов насыщения показал пересыщенность растворов образца 2 по отношению к нингиоиту – фосфату U(IV), при всех значениях Eh (Рисунок 65Б). U^(IV)- фосфатные минералы, образованные в результате микробного восстановления U(VI) могут играть важную роль в удержании U в болотных условиях, загрязненных в результате воздействия горнодобывающей промышленностью [Stetten et al., 2020].

В пробе из скважины 3 с максимальным загрязнением, состав минеральных ассоциаций при понижении Eh значительно изменился по сравнению с Рисунком 65 (A, Б). Во-первых, в эксперименте даже на 180 сутки нам удалось достичь только Eh -200 мВ. Во-вторых, исчезает нингиоит (CaU(PO₄)₂·1-2H₂O) по отношению к которому наблюдалось большое и постоянное пересыщение более чистых растворов. Вместо него появляются фосфаты U(VI), салеит Mg(UO₂)₂(PO₄)₂·10H₂O или (UO₂)₃(PO₄)₂·4H₂O. Как обычно растворы находятся в близком равновесии с UO_{2(амф)} вплоть до сильнощелочных условий, где резко возрастает устойчивость карбонатных комплексов иона-уранила. Нужно сказать, что несмотря на то, что в образце 3 в 30 раз больше кальция, чем в образце 2, растворы также недосыщены по отношению к гипсу и кальциту (SI = -1) до конца эксперимента (в расчетах pH 6,8, Eh -200 мВ). Мы можем предположить, что кальций в твердом осадке находится преимущественно в виде фосфатов (витлокит и гидроксиапатит).

Весьма интересной является точка на рисунке 65(В) Eh -100 мВ. Расчеты показывают, что здесь растворы становятся насыщенными по отношению к пириту, но все еще остаются сульфатными. В точке 6,8, Eh -200 мВ растворы сильно пересыщены по отношению к пириту и исчезает гипс CaSO₄·10H₂O, т.е. в растворе присутствует только сульфидная сера. В эксперименте это произошло на 180 сутки.

Хорошо известно, что протекание биологических процессов зависит от редокс пар донора и акцептора электронов [Reerburgh, 1982; Галицкая и др., 2016; Strakhovenko, Gaskova, 2018]. Очевидно, что при смещении Eh от окислительных условий к восстановительным, первыми восстанавливаются нитраты (как в эксперименте), потом Mn, за которым следует пара $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$, т.е. идет восстановление of Fe(III). Восстановление серы должно следовать за восстановлением железа, а восстановление урана сильно зависит от присутствия его карбонатных комплексов. В средах бедных CO₂ равновесие UO_2^{2+}/U^{4+} находится в области восстановления железа. Однако равновесие $UO_2(CO_3)_3^{4-}/U^{4+}$ резко сдвинуто вниз по Eh.

Таким образом, становится понятно почему восстановленные сульфидные формы Fe(II), образованные сульфатвосстанавливающими микроорганизмами, чрезвычайно важны для систем, содержащих уран. При смене окислительной обстановки на восстановительную в процессе

потребления кислорода и нитрат- и сульфат-редукции, сначала произошло восстановление железа и марганца до пирита FeS_2 , макинавита, $FeS_{0.9}$, алабандина MnS, а потом уранил-ионов [Dullies et al., 2010]. Таким образом, формируется восстановительный буфер, предотвращающий возможное реокисление урана в системе. Проведенный расчет с возможным увеличением щелочности (Eh -200 мВ (pH 9,0)) показал, что основным отличием будем появления среди осадков карбонатов, прежде всего кальцита. Среди урановых фаз существенных изменений не выявлено. Стоит добавить, что в реальных условиях контакта растворов с породами повышенная щелочность будет буферироваться минералами.

Однако представленный метод биоремедиации имеет свои ограничения, которые не всегда позволяют его использовать. Повышенная минерализация в разы подавляет активность микроорганизмов, что заметно увеличивает время денитрификации и сульфатредукции. На Рисунках 66 и 67 показана зависимость времени нейтрализации и полной очистки (последовательная денитрификация и сульфатредукция) от исходной минерализации проб [Boguslavsky et al., 2023].



Рисунок 66. – Зависимость времени денитрификации от исходной минерализации вод

Как видно из рисунков денитрификация отобранных грунтовых вод с минерализацией более 15 г/л занимает более трех месяцев, а полная очистка от нитратов и сульфатов для раствора с минерализацией 20 г/л займет более одного года. Наиболее эффективно такой подход можно использовать на участках застойных вод или вод с небольшими скоростями миграции. В случае, когда время от поступления загрязнения в водоносный горизонт до выхода загрязненных вод на поверхность, в зоне разгрузки, соизмеримо или менее времени необходимого для очистки стимуляция микроорганизмов не приведёт к заметным изменениям, так как воды успеют выйти на поверхность до прохождения денитрификации и сульфатредукции. На поверхности в условиях обилия кислорода будут протекать совершенно другие процессы. При этом сами стимулирующие растворы могут превратиться в дополнительное загрязнение в водах поверхностных водотоков.



Рисунок 67. – Зависимость времени денитрификации и сульфатредукции от исходной минерализации вод

Резюме

Поведение уранил-иона в верхних водоносных горизонтах при условии наличия достаточного количества органического вещества может определяться вкладом аэробных и анаэробных микробных и геохимических процессов. Микробно-опосредованное снижение Eh (за счёт аэробного микробного дыхания) – это важный фактор в восстановлении урана и других тяжелых металлов.

От химического состава растворов, Eh-pH среды и присутствия микробных сообществ зависят формы миграции урана, о чем свидетельствует каскадная фильтрация. 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.

Изменение количества и качества биоты при переходе от фона к загрязненным дренажными стоками грунтовым водам. В воде из самой грязной скважины присутствует максимальное количество денитрификаторов и сульфатредукторов (e.g., *Sulfurimonas*). Анализ генов 16S рРНК микробного сообщества после эксперимента с добавлением молочной сыворотки показал, что произошло катастрофическое снижение микробного разнообразия и доминировали представители рода *Rhodococcus and Rhodobacter*.

Физико-химическое моделирование ступенчатого протекания процессов, влияющих на распределение переменновалентных элементов между раствором и твердой фазой, показало, что удалению урана способствовало осаждение двух типов соединений – фосфатов (PO₄³⁻ поступают с сывороткой) и оксидов U(IV). Оксиды U(IV) появляются при восстановлении сульфатов и появлении пирита (черный осадок). Образование урансодержащих фосфатов в микробиологических процессах пока не подтверждено экспериментально, однако вероятно на основании термодинамических расчетов и литературных данных.

Восстановление нитратов, сульфатов, железа и урана может быть активировано добавлением питательных растворов к микробным сообществам непосредственно в водоносном горизонте, что означает перспективность очистки загрязненной части горизонтов биохимическим методом. Допускаем, что максимальная эффективность подобной ремедиации возможна при промежуточном уровне загрязнений (до 5-6 г/л), а в условиях пиковых концентраций загрязняющих компонентов (> 10 г/л) деятельность микроорганизмов будет подавляться, поэтому для определения применимости данного метода необходимо учитывать гидрогеологическую характеристику рассматриваемого участка.

16 Эксперименты по иммобилизации урана на грунтах изученных участков

Изучению механизмов иммобилизации в последнее время уделяется повышенное внимание многими исследователями, от экспериментального моделирования систем с монокомпонентными составами растворов, до природных вод из разных природных и техногенных систем [Wersin et al., 1994; Krepelová et al., 2006; Tinnacher et al., 2013; Campbell et al., 2015, Boguslavsky et al 2019].

Из существующих методов осаждения урана сорбция является одним из наиболее эффективных [Korichi, Bensmaili, 2009; Salama et al., 2015]. Сорбция урана в почвах, включая песок, глину или глинистые минералы, такие как кварцевый песок [Mibus et al., 2007], иллит, бентонит [Vukasinovic et al., 2014], подзол [Harguindeguy et al., 2014], филлит [Arnold et al., 1998] и диатомит [Sprynskyy et al., 2010] имеет важную роль в осаждении и миграции элементов. В разных исследованиях изучено использование сорбции для удаления урана из отходов и сточных вод с использованием различных сорбентов с высокой удельной поверхностью, отрицательным поверхностным зарядом и эффективной катионообменной способностью [Majdan et al., 2010; Kautsky et al., 2016].

В случае геологического захоронения радиоактивных отходов особое внимание нужно уделить роли геологического барьера и конкретным условиям, которые могут повлиять на миграцию урана, т.е. температуре, концентрации ионов, окислительно-восстановительным условиям и содержанию гуминовых кислот [Niu et al., 2009; Yusan, Erenturk, 2011; Ivanova, Spiteller, 2014; Zuo et al., 2009; Štrok, Smodiš, 2010; Gaskova, Boguslavsky, 2011; Naymushina, Boguslavsky 2020].

Влияние pH у разных авторов оценивается по-разному. Так в уже упоминавшейся работе Zuo et al. [2009] отмечается экспоненциальное возрастание сорбции с увеличением щелочности. Payne et al. [2011] в обзоре сорбции урана минералами, органическими и неорганическими компонентами и глинами обнаружили, что значения K_d были большими при нейтральном pH, а влияние pH на K_d увеличивалось, а затем снижалось, та же тенденция с пиком сорбции при значении зP 6,5 выявлена в работе [Niu et al., 2009]. Joseph et al. [2013] исследовали сорбцию U(VI) в почве Турции и нашли, что поглощение U(VI) было низким при pH от 4 до 6, а соотношение распределения показывало постепенный рост с увеличением pH. Похожую зависимость установили Kim et al. [2015] для образцов из кор выветривания. Kohler et al. [1996] изучали перенос U(VI) в различных химических условиях и отметили, что U(VI) может образовывать комплексы на поверхности в пористых средах, а также что поверхностное образование комплексов варьируется с изменением pH и концентрацией U(VI). Nagasaki [2001] провел эксперименты с колонками для исследования миграции ионов U(VI) с коллоидами

монтмориллонита с гидроксиапатитом и без него, в то время как Khalili, Al-Banna [2015] провели эксперименты с колонками с целью изучения сорбции U(VI) и Th(IV) и определения емкости ионов металлов.

Эксперименты по продолжительному (25 недель) выщелачиванию отходов водами иммитирующими кислотные дожди закономерно продемонстрировали прямую корреляцию между количеством pH и объёмом вынесенного урала в интервале pH от 2 до 4. Более сложные процессы при pH равном 5 и 6, которые авторы объясняют растворением кальцита и клинохлора, которые растворяются кислыми растворами и в меньшей степени растворяются при приближении к нейтральным (Рисунок 68). Более интересным результатом было появление в результате выщелачивания растворами начиная с pH равном 3 (и более) вторичных минералов урана группы отенита Ca[UO₂]₂[PO₄]₂×11H₂O. Таким образом сернокислое выщелачивание даже при низком кислотно-востановительном потенциале, в отсутствии дополнительного востановления не приводит к полному выносу урана [Yin et al. 2019].



Рисунок 68. – График зависимости объёма вынесенного урана от времени. Сплошная линия представляет диффузионный транспорт, а пунктирная линия поверхностное растворение [Yin et al. 2019].

Установлено, что при нейтральном pH и низких концентрациях (< 500 мкМ) U(VI) сорбируется на поверхности кальцита с образованием внутрисферных уранилтрикарбонатных

комплексов, тогда как при высоких концентрациях U(VI) образует гидроксидно-карбонатные осадки [Elzinga et al., 2004]. При высоких концентрациях уран может входить в структуру кальцита и ватерита в позицию кальция [Kelly et al., 2003, 2006; Sturchio et al., 1998; Niu et al., 2019]. В экспериментах по моделированию геологических захоронений в щелочных условиях при высоких концентрациях U [не менее 4,2 мкМ U(VI)] отмечено осаждение фаз типа ураната кальция [Mace et al., 2013; Smith et al., 2015]. Сорбция U(VI) на ортоклазе и мусковите может быть снижена в присутствии ионов Ca²⁺ в миллимолярной концентрации при pH > 8 до 30 % за счет образования нейтрального водного комплекса Ca₂UO₂(CO₃)₃ [Richter et al., 2016].

В наших экспериментах по сорбции на глинистых минералах наиболее высокие сорбционные показатели достигаются в нейтральных и слабощелочных средах. Причем, при низких значениях pH преобладает механизм взаимодействия с обменным комплексом межслоевого пространства кристаллической решетки монтмориллонита [Разворотнева и др., 2016]. Осаждение раствора нитрат-уранила на органоминеральных отложениях низинных болот (пойма Качимовского пруда) было установлено, что с увеличением pH до значений 6-7,5 имеет место усиление поглощения урана в органоминеральных отложениях. Щелочная среда способствует также образованию гидроксоформ урана, которые активно взаимодействуют с другими функциональными группами гумусовых кислот с образованием донорно-акцепторных и водородных связей, о чем, например, свидетельствует значительное снижение интенсивности фенольных гидроксидов торфяных фульвокислот в ИК-спектрах [Разворотнева, Богуславский, 2007]. Проведеные эксперименты на образцах мха (*Eichhornia crassipes*) и лишайника (*Cladonia stellaris*) не позволили выявить ведущие функциональные группы, что свидетельствует о том, что все они участвуют в сорбции уранила [Boguslavsky et al., 2017].

В слабокислых условиях (pH 4-5), где кислотность определяется равновесием растворенного $CO_{2(водн)}$ с атмосферным воздухом – преобладающая форма углекислого газа в растворе ($C_{HCO3-} \sim 0.8 \text{ мг/л}$). HCh – моделирование показало, что в этом диапазоне pH 4-5 можно ожидать осаждения $UO_2(OH)_2$ и сорбировать $UO_2HA_2^+$ (35 и 65 % соответственно), а основными формами U в растворе являются UO_2^+ и $UO_2(OH)^+$ [Boguslavsky et al., 2017].

Влияние размера частиц

Установлено, что сорбция возрастает с уменьшением размера частиц (что по всей видимости связано с возрастанием площади поверхности при уменьшении размера частиц) [Zuo et al., 2009]. Однако, несмотря на более высокие значения поглощения частицами меньшей размерности, в общем балансе поглощенного урана эти частицы могут не являться ведущим депозиторием. На Рисунке 69 представлены результаты по максимальному поглощению урана выделенными фракциями, которое выполнялось нами для алюмосиликатных грунтов ЭХЗ. Максимальное поглощение урана производилось первой фракцией, хотя она представлена

главным образом минералами, обладающими слабой сорбционной способностью по отношению к урану. Это может быть связано с тем, что находящиеся в качестве примесей высокодисперсные глинистые минералы, вследствие физической сорбции на поверхностях крупных кристаллов кварца, выполняют роль сорбентов по отношению к урану. С другой стороны, даже при более низких сорбционных значениях крупных частиц, их преобладание в общей массе породы определяет высокую долю урана, которая осаждается на их поверхности [Богуславский и др., 20146].



Рисунок 69. – Распределение урана в зависимости от размера частиц, %

Влияние карбонатов

По данным многих авторов присутствие в растворе карбонат- и гидрокарбонат – ионов препятствует сорбции [Zuo et al., 2016; Liu et al., 2016]. К_d U(VI) последовательно снижался с увеличением концентраций карбонат-ионов. При концентрации карбонатов ниже 0,01 моль/л Кd быстро снижался с увеличением концентрации карбонат-ионов. При концентрации карбонатов выше 0,01 моль/л (610 мг/л) уменьшение К_d происходит с более низкими скоростями. Liu et al. [2016] пришли к тем же выводам изучая сорбцию уранила на титаните. Причина влияния карбонат-ионов кроется по всей видимости в образовании уранил-карбонатных комплексов, которые существенно хуже осаждаются на сорбентах (Рисунок 70).

Нами была предпринята попытка оценить влияние гидрокарбонат иона d растворе на процесс осаждения урана, для этого в модельный раствор нитрата уранила добавлялся CaCO_{3(тв)}. Согласно расчетным данным равновесная концентрация CO_{2(водн)} в растворе для комнатной температуры составляет ~60 мг/л.



Рисунок 70. – Влияние концентрации карбонатных ионов на сорбцию U(VI) в почвах. [Zuo et al., 2009].

Основными формами урана в растворе являются $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ и CaUO₂(CO₃)₃²⁻. Твердая фаза CaUO_{4(тв)} может осаждаться дополнительно к сорбции при pH 7,7-8,5. Тем не менее выраженные кислотные свойства торфа (за счет диссоциации органических кислот) практически мгновенно приводят к снижению pH до 4-5 единиц (возможность синтеза ворландита (CaUO₄) при низких температурах как в природных, так и в техногенных системах подтверждается литературными данными [Gorman-Lewis et al., 2009; Wang et al., 2012; Othmane et al., 2013]. Даже если добавить карбонат-ионы или бикарбонат-ионы (NaHCO₃) присутствие Na⁺ позволяет незначительно повышать pH, до 5 единиц (гидрокарбонат натрия добавлялся таким образом, чтобы была концентрация карбоната в растворе из расчета 120 мг/л. При этом торфом фиксировалось до 96 % урана (Таблица 45). Поэтому можно заключить, что содержание невысоких концентраций гидрокарбонат иона нейтрализуются гуминовыми кислотами болотных отложений и никак не влияют на емкость грунтов

	НСО3 (равновестный с кальцитом)				НСО3 ⁻ (добавление NaHCO ₃)			
	pН	Eh	НСО3, мг/л	U, мг/л	pН	Eh	НСО3, мг/л	U, мг/л
		Концент	на в расти	воре 2,8 м	иг/л			
Исходный раствор	7,69		65	2,8	7,5		122	2,8
Торф 2	3,89	375	53	0,11	4,72	355	30	0,16
Торф 3	4,6	157	60	0,083	5,03	303	46	0,13
Mox Polytrichium	6,21	253	46	0,5	6,28	261	60	0,3
	-	Концентр	оация ура	на в раств	ope 0,29	мг/л		
Исходный раствор	7,69		61	0,29	7,5		122	0,29
Торф 2	3,89	385		0,012	4,71	367		0,015
Торф 3	3,67	384		0,011	5,08	348	35	0,019
Mox Polytrichium	5,98	317	82	0,068	6,67	289	120	0,039

Таблица 45. – Концентрации U в растворах до и после эксперимента с выбранными сорбентами при добавлении в раствор гидрокарбоната pH (мг/л) [Boguslavsky et al., 2017]

Влияние температуры на сорбцию изучалось многими авторами в интервале 20-70 °С. Например, Kushwaha, Sudhakar [2013] изучили скорость адсорбции U(VI) на пальмовой кожуре и обнаружили, что она снижается по мере роста температуры от 30 до 70 °С. Хіао et al. [2013] исследовали адсорбцию U(VI) на бентоните и наблюдали ее рост при увеличении температуры с 25 до 65 °С. Zuo et al. [2009] не выявили значимого изменения сорбции урана на почве в интервале 20-60 °С. Для исследуемых объектов влияние температуры имеет скорее опосредованное значение. В условиях верхней части зоны гипергенеза 0-20 метров температурный интервал по нашим наблюдениям находится в интервале 5-10 °С, причем интенсивные сезонные колебания затрагивают только первый метр [Махатков, Ермолов, 2019].

Механизмы поглощения уранила алюмосиликатными грунтами

Своеобразие сорбции ионов на поверхности глинистых минералов определяется ионным обменом. В глинистых минералах основной причиной обмена ионов является изоморфизм, т.е. замещение внутри структуры четырехвалентного кремния трехвалентным алюминием, а последнего ионами низшей валентности, что приводит к некомпенсированности заряда структурной ячейки. Помимо ионного обмена, для глинистых минералов характерна химическая сорбция, которую обычно связывают с предполагаемым наличием AlOH и SiOH – групп на их поверхности. Адсорбционные центры на поверхности глинистого минерала образованы кольцами из шести атомов кислорода, имеющих электронную конфигурацию *sp*. Хотя угол Si-O-Si довольно велик, искажение линейной *sp* конфигурации не сказывается на свойствах атомов

кислорода (как, например, это происходит в молекуле воды, в которой две вакантные *p*-орбитали выдавливаются из атома занятыми *s*- и *p*-орбиталями, и гибридизация кислорода переходит в sp^3). Атомы кислорода кремнекислородного кольца остаются в состоянии координационного насыщения и сохраняют химическую инертность. В центре кольца имеется свободное место (собственно, лунка) в которой можно разместить один атом кислорода. На самом дне каждой лунки находится гидроксильная группа, координированная двумя атомами алюминия, > Al₂OH. Общее координационное число атома кислорода равно в ней 3. Между тем, атом кислорода гидроксильной группы имеет сильно искаженную sp^3 гибридизацию (тетраэдр). Одна из вершин тетраэдра образуется вакантной орбиталью, которая выдавливается из атома кислорода внутрь пакета [Ривердатто и др., 2006].

Другая причина катионного обмена – нарушение связей на торцевых краях кристаллов (разорванные связи). Эти связи образуются в результате отрыва атома кислорода от катиона соседнего тетраэдра, а освободившийся заряд компенсируется протоном или другим обменным катионом (в частности уранил-катионом (UO₂)⁺²). Количество таких некомпенсированных электронных состояний определяется методом электронного парамагнитного резонанса. Установлено, что в зависимости от структуры глинистого минерала и от его дефектности меняется количество таких ЭПР-центров. Так, максимальное количество центров зафиксировано для монтмориллонита (250-300), меньше у каолинита (175-200) и иллита (90-150). В такой же зависимости получены значения показателей сорбционной ёмкости [Ковалев и др., 2006].

В почвах и природных осадках широко распространены такие слоистые силикаты, как каолинит и иллит. Идеальный состав каолинита соответствует формуле (Al₂)[Si₂]O₅(OH)₄, а иллит имеет состав, аналогичный мусковиту, K(Al₂)[Si₃Al]O₁₀(OH)₂. Другим важным глинистым минералом является монтмориллонит, состав которого аналогичен пирофиллиту, (Al₂)[Si₄]O₁₀(OH)₂. Кристаллическая решетка слоистых силикатов состоит из т.н. «пакетов». Пакет каолинита включает один слой алюмокислородных октаэдров, который бронируется с одной стороны слоем кремнекислородных тетраэдров. В решетке каолинита отсутствуют межпакетные пустоты, поэтому наличие обменных катионов для каолинита не характерно. Между тем, у каолинита проявлена некоторая тенденция к замещению $[Si_2] \rightarrow [Si_{1.5}Al_{0.5}]$ в кремнекислородных тетраэдрах. В результате этого на поверхности каолинита всегда имеются обменные катионы, а мелкодисперсные образцы каолинита всегда содержат значимое количество обменных катионов [Kogure et al., 2005]. Заряд иллитового пакета немного меньше единицы, и обычно составляет 0,85 на одну формульную единицу. Типичный состав иллита формуле K_{0,85}(Al_{1,58}Mg_{0,42})[Si_{3,57}Al_{0,43}]O₁₀(OH)₂. Среди смектитов отвечает наибольшим распространением пользуется монтмориллонит, типичный состав которого выражается формулой (¹/₂Ca,¹/₂Mg,Na,K)_{0,33}(Al_{1,77}Mg_{0,33})[Si₄]O₁₀(OH)₂. [Ревердатто и др., 2007].
Количество адсорбционных центров на поверхности иллита и монтмориллонита составляет 7 ± 0.2 µмоль/м², а заряд решетки определяется выражением 7 (Z/2) µэкв/м², где Z – заряд пакета на одну формульную единицу. Отсюда поверхностная ёмкость обмена иллита составляет 3 µэкв/м², а монтмориллонита – 1,16 µэкв/м². Основной особенностью монтмориллонита является слабая связь между пакетами, благодаря чему монтмориллонит легко набухает в водных растворах. В отличие от иллита, все межпакетные катионы монтмориллонита доступны для ионного обмена, поэтому его обменная ёмкость не зависит от удельной поверхности. При заряде пакета 0,33 на одну формульную единицу и формульном весе 370 г/моль обменная ёмкость монтмориллонита составляет 0,89 мэкв/г. В случае иллита ионный обмен происходит только на поверхности монокристаллов, поэтому обменная ёмкость иллита зависит от удельной поверхности. При удельной поверхности 70 м²/г обменная ёмкость иллита составляет величину порядка 0,21 мэкв/г. В анализируемых образцах монтмориллонит и иллит не являются чистыми минералами, а образуют смешанно-слоистые срастания в виде тончайшего переслоения иллитовых (неразбухающих) и монтмориллонитовых (набухающих) слоев. Примесь монтмориллонита в иллите обычно приводит к увеличению обменной ёмкости. Наоборот, слишком низкое значение обменной ёмкости монтмориллонита говорит о существенной примеси иллита. Поверхность пакета каолинита имеет строение поверхности гиббсита, Al(OH)₃. Поэтому на поверхности каолинита имеется лишь 7/2 = 3,5 µмоль/м² адсорбционных центров «мусковитового» типа. Теоретический заряд каолинитового пакета равен нулю, поэтому обменную ёмкость каолинита можно определить только экспериментально. Поверхностная ёмкость обмена каолинита составляет величину порядка 1,5 µэкв/м². При удельной поверхности 70 м²/г обменная ёмкость каолинита составляет 0,105 мэкв/г. По всей видимости, поверхность каолинита, бронированная слоем кремнекислородных тетраэдров, не отличается от поверхности иллита [Ревердатто и др., 2007].

Механизмы поглощения уранила органическими сорбентами

Определение функциональных групп ответственных за сорбцию уранила проводилось для образцов торфа различного генезиса из различных месторождений Сибири (Яринского месторождения Новосибирской области, торфяников севера Омской области и Ямало-Ненецкого округа). Методом ИК-спектроскопии установлено различие между исходной формой кислот и её урансодержащими органическими производными, полученными в опытах по сорбции растворенного урана. Так, проведенные нами эксперименты показали, что интенсивность полос поглощения в области с максимумами при 1410 и 1720 см⁻¹ снижается при взаимодействии низинного, переходного и верхового вида торфов с раствором уранила с концентрацией 1*10⁻³ г/л, причем, увеличение рН раствора усиливает этот процесс. Это связано с переходом карбоксильной группы гуминовых кислот в ионизированную форму, при этом карбоксильная

группа преобразуется в карбоксилатную группировку: -СООН > СОО- с последующим взаимодействием этой отрицательно заряженной группы с положительно заряженным ионом уранила. Карбоксилатная группа интенсивно поглощает в области валентных колебаний 1580-1590 см⁻¹. Появление этих полос поглощения в ИК-спектрах является прямым доказательством взаимодействия -СООН группы гумусовых кислот с катионами уранила.

Таким образом, инфракрасные спектры имеют постоянный набор характеристических полос поглощения, позволяющий дифференцировать гумусовые компоненты торфов от соединений других классов. Интенсивность линий поглощения в области 1720 см⁻¹ спектра сильно колеблется в зависимости от содержания свободных гумусовых кислот. В исследуемых нами пробах верхового и переходного торфов количество карбоксильных групп больше, чем в низинном торфе. Это можно объяснить тем, что низинный торф наряду с органической фазой содержит значительную минеральную составляющую. Поэтому часть карбоксильных групп может находиться в ионизированной форме. Вследствие этого в ИК-спектрах низинного торфа наблюдается снижение интенсивности полосы 1720 см-1 и появляются две новые полосы с максимумами при 1590-1580 см⁻¹ и1400 см⁻¹, подтверждающие образование солевых форм в карбокси-группе. Также, наблюдаются интенсивные широкие полосы поглощения в области 3450-3330 см⁻¹, обусловленные гидроксильными группами, связанными водородными связями. Для низинного торфа наблюдаются полосы в диапазоне1250-1230 см⁻¹, обусловленные присутствием гидроксильной группы и группы =С-О-, а также четко выявляются полосы деформационных колебаний ОН групп, принадлежащих спиртам при 1150-1050 см⁻¹. Наличие спиртовых групп, относящихся как к первичным, так и вторичным спиртам, обнаружено также в переходном и верховом торфах, однако, их количество снижено по сравнению с низинным торфом. Эти группы также являются активными участниками процесса поглощения урана торфами. 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 ГВ. Можно заключить, что взаимодействие радионуклидов с гумусовыми кислотами, в. основном, происходит с участием этих групп. Высокая обменная ёмкость гумусовых кислот (1200-1950 мгэкв/100 г) обеспечивает образование прочных комплексных соединений с радионуклидами, что играет решающую роль в процессах распространения и отложения их в природных условиях [Разворотнева и др., 2007].

Кроме торфов рассматривались и другие биосорбенты, по данным экспериментов наилучшие сорбционные характеристики получены для образца мха (Polytrichium). ИК-спектры регистрировали в диапазоне от 370 до 4000 см⁻¹ на фурье-спектрометре VERTEX 70 FT IR в

режиме поглощения со спектральным разрешением 2 см⁻¹. В ИК-спектрах исходных образцов регистрировались органические соединения. В частотах от 370 до 1900 см⁻¹ эта спектральная полоса обусловлена колебаниями связей С-С, С=С, С=О, деформационными колебаниями связей ОН, СН и NH. В частотах от 2500 до 3800 см⁻¹ происходят растягивающие колебания связей ОН, СН и NH. В ИК-спектре мха после взаимодействия с раствором уранила изменялись интенсивности полос 1376 (СН) и 1420*см⁻¹ (СН+С - С, -С-О-С). Это свидетельствует о некоторых изменениях в соотношении функциональных групп (Рисунок 71). Полоса, соответствующая асимметричному валентному колебанию уранил-иона, появилась в ИК-спектре образца мха с максимумом 924 см⁻¹, как и в образцах торфа (929 и 933 см⁻¹). В ИК-спектре образцов торфа после эксперимента изменялись интенсивности полос карбоксильных и карбонильных ионов.

Интенсивность полосы 1628 см⁻¹ (-СООН) возрастает по сравнению с полосой 1714 см⁻¹ (C=O+- СООН). Изменение соотношения функциональных групп свидетельствует о взаимодействии U с поверхностным слоем адсорбентов и преобладании сорбции над остальными процессами [Shvartseva et al., 2022, 2024].



Рисунок 71. – ФТ-ИК-спектры мха до (1) и после (2) сорбции ионов уранила. Выделены основные изменения функциональных групп при внедрении уранил-иона во время эксперимента [Boguslavsky et al, 2017].

Насыщение биосорбентов ураном проводилось для трех образцов верхового торфа, образцы 1 и 2 отобраны из верховых долот в условиях северной тайги. Образец торфа 3 сфагновый верховой торф, сформированный в условиях южной тайги, имеет следующие параметры: степень разложения ~ 15 %, зольность 6 %, кислотность 3,8. Кроме торфов использованы три типа класса растений: водное растение Eichhórnia crássipes, мох Polytrichium и лишайник Cladonia stellaris. Все исследуемые материалы, кроме водного растения Eichhórnia crássipes, удаляют U из раствора с начальной концентрацией урана. Наиболее эффективным

материалом является торф 3, абсорбционная способность которого составляет 64 мг урана на 1 г торфа (в результате взаимодействия с раствором нитрата уранила с концентрацией 0,959 г/л). Ёмкость торфа 2 близка к предыдущему значению 49 мг/г. Эффективность мха несколько выше, чем для торфяников – 70 мг/г.

В ходе сорбции в растворе возрастают концентрации Al, B, Ca, Mg, K, Na, P, S и Si Основными механизмами удаления урана на торфах, мхах и лишайниках является физическая адсорбция и хемосорбция [Boguslavsky et al., 2017]. Кроме того, результатом химической сорбции является снижение pH после взаимодействия раствора урана с материалом

Картирование элементарных видов с помощью сканирующего электронного микроскопа позволило зарегистрировать распределение урана по поверхности мха после взаимодействия с раствором нитрата уранила в течение 24 часов. Спектры ЭЦП подтверждают этот результат, показывая повышенное содержание U на поверхности мха (Рисунок 72). Собственные выделения урана не обнаружены.



Рисунок 72. – СЭМ-микрофотография поверхности мха после его взаимодействия с раствором урана 26 мг/л (А), спектры ЭЦП, показывающие повышенное содержание U на поверхности мха (Б), СЭМ-картирование частиц на поверхности мха, взаимодействовавшего с раствором нитрата уранила в течение 24 ч (В)

Эксперименты по взаимодействию растворов торфа, мха, лишайника и UO₂(NO₃)₂ с концентрациями урана 959; 104; 26; 17; 3,1; 1,7; 0,1; 0,0053 мг/л позволяют оценить сорбционную способность исследуемых материалов. Изотермы адсорбции, описываемые уравнением Фрейндлиха, указывают на неоднородность поверхности исследуемых торфов, характеризующуюся наличием различных адсорбционных центров, имеющих различное сродство к адсорбируемому веществу (Рисунок 73).





Определение иммобилизационных свойств грунтов обследуемых площадок АЭХК

Геолого-геохимическая модель шламохранилища Ангарского комбината включает два основных типа отложений, которые взаимодействуют с загрязненными растворами это аллювиальные пески, супеси и суглинки среднечетвертичного возраста. Для оценки иммобилизационных параметров участка размещения шламохранилищ АЭХК были выбраны два типа грунтов: естественный суглинок и отмытая пелитовая фракция супеси. Углистые прослои, встречающиеся в разрезе, имеют небольшую мощность и существенно на миграцию не влияют. Минеральный состав выбранных для экспериментов грунтов представлен для суглинка: кварц, плагиоклаз, смектит, кпш, каолинит, слюда (более 10 %), следы амфибола, апатита (1-5 %). Глинистой составляющей более 50 %. Исходное содержание урана 2,0 г/т. Пелитовая фракция супеси состоит из кварца, плагиоклаза, иллита, каолинита, смектита, иллит-смектита (1-5 %), кпш, хлорита, вермикулита, следов амфибола, пирита. Глинистой составляющей более 30 %. Исходное содержание урана < 0,5 г/т.

Для проведения экспериментов использовались следующие растворы: 1) Жидкая составляющая пульпы с общей минерализацией 1500 мг/л, дополнительно насыщенная ураном до 50 мг/л (такое насыщение с почти 10-кратным превышением содержания урана в инфильтратах относительно наблюдающегося в реальных растворах позволяет моделировать наиболее пессимистический сценарий развития экологической ситуации в районе исследования); 2) Фоновые воды, дополнительно обогащенные ураном до 50 мг/л при общей минерализации 150 мг/л [Шемелина и др., 2012].

Динамические эксперименты проводились в течение 30 суток. Через колонку, наполненную исследуемым грунтом, пропускали растворы, средняя скорость в эксперименте изменялась от 0,9 до 2,5, мл/ч, объём пролитого раствора 600-900 мл (Таблица 46). По ходу эксперимента на выходе из колонок отбирали раствор для измерения химического состава и других показателей. После завершения экспериментов твердое вещество извлекалось из колонки, отбиралось по три пробы: из верхней, центральной и нижней частей и анализировалось на валовое содержание элементов.

N колонки	Грунт, вес (г)	Состав входящих растворов	Средняя скорость, мл/ч	V _{общ} пролитого раствора, мл	Время, ч
1	Пелитовая фракция	Фоновая вода с добавкой урана	0,9	760	864
	супеси, 2,5 г				
2	Суглинок, 2,5 г	Фоновая вода с 2,5		1475	600
		добавкой урана			
3	Пелитовая	Высокоминерализо 2,0		1440	720
	фракция	ванная вода с			
	супеси, 2,5 г	добавкой урана			
4	Суглинок, 2,5 г	Высокоминерализо	1,5	1120	720
		ванная вода с			
		добавкой урана			

Таблица 46. – Параметры динамического эксперимента по насыщению грунтов АЭХК.

Изменение концентрации урана и удельной электрической проводимости в фильтратах на выходе из 4-х экспериментальных колонок показано на Рисунке 74. Разброс значений на графиках связан с колебаниями скорости протекания раствора. Как видно из графиков, продолжительность эксперимента оказалась недостаточной для формирования устойчивого равновесия между раствором и грунтом. Исключением является колонка № 2, в которой содержание урана выходит на уровень исходных концентраций уже после прохождения 500 мл раствора. В колонке № 1 содержание урана в фильтрате исходной концентрации не достигло, но, как и в колонке № 2, на графике наблюдается резкий скачок концентрации после пропускания 400-500 мл раствора. Сложнее обстоит ситуация в случае фильтрации высокоминерализованных растворов (колонки №3 и №4). Высокие концентрации урана в фильтратах появляются уже в



начале эксперимента, что говорит о невысоком иммобилизационном потенциале грунтов по отношению к урану, содержащемуся в пропускаемых растворах [Шемелина и др., 2012].

Рисунок 74. – Изменение концентрации урана и удельной электропроводности в растворе после взаимодействия с грунтами (а) колонка №1, б) колонка №2, в) колонка №3, г) колонка № 4) [Шемелина и др., 2012]

Распределение концентраций отдельных элементов по высоте колонки после проведения экспериментов не позволяет выявить единого тренда. Общим для всех колонок является вынос молибдена, стронция, хрома и накопление урана. Для высокоминерализованных растворов отмечен вынос калия (14-49 %) и натрия (14-16 %), накопление металлов Ni, Cu, Zn, что может свидетельствовать о процессах катионного обмена.

Средняя концентрация урана в пелитовой составляющей супеси после насыщения составила 9,2 и 3,4 г/т (для фоновых и высокоминерализованных вод соответственно), в суглинках – 5,8 и 3,8 г/т [Шемелина и др., 2012].

Для построения сорбционной кривой были приготовлены растворы UO₂(NO₃)₂ на основе дистиллята с различными концентрациями урана: 1, 5, 50, 500 мкг/л и 1, 5, 50 и 100 мг/л. Как видно из Рисунка 75, максимальное насыщение достигает 2-2,2 % при взаимодействии с растворами с концентрацией урана выше 500 мг/л. В диапазоне концентраций до 1 мг/л

содержание урана в растворе падает примерно на порядок, соответственно поглощается около 90 % урана. При этом в раствор выходят щелочные (Na), щелочноземельные (Ca, Mg), амфотерные (Al) элементы и ряд металлов (Cr, Mn).



Рисунок 75. – Сорбционная кривая для вмещающих суглинков. На врезке показан участок низких концентраций: А – пелитовая составляющая супесей, Б – суглинки [Шемелина и др., 2012].

Для исследования распределения форм урана на грунтах сначала максимально насыщали грунты ураном. Для этого отбирали по 2 г грунта (суглинок и пелитовая фракция супеси), добавляли 200 мл раствора UO₂(NO₃)₂ с концентрацией урана 100 мг/л и ставили на перемешивание на магнитных мешалках на 24 ч. После перемешивания вновь отбирали аликвоты растворов по 1.5 мл, центрифугировали и анализировали методом ИСП-МС. Осадок отфильтровывали, высушивали и анализировали методом РФА-СИ. Затем в твердых образцах определялись формы нахождения урана методом ступенчатого выщелачивания по описанной методике. Результаты приведены в Таблице 47 [Шемелина и др., 2012].

Для этих грунтов был рассчитан коэффициенты объемного (K_d) распределения, по формуле: [Андерсон и др., 2007] (См. подраздел «Определение коэффициента межфазового перераспределения урана» раздела 8).

Полученный коэффициент объемного распределения не зависит от концентрации урана в исходном растворе и находится в интервале 1450-2000 (Таблица 48). Низкое значение, полученное при взаимодействии грунта с раствором, содержащим 0,7 мкг/л, по мнению авторов, вызвано погрешностью при измерении низких концентраций [Шемелина и др., 2012].

Таблица 47. – Результаты эксперимента по двухступенчатому выщелачиванию урана из предварительно насыщенного грунта (по 2 параллельных эксперимента для каждого образца)

		Грунт			
Раствор	Параметр	C-0	C-0	C-2-9	C-2-9
U 100 мг/л	U, мг/г сорбированный	7.0	7,0	6,4	5,9
CH ₃ COONH ₄	U, мг/г десорбированный	3.8	3,6	3,2	3,0
(1 M), pH=7.6	(1 M), pH=7.6 % обменных форм		51	50	51
CH ₃ COONH ₄	U, мг/г десорбированный	1,8	1,9	0,5	0,5
$(1 \text{ M}) + \text{HNO}_3$					
(1 M), pH=5	% карбонатных форм	26	27	7,8	8,5
Остаток	U мг/г, оставшийся в грунте после десорбции	1,4	1,5	2,7	2,4
	U %, оставшийся в грунте после десорбции	20	21	42	41

[Шемелина и др., 2012]

Таблица 48.	– Определение	объемного мех	кфазового	распределения	я урана
	1 7 1		1		21

Раствор исходный, мкг/л	Раствор после взаимодействия, мкг/л	Масса урана в грунте после взаимодействия, мкг/г	K _d
0,7	0,3	0,08	267
4,1	0,5	0,72	1440
38	4,7	9,4	2000
269	34	64,1	1885
850	82	121	1476
50000	3357	6643	1979

ЭХ3

Оценка иммобилизационных папраметров участка размещения шламохранилищ ЭХЗ проводилась на образцах суглинков юрского возраста, слагающих верхнюю часть разреза и являющихся почвообразующими породами. В Таблице 49 приведены результаты поглощения урана из азотнокислых растворов с концентрациями 0,18 и 2,0 мг/л. При поглощении урана образцами наблюдается уменьшение концентрации на один-два порядка. Для проведения динамических экспериментов использовалась колонка диаметром 2,5 см и высотой 20 см, заполненная образцом грунта массой 100 г. Через колонку проливался разбавленный в 2 раза раствор уранил-иона. Через каждые 24 часа собирались фракции раствора на выходе из колонки.

В полученных фракциях (каждая по 50 мл) измерялись концентрации уранила. Скорость протекания раствора через колонку ~ 2 мл/час, скорость оставалась постоянной в течение всего процесса, который длился в течение 18 суток. Количество поглощенного урана из каждой фракции раствора в течение практически всего времени проведения эксперимента оставалось постоянным, что указывает на линейный характер поглощения урана. Однако после 408 часов протекания раствора количество сорбированного урана начало резко снижаться, т.к. система «вода – порода» стала приближаться к своему насыщению.

Таблица 49. – Содержание оставшегося урана после сорбции из раствора с концентрацией 0,18 мг/л (раствор 1) и 2 мг/л (раствор 2), и ЕКО продолжительность

N⁰	Образец	Материал	Исходное содержание в грунте, (г/т)	Раствор 1, мкг/л	Раствор 2, мкг/л	ЕКО, мг/100 г
1	C1 1,5-2	Суглинки	2,7	91,3	674,1	6,62
2	C1 4-4,5	Суглинки	3,4	24,8	38,6	22,10
3	C1 5,5-6	Суглинки	2,7	51,4	7,6	94,00
4	C2 3-3,5	Суглинки	2,2	62,8	175	16,40
5	C2-4,7-5	Суглинки	2,8	9,1	18,9	73,80
6	C3-3-3,5	Суглинки	3,6	8	61,2	24,30
7	C4-2,5-3	Суглинки	2,1	138	157	4,52
8	Фоновые суглинки	Суглинки	3,1	72,8	587	7,11

эксперимента 1 час

Одновременно с измерением содержания урана в каждой фракции методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой проводилось определение содержания всех элементов, находящихся в растворе. На Рисунке 76 и в Таблице 50 приведена динамика изменения концентраций компонентов в растворе. Видно, что в течение первых суток пропускания раствора происходит интенсивная сорбция всех ионов, наряду с поглощением урана. В течение последующих суток скорость сорбции снижается, а количество ионов в растворе возрастает до величин, превышающих их первоначальную концентрацию в исходном растворе (2-5 сутки). Причиной этого процесса являются ионообменные взаимодействия многозарядного уранила с ионами Ca, Mg, Na, K, Sr, принадлежащими матричным компонентам твердой фазы образца, заполняющего колонку. Обмениваясь с этими ионами, уранил-ион вытесняет их из кристаллической решетки в раствор. Затем система приходит в динамическое равновесие: количество поглощаемого урана в каждой фракции не меняется, также остаются неизменными концентрации других ионов в растворе. К концу 19-х суток начинается снижение поглощающих возможностей матрицы.

За все время эксперимента через колонку было пролито 950 мл раствора с исходной концентрацией 0,5 мг/л урана. Согласно полученным экспериментальным данным на грунте в колонке сорбировалось 0,377 мг урана из 0,475 мг, нанесенным на материал колонки, что составляет 79 %.



Рисунок 76. – Изменение концентрации катионов в ходе динамического эксперимента на колонке в процессе сорбции урана из раствора

Для определения максимальной поглощающей способности данного образца грунта были проведены эксперименты в статическом режиме с использованием магнитных мешалок. Этот метод обеспечивает максимальный контакт поверхности порошкообразного образца с раствором, содержащим уран, за счет постоянного перемешивания. Эксперимент проводится до постоянных показателей концентрации урана в растворе, что является показателем насыщения. Для вычисления ёмкости катионного обмена (ЕКО) по уравнению Ленгмюра процесс сорбции образца ураном проводился в диапазоне концентраций от 2*10⁻³ до 1,8*10⁻⁴ г/л в течение 20, 60 и 120 минут. В результате было установлено, что максимальная ёмкость катионного обмена по урану данного образца составляет 72 г/т г.

Для определения поглощающей способности глинистых минералов, расположенных на исследуемой территории были взяты образцы суглинков с разных глубин (5-9 м). По данным рентгеноструктурного анализа во всех образцах глин основной минеральной составляющей является смектит с рефлексами, характерными для монтмориллонита (d(001) = 14,7Å, d(11,02) =

4,7Å, d (060) = 1,5Å, а также каолинит, Fe-Mg хлорит и следовые количества кварца, кпш, плагиоклаза (Таблица 51).

Таблица 50. – Динамика поглощения урана образцом грунта C₅-2-2,5 при пропускании через колонку раствора уранил-иона с исходной концентрацией 0,5 мг/л урана (скорость протекания

Номер пробы	Время протекания	Количество	% поглощенного
	раствора (час)	поглощенного урана,	урана
		х 10 ⁻⁶ г	
1	24	15,5	4,10
2	48	21,7	5,74
3	72	20,25	5,36
4	96	21,05	5,57
5	120	22,9	6,06
6	144	22,2.	5,88
7	168	22,2	5,58
8	192	23,08	6,11
9	216	23,32	6,17
10	240	23,32	6,17
11	264	23,4	6,19
12	288	23,35	6,18
13	312	23,32	6,17
14	336	23,35	6,18
15	360	22,21	5,88
16	384	20,01	5,29
17	408	15,75	4,17
18	432	10,82	2,86

раствора 2 мл/час, объем фракции – 50 мл)

Данный вывод подтверждается наличием на термограммах образцов двух эндоэффектов при 550 и 760 °C, свидетельствующих о наличии монтмориллонитовых структурных фрагментов в кристаллах, достаточно протяженных, чтобы приводить к столь отличным температурам дегидроксилирования.

N⁰	Название образца	Основной минеральный состав	Сопутствующие
			минералы
1	Образец 1.	Смектит, слюда 2M ₁ , каолинит,	Кварц, примеси
		Fe-Mg хлорит	плагиоклаза, кпш,
			гетита
2	Образец 2	Смектит, слюда 2М ₁ , каолинит,	Кварц, примеси
		Fe-Mg хлорит, следы слюды	плагиоклаза, кпш,
		1M	мало гетита, следы
			сидерита
3	Образец 3	Смектит, слюда 2M ₁ , каолинит,	Кварц, примеси
		Fe-Mg хлорит	плагиоклаза, кпш,
			(значительно
			меньше, чем в №1),
			мало гетита, следы
			сидерита

Таблица 51. – Результаты рентгенографического анализа проб образцов пелитовой фракции

Опыты по определению поглощающей способности смектитовых глин осуществлялись с использованием исходных модельных растворов, приготовленных из соли UO₂(NO₃)₂x6H₂O и содержащих от 10 до 0,1 мг/л урана. Сорбция проводилась с использованием перемешивания на магнитных мешалках при соотношении т:ж 1:100, время перемешивания варьировалось от 5 минут до 2 часов. В Таблице 52 приведены данные по изменению концентрации урана в растворе (с различными содержаниями урана в исходном растворе) после контакта с образцами глин в течение 20 и 60 минут. Из раствора, содержащего более низкие содержания урана, равновесие достигается достаточно быстро (за 20 мин.), при концентрациях урана на порядок выше для достижения равновесия требуется 60 минут. Из результатов, представленных в таблице видно, что поглощающие возможности данных образцов глин достаточно высокие. Однако, несмотря на то, что кристаллохимический состав глин практически идентичен, их сорбционные показатели различаются. Причиной такого поведения глин может являться неоднородность плотности распределения дефектов в кристаллической структуре, которые являются дополнительными сорбционными площадками для молекул урана. На дифрактограммах, полученных методом рентгеноструктурного анализа, видны различия в степени кристалличности глин. Наибольшие количества нарушений в кристаллической решетке наблюдаются у образца 3, благодаря которым его сорбционные характеристики выше.

Концентрация U в	Образец	Время поглоще	ения урана, мин.
растворе, мг/л		20	60
	Образец 1	1,3 10-6	1,8 10-6
0,18	Образец 2	2,1 10 ⁻⁶	3,8 10-6
	Образец 3	0,4 10-6	1,1 10-6
	Образец 1	15 10-6	11 10-6
2,0	Образец 2	6,3 10 ⁻⁶	2,4 10-6
	Образец 3	5,1 10-6	3,9 10-6

Таблица 52. – Показатели поглощения урана из растворов различной концентрации образцами

глинистых	минералов

Из расчета, по результатам изотерм адсорбции (экспериментальные сорбционные кривые в диапазоне исходных концентраций урана от 23 до 0,18 мг/л в течение 20, 60, 90, 120 минут), были получены данные по показателям ЕКО. Для образцов 1-3 показатели ёмкостей катионного обмена равны 54,5, 53,8 и 99,4 г/т соответственно.

Для установления степени устойчивости сорбционных комплексов, были проведены эксперименты по ступенчатому выщелачиванию. Процесс десорбции проводился в колонке с нанесенным ранее ураном. В Таблице 53 показаны результаты последовательной десорбции урана различными растворами. Количество урана, выщелачиваемое природными водами, составляет 1,4 %. Также относительно небольшое количество урана сорбируется за счет катионного обмена. Это объясняется тем, что частицы глинистой фракции мало содержат минералов, имеющих межслоевое пространство (как это имеет место в кристаллической структуре монтмориллонита). Существенный вклад (38,4 %) в связывание урана вносят гидроксильные группы, которые могут входить как в состав гетита (FeOOH), так и принадлежать поверхностным гидроксильным группам каолинита $(Al_2)[Si_2]O_5(OH)_4,$ иллита $K(Al_2)[Si_3Al]O_{10}(OH)_2$, а также находящемуся в небольшом количестве монтмориллонита, состав которого соответствует формуле (Al₂)[Si₄]O₁₀(OH)₂. Однако основной формой удержания и связывания урана являются поверхностные хемосорбционные комплексы. Остаточное содержание урана составляет 3%.

Физико-химическая	Реагент	% связывания урана
форма связи		
Водорастворимые	Природная вода	1,4
формы		
Ионообменная	1M MgCl ₂	4,1
форма		
Гидроксильные	0,1M HCl	38,4
группы		
Связанная с	1M HCl	53,1
карбонатами		

Таблица 53. – Десорбция урана в зависимости от механизмов связывания урана суглинками

Для оценки удерживающей характеристики грунтов проводились эксперименты по моделированию вымывания уранила из образцов растворами, аналогичными составу грунтовых вод района исследования и дистиллированными водами (аналоги дождевых и талых вод). Растворы, имитирующие природные воды (в мг/л): Na – 36,20, Mg – 1,80, Ca – 40, 40, Cl⁻ – 40, HCO_3^- – 300, SO₄²⁻ – 14. Кинетика данного процесса изучалась в течение 1 и 2 часов на магнитных мешалках с последующим отделением фаз центрифугированием и анализом содержания урана в растворе. В Таблицах 54 и 55 приведены результаты по выведению урана из поглощающего комплекса, состоящего из материала глеевого горизонта, донных осадков, торфов и суглинков, за счет взаимодействия с природными и дистиллированными водами в течение 1 часа. Обладая повышенными значениями ионной силы за счет растворенных солей, природные воды удаляют слабо связанные с поверхностью за счет физической сорбции молекулы урана. Поэтому количество вымываемого урана за счет дождевых и талых вод в среднем на порядок ниже по сравнению с природными водами. Противоположный эффект наблюдается относительно выщелачиваемости натрия, магния и кальция.

Количество вышедшего в раствор натрия на один – два порядка больше (и это характерно для всех типов образцов), чем это имеет место для природных вод. Это связано с отсутствием в опресненных водах соответствующих ионов (которые в природных водах имеются в достаточном количестве) для подавления растворения (принцип Ле-Шателье). Такое различие в выщелачиваемости урана и других катионов свидетельствует о различных механизмах их связывания с минеральными компонентами образцов.

N⁰	Образец	Материал	Исх. сод., (г/т)	Na	Mg	Ca	Mn	U	% выщел. урана
5	C1 1,5-2	Суглинки	2,7	4,5E+04	3,0E+03	5,1E+04	33	4,1	0,0076
6	C1 4-4,5	Суглинки	3,4	5,1E+04	3,2E+03	5,6E+04	36	6,2	0,0092
7	C1 5,5-6	Суглинки	2,7	4,9E+04	5,0E+03	5,3E+04	134	7,5	0,0139
8	C2 3-3,5	Суглинки	2,2	4,6E+04	2,8E+03	5,3E+04	24	4,0	0,0091
9	C2-4,7-5	Суглинки	2,8	2,9E+04	2,1E+03	6,7E+04	14,4	6,2	0,0111
10	C3-3-3,5	Суглинки	3,6	2,8E+04	1,8E+03	6,6E+04	6,7	2,3	0,0031
11	C4-2,5-3	Суглинки	2,1	2,7E+04	1,7E+03	7,0E+04	25	1,48	0,0035
12	Фон. сугл.	Суглинки	3,1	4,8E+04	3,2E+03	5,5E+04	10	7,9	0,0126

Таблица 54. – Содержание Na, Mg, Ca, Mn и U в растворах после выщелачивания образцов природными водами и процент

выщелачивания урана в течение часа

Таблица 55. – Содержание Na, Mg, Ca, Mn и U в растворах после выщелачивания образцов дистиллятом и процент % урана (t - 1 час)

N⁰	Образец	Материал	Исх. сод. U, (г/т)	Na	Mg	Ca	Mn	U	% выщелачи- вания U
5	C1 1,5-2	Суглинки	2,7	4,6E+02	6,9E+02	1,6E+04	4,6	0,46	0,0009
6	C1 4-4,5	Суглинки	3,4	5,9E+02	5,5E+02	7,6E+03	54	0,31	0,0005
7	C1 5,5-6	Суглинки	2,7	2,6E+02	3,2E+02	1,2E+04	14,7	0,33	0,0006
8	C2 3-3,5	Суглинки	2,2	6,7E+02	5,5E+02	1,7E+04	10,9	0,29	0,0007
9	C2-4,7-5	Суглинки	2,8	2,4E+03	4,6E+02	4,9E+03	58	0,40	0,0007
10	C3-3-3,5	Суглинки	3,6	1,1E+03	1,1E+03	1,6E+04	11,3	0,52	0,0007
11	C4-2,5-3	Суглинки	2,1	1,8E+03	2,5E+03	3,8E+04	13,1	0,12	0,0003
12	Фон. сугл.	Суглинки	3,1	3,8E+02	8,0E+02	2,8E+04	14,4	1,48	0,0024

В экспериментах по выщелачиванию урана природными водами в течение 2-х часов наблюдаются более высокие концентрации урана в растворе (в среднем на порядок), так как при активном процессе перемешивания происходит диспергирование твердой фазы с увеличением поверхности контакта с раствором (Таблица 56). Уран, находящийся в межзерновом, поровом пространстве, из объемного положения переходит в поверхностное и взаимодействует с молекулами воды. Следует отметить, что такие дисперсные частицы, содержащие сорбированный уран, активно участвуют в процессах массопереноса.

Низкий уровень вымываемости урана природными водами свидетельствует о присутствии во всех образцах минералов, способных удерживать уран за счет ионообменного механизма.

Таблица 56. – Содержание U в растворах после выщелачивание образцов природными водами

			Исход.		
			сод.,	U,	%
Образец			(г/т)	мкг/л	выхода
1	C1 1,5-2	Суглинки	2,7	1,8	0,003
2	C1 4-4,5	Суглинки	3,4	3,0	0,004
3	C1 5,5-6	Суглинки	2,7	5,0	0,009
4	C2 3-3,5	Суглинки	2,2	2,9	0,007
5	C2-4,7-5	Суглинки	2,8	32	0,058
6	C3-3-3,5	Суглинки	3,6	28	0,039
7	C4-2,5-3	Суглинки	2,1	11	0,026
	Фоновые				
8	суглинки	Суглинки	3,1	4,9	0,008

и процент выщелачивания урана в течение 2 часов

Разгрузка грунтовых вод их шламохранилищ ЭХЗ происходит в пойму Сыргила, поэтому кроме образцов, характеризующих вмещающие породы проводились эксперименты на торфах Сыргильского болота и донных отложениях Сыргила, которые долгое время взаимодействовали с загрязненными нитратом и уранилом. Для понимания того насколько сорбционная емкость этих отложений близка к насыщению. Исходный раствор был пересыщен уранилом примерно в 10 раз. При исходной концентрации U в растворе 250 мг/л удаление урана происходит очень интенсивно; сорбция через 8 часов составляет 80±1 % на торфе и 77 % на донных отложениях ручья (Таблица 57).

Для обработки экспериментальных данных и установления взаимосвязи между физикохимическими параметрами сорбента и его сорбционными возможностями построены изотермы сорбции. Изотерма Фрейндлиха является эмпирической и была получена путем предположения гетерогенной поверхности с неравномерным распределением теплоты адсорбции по поверхности. Как показано на Рисунке 77, графики лог qe по сравнению с лог Ce – это прямые линии, указывающие на справедливость выражения Фрейндлиха в исследуемом диапазоне концентраций. В Таблице 58 показаны эффективность удаления и коэффициенты Фрейндлиха сорбции урана на торфе.

		II		
	U	оставшийся	U	
	исходный,	в растворе,	сорбированный,	Сорбция,
	мг/л	мг/л	мг/л	%
К-1	250	52,1	197,9	79,2
К-2	250	53,0	197,0	78,8
К-3	250	46,0	204,0	81,6
Сыргил	250	57,6	192,4	76,9

Таблица 57. – Сорбция ионов урана на торфах и донных отложениях поймы ручья Сыргил (соотношение вода/порода 100/1, продолжительность эксперимента 8 ч) [Boguslavsky et al., 2020].



Рисунок 77. – Изотермы адсорбции Фрейндлиха [Boguslavsky et al., 2020]

Эксперименты показали, что сорбционное равновесие устанавливается через 8 часов. Эффективность удаления оказалась достаточно высокой, достигнув 77-94 % на торфе и 94 % на донных отложениях ручья. На Рисунке 78 показана частица торфа после эксперимента по насыщению ураном. Содержания элементов в точках показаны в Таблице 59. Данные по адсорбции ионов урана были успешно коррелированы с моделью Фрейндлиха. Сорбционная способность торфа выше, находится на том же уровне что и у донных отложений, что объясняется преимущественно органическим составом последних, хотя показатель десорбции у донных отложений выше. Связывание потенциально токсичного элемента с гуминовыми кислотами протекает преимущественно по ионообменному механизму, основанному на сорбционных свойствах карбоновых участков с образованием труднорастворимых гуматов [Sachs et al., 2005; Regenspurg et al., 2010; Janot et al., 2016; Dublet et al., 2017; Boguslavsky et al., 2020].

Параметр	K1	K2	K3	Река Сыргиль
1/n	$0,8548 \pm 0,043$	$0,\!8996 \pm 0,\!045$	$0,7764 \pm 0,039$	$0,7385 \pm 0,04$
n	$1,\!169\pm0,\!058$	$1,112 \pm 0,056$	$1,\!288 \pm 0,\!064$	$1,354 \pm 0,068$
K _F	$0,\!4083 \pm 0,\!02$	$0,\!4735 \pm 0,\!024$	$0,5722 \pm 0,029$	$0,2346 \pm 0,011$
R^2	0,9884	0,998	0,9342	0,9724
Сорбция, %	91	94	77	94
Десорбция, %	5	7	9	15

Таблица 58. – Эффективность удаления и коэффициенты Фрейндлиха сорбции урана на торфе



Рисунок 78. – Частица торфа после эксперимента по насыщению ураном (содержания элементов в точках показаны в таблице 59)

Точка	0	Na	Mg	Al	Si	Р	S	Ca	Mn	Fe	U
1	59,6	н.о	0,9	0,53	1,14	0,55	0,57	30,31	Н.О	3,29	3,11
2	59,53	н.о	0,78	0,58	1,49	0,56	0,58	30,56	Н.О	3,35	2,55
3	59,97	н.о	1,01	0,81	1,84	0,53	0,73	28,22	Н.О	3,48	3,4
4	60,26	0,45	0,83	0,75	1,94	0,58	0,75	27,57	Н.О	3,7	3,17

Таблица 59. – Содержание основных элементов в торфе после насыщения

НЗХК

Для оценки сорбционных свойств были выбраны следующие грунты: покровный лессовидный суглинок, переходный горизонт от суглинка к песку, подстилающий секции торф, а также торф Пашенского болота. Для построения сорбционной кривой были приготовлены растворы UO₂(NO₃)₂ на основе дистиллята с различными концентрациями урана: 10, 1, 0,1, 0,01 и 0,001 мг/л. Результаты изменения концентрации урана в водах показаны в Таблице 60. Максимальное насыщение достигает 0,15 % при взаимодействии суглинков с растворами с концентрацией урана 10 мг/л. В диапазоне концентраций 1-3 мг/л содержание урана в растворе падает примерно на порядок, соответственно поглощается около 99 % урана. Из этого можно заключить, что достигнутые концентрации для суглинков не являются предельными. Наличие песка существенно снижает максимальные сорбционные ёмкости в 3-10 раз, это происходит вследствие того, что в этих грунтах снижается относительная доля глинистых минералов. Сравнивая полученные значения ёмкости с грунтами, долгое время находившимися на контакте с загрязненными водами (супеси и запесоченные суглинки первой секции), можно отметить, что в реальных условиях суглинистые грунты содержат от 160 до 280 г/т урана, что вполне сопоставимо со значением полученных в лабораторных условиях для запесоченных суглинков. Можно сделать вывод, что за время существования первой секции эти грунты приблизились к максимальному насыщению ураном.

Определение форм урана проводилось для трех типов грунтов, представляющие наибольший интерес в характеристике миграционных процессов на участке. Выбранные образцы содержат надфоновые концентрации урана: песок, суглинок, подстилающий карты хвостохранилища торф. Эти пробы в естественных условиях насыщались ураном в течении всего времени существования хвостохранилища и содержат от 230 (суглинки) до 426 (торф) г/т урана. Определение форм нахождения урана проводилось по той же схеме, что и для образцов РАО. Результаты экспериментов по ступенчатому выщелачиванию представлены в Таблице 61.

	Концент	рация урана в ра	астворе, мкг/л		
	р	после взаи	модействия	процентоса	ждения урана
№	в исходном растворе	Лессовидный суглинок	Запесоченный суглинок	Лессовидный суглинок	Запесоченный суглинок
1	9800	97	2500	99	74,5
2	9800	92	2350	99,1	76,0
3	950	7,3	240,7	99,2	73,0
4	950	8,9	430,3	99,1	51,7
5	95	1,7	46,2	98,2	44,3
6	95	2,2	51	97,7	38,6
7	11	0,21	5,51	98,1	49,9
8	11	0,32	5,9	97,1	46,4
9	0,86	0,11	0,17	87,2	44,3
10	0,86	0,07	0,19	91,9	91,0

Таблица 60. – Очистка вод от урана в разных диапазонах концентраций

Таблица 61. – Распределение форм нахождения урана, определенных методом ступенчатого выщелачивания (вес.%).

	Водораст-	Обмен-	Карбо-	арбо- Гидро- С		Нераство-
	воримая	ная	натная	оксидная	ческая	римая
Песок	2,9	20,3	53,0	1,7	11,8	10,3
Суглинок	1,3	21,7	58,7	1,6	8,4	8,3
Торф	3,3	0,8	18,4	1,8	68,6	7,1

Дополнительно были определены формы нахождения урана в пойменных отложениях Пашенки на образцах из разных участков техно-природной системы, сформированной на участке хвостохранилища НЗХК. В таблицах 62 и 63 пробы отложений, обозначенные буквами «К» – Качимовское озеро, «Г» – Гнилое озеро, «Ф» – Фоновое озеро, «РП» проба донных отложений русла Пашенки. Наиболее подвижен, несмотры на исходно невысокие содержания демонстрируют пробы карбонатного слоя Качимовского озера.

Для того, чтобы определить ближайший резерв урана, проведено выщелачивание урана из донных отложений водным раствором, уравновешенным по CO_2 с атмосферным воздухом. Как видно из Таблицы 60 максимальные концентрации урана в растворах 14-18 мкг/л образуются при реакции грунтовых вод с карбонатными отложениями, в них же отмечен максимальный процент выноса урана – до 12 %. В органоминеральных отложениях концентрация урана в растворе зависит от исходной концентрации урана в пробе и изменяется от 0,1 до 12 мкг/л. При этом процент выноса урана существенно ниже от 0,2 до 0,7 %.

					Распределения урана по формам, %						
			Коэф.	Исходное			Оксидная				
	Обозначен		озоления	содержание			$(Fe_2O_3,$				
N⁰	ие	Характеристика пробы		урана, г/т	Обменная	Карбонатная	MnO)	Органическая	Силикатная		
		Глина с высоким содержанием		6.6	8.0	66.2	5 4	10.1	- 2		
1	К-1-2	карбоната (с ракушками)	0,545	0,0	8,9	00,5	5,4	19,1	< 3		
		Глина с высоким содержанием		12.4	2.5	50.4	0.8	27.9	0.0		
2	К-3-б	карбоната (с ракушками)	0,503	, -	2,5	59,4	9,8	27,8	0,9		
_		Глина с высоким содержанием		13 3	10.6	62.0	4.2	22.5	- 2		
3	К-2-4	карбоната (с ракушками)	0,468	13,5	10,6	62,0	4,2	23,5	< 3		
4	РП 12	Органо-минеральные отложения	0,830	10	6,8	21,2	41,4	21,9	8,4		
5	Г-2-1	Органо-минеральные отложения	0,878	15,7	7,3	6,7	40,1	38,1	7,9		
6	Г-25	Органо-минеральные отложения	0,923	24	1,3	9,5	64,4	22,5	1,7		
7	Г-6	Органо-минеральные отложения	0,931	25	2,0	24,2	50,9	20,9	2,0		
8	Г-17-1	Органо-минеральные отложения	0,860	27	1,6	13,3	45,9	34,8	4,5		
9	Г-16-1	Органо-минеральные отложения	0,806	30	0,8	16,8	17,5	63,7	1,4		
10	Г-13-1	Органо-минеральные отложения	0,816	31	7,8	37,3	14,0	39,0	1,9		
11	Г-28	Органо-минеральные отложения	0,879	36	4,1	20,9	48,4	26,5	<2		
12	К-37	Органо-минеральные отложения	0,814	112	3,0	62,2	23,1	11,1	0,4		
13	К-34	Органо-минеральные отложения	0,455	166	4,0	57,4	14,2	22,3	2,0		
14	К-28	Органо-минеральные отложения	0,393	287	3,4	56,7	24,8	11,8	3,1		

Таблица 62. – Формы нахождения урана в донных осадках, определенных методом ступенчатого выщелачивания

№ п/п	Проба	Характеристика пробы	Коэффициент озоления	С _U (исходное в пробе), г/т	C _U (конечное в растворе, мкг/л	Кол. вынесен- ного U,%	Kp
3	К-2-1	Глина с высоким содержанием карбоната (с ракушками)	0,454	47,8	14	3,0	0,53
2	К-2-3	Глина с высоким содержанием карбоната (с ракушками)	0,245	27,1	18	6,8	0,18
1	К-2-4	Глина с высоким содержанием карбоната (с ракушками)	0,429	13,3	16	12,0	-0,08
4	Ф-1	Глинистые отложения	0,984	3,34	0,11	0,3	1,48
5	Ф-б	Органо-минеральные отложения	0,623	3,67	0,12	0,3	1,49
6	Ф-3	Органо-минеральные отложения	0,892	4,19	0,13	0,3	1,51
7	Ф-13-1	Органо-минеральные отложения	0,356	38	2,0	0,5	1,28
8	Г-14-1	Органо-минеральные отложения	0,851	60,3	3,0	0,5	1,30
9	К-3-1	Органо-минеральные отложения	0,299	97,5	12	1,2	0,91
10	К-4-1	Органо-минеральные отложения	0,302	163	9,0	0,6	1,26
11	К-17	Органо-минеральные отложения	0,389	165,91	3,9	0,2	1,63
12	К-34	Органо-минеральные отложения	0,455	166,35	11	0,7	1,18
13	К-28	Органо-минеральные отложения	0,393	287,8	6,7	0,2	1,63

Таблица 63. – Результаты выщелачивания урана из донных отложений водным раствором, уравновешенным по СО₂ с атмосферным воздухом

Только в одной пробе он увеличивается до 1,2, что возможно также связано с примесью карбонатной фазы. В целом, в органоминеральных отложениях потеря урана происходит за счет обменной фазы и данные таблицы 62 хорошо коррелируют с данными таблицы 63. Для обработки экспериментальных данных и установления взаимосвязи между физико-химическими параметрами сорбента и его сорбционными возможностями также были построены изотермы сорбции. На Рисунке 79, графики лог qe по сравнению с лог Ce означают тоже, что и на Рисунке 77. В Таблице 64 показаны эффективность удаления и коэффициенты Фрейндлиха сорбции урана на торфе Пашенского болота.



Эффективность удаления и коэффициенты Фрейндлиха сорбции урана на торфе

Как и в случае торфа Сыргильского болота сорбционное равновесие устанавливается через 8 часов. Эффективность удаления оказалась достаточно высокой, достигнув 78-83 %. На Рисунке 80 показана частица торфа после эксперимента по насыщению ураном, по сравнению с Сыргильским торфом эта частица содержит заметно более высокие концентрации урана, так как получена при взаимодействии торфа с максимально высоким содержанием урана в растворе.

Частицы, которые насыщались одинаковыми растворами демонстрируют сопоставимые содержания урана. Содержания элементов в точках показаны в Таблице 65. Данные по адсорбции ионов урана были успешно коррелированы с моделью Фрейндлиха. Связывание потенциально токсичного элемента с гуминовыми кислотами протекает преимущественно по ионообменному механизму, основанному на сорбционных свойствах карбоновых участков с образованием труднорастворимых гуматов [Sachs et al., 2006; Regenspurg et al., 2010; Janot et al., 2016; Dublet et al., 2017; Shvartseva et al., 2022].



70µм

Рисунок 80. – Частица торфа после эксперимента по насыщению ураном (содержания элементов в точках показаны в таблице 65)

Точка пробоотбора	Ο	Na	Mg	Al	Si	Р	S	Ca	Mn	Fe	U
1	49,9	2,72	1,01	0,77	0,4		1,65	11,7	0,77	0,74	30
2	23,4	0,42	0,35	4,82	4,33	1,1	4,64	4,55	16,0	25,7	7,1
3	39,4	2,53	1,89	1,34				15,3	1,09	1,19	38,2
4	62,5	0	0,52	1,44				10,6	0,92		23,9
5	58,7	0,92	0,32	1,36				11,8		1	25,8
6	41,1	1,51	1,03	2,12	3,15	0,39	1,19	7,74	26,9	1,67	12,9
7	58,2	1,97	0,97	0,82	0,64		1,21	9,95	0,85		24,9
8	53,4	1,24	1	0,81	0,62		1,57	10,2	0,81	0,76	28,7

Таблица 65. – Содержание основных элементов в торфе после насыщения

Эксперименты по модификации торфа

Учитывая высокие содержания урана в пойме Пашенского болота, для этого участка существует необходимость по иимобилизации накопленных загрязнений. Как показано в предыдущем разделе до 12 % урана способны десорбироваться, поэтому при консервации хвостохранилища возникает необходимость в рекультивации этой вторичной аномалии. Кроме варианта механической ликвидации торфов на данном участке представляется переспективным рассмотреть мероприятия по усилению иммобилизационного потенциала этих отложений. Были поставлены эксперименты по модификации загрязненных торфов для того чтобы, во-первых, увеличить их ёмкость и во-вторых снизить долю легкоподвижного урана. В качестве модификаторов были выбраны гуминовые кислоты и соединения железа. Сорбция урана на органике была рассмотрена выше, накопление урана на оксидах и гидрооксидах также хорошо известно по экспериментальным натурным исследованиям [Othmane et al. 2014]. Для этого участка разработаны предпроектные решения по очистке поверхностного стока на свежесинтезированных гидроксидах урана [Островский и др, 2010; Островский, 2022].

Первый этап исследования проводился в лабораторных условиях. Были проведены испытания сорбционной емкости химически модифицированных торфов, для этого устанавливались три колонки с загрязненными торфяными отложениями территории H3XK: одну колонку обрабатывали раствором ГК, вторую – Fe(III), третья колонка была контрольной (без применения реактивов). Колонки высотой 10,0 см и внутренним диаметром 2,5 см заполнялись влажным осадком, далее вертикальным способом заполнялись подготовленными растворами из расчета 150 мл, содержащих соответственно 500 мг/л растворенных ГК, 1,0 М раствор Fe(III), приготовленный путем растворения FeCl₃·6H₂O в дистиллированной воде. Скорость заполнения растворов составила 3 дня. Затем все колонки выщелачивались смоделированными грунтовыми водами с концентрацией урана 1,0 ммоль/л. Растворы отбирались в следующих временных интервалах: 30 мин., 1, 2, 4, 6, 8, 12, 24, 48, 72 ч [Шварцева и др., 2021].

Адсорбция на сорбенте без ГК заняла ~ 8 часов до достижения равновесия, при этом адсорбировалось около 86 % исходного U (pH 6,5). Добавление ГК к сорбенту значительно увеличило скорость до 30 мин. Такая быстрая адсорбция объясняется сильной степенью связывания между U и ГК-измененными поверхностями сорбента. ГК-модификация увеличила степень адсорбции U с 86 % до 92 %. Fe-модифицированный сорбент также оказался более эффективен по сравнению с контрольным образцом, его сорбционная емкость увеличилась до 88,8 %, при этом скорость выхода на плато составила 2 часа.

Второй этап экспериментов проводился *in situ*. На территории загрязненного болотного массива были проведены эксперименты по иммобилизации урана методом закачки в болотный

массив нескольких типов реактивов: 1) «Мод-1»: Fe0 + растворенные ГК; 2) «Мод-2»: растворенные ГК; 3) «Мод-3»: Fe0. Для этого на расстоянии 2 метров друг от друга в торфяных отложениях перпендикулярно потоку движения вод были вырыты траншеи 100*40*60 см, вскрывавшие деятельный горизонт, грунт из траншеи вынимался, затем перемешивался с модификатором их расчета 1 вес. % (в пересчете на сухую массу торфа), затем траншеи были восстановлены, накрыты сверху пленкой с целью предотвращения влияния атмосферных осадков.

Пробы воды отбирались выше по течению (контрольная точка). Спустя три месяца был проведен повторный отбор проб воды в контрольной точке, в каждой из траншей и ниже по течению на расстоянии 1 м; в каждой точке измерялись быстроменяющиеся компоненты. Пробы торфа были отобраны на элементный анализ, для сканирующей микроскопии и лабораторных испытаний.

Сравнение данных в начале эксперимента и спустя 3 месяца показало, что концентрация урана в грунтовых водах снизилась во всех трех траншеях (на 10-25 %), при этом для точек Мод-1 и Мод-2 характерно снижение его концентраций в местах непосредственной закачки реактивов, а на расстоянии 1 м ниже по уклону содержания урана опять возрастали до значений сопоставимых с исходными. В точке Мод-3, где в качестве реактива использовано железо, понижение урана зафиксировано и ниже места инъекции. Проведенный анализ распределения урана в твердых образцах методом ступенчатого фракционирования показал, что для исходного образца торфа в большей степени характерно распределение урана между карбонатной и восстанавливаемой фракциями [Шварцева и др., 2021].

Для образца Мод-1 (ГК+Fe) содержание урана в карбонатной фракции уменьшается, но увеличивается в восстанавливаемой и окисляемой; для образца Мод-2 (ГК) доля урана в карбонатной фракции уменьшается еще значительнее, и возрастает доля связанного с органическим веществом (окисляемая фракция); для образца Мод-3 (Fe) 75 % урана связано с оксидами и гидроксидами Fe/Mn (восстанавливаемая фракция). На Рисунке 81 СЭМ-изображение поверхности торфа, модифицированного гуминовыми кислотами (А) и железом с ураном на его окисленных оторочках (Б).

Десорбция урана с этих грунтов снизилась с 14 до 5 и 7 % для гуминовых кислот и железа, что позволяет утверждать, что предложенный подход может быть использован для консервации накопленных загрязнений в обводненных органоминеральных отложениях.



N₂	Si	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	ĸ	U	As	Р	S	0
1	1,4	0,62	1,1		1,2	1,3		55,1	6,7	5,5		26,6
2	21,1	2,4	0,41	1,13	0,44	0,46	5,7	1,89		0,21		50,2
3	0,49	0,53	45,3	0,36	3,5	1,2	0,16		0,49	0,23	0,59	41,8
4			51,3	0,25	3,8	1,5	0,19	0,81	0,64	0,16	0,56	38,2
5	0,23		47,7	0,24	3,8	2,8	0,25	0,68	0,59	0,23	0,7	38,7
6	0,16	69,9	5,9									22,6
7		94,4	1,8									2,7
8	4,2	54,4	1,7		1,6			0,43			0,16	34,9

Рисунок 81. – СЭМ-изображение поверхности торфа, модифицированного гуминовыми кислотами (А) и железом с ураном на его окисленных оторочках (Б)

Резюме

Проведено экспериментальное определение параметров, определяющих иммобилизационные характеристики грунтов на обследованных площадках. Наиболее высокие значения сорбции демонстрируют органоминеральные отложения заболоченных пойм. Построенные изотермы адсорбции, описываемые уравнением Фрейндлиха, указывают на неоднородность поверхности исследуемых торфов, характеризующуюся наличием различных адсорбционных центров гуминовых кислот. Методом ИК-спектроскопии установлено различие между исходной формой гуминовых кислот и её урансодержащими органическими производными, полученными в опытах по сорбции растворенного урана.

Сорбционная емкость алюмосиликатных отложений изменяется в более узком интервале и зависит прежде всего от процентного соотношения глинистых минералов в общем содержании породы, а также от структуры глинистого минерала и от его дефектности меняется количество таких ЭПР-центров. Так, максимальное количество центров зафиксировано для монтмориллонита (250-300), меньше у каолинита (175-200) и иллита (90-150). В такой же

зависимости получены значения показателей сорбционной ёмкости [Ревердатто и др., 2006; Грачев и др., 2007].

Для разных участков распределение между формами нахождения урана в грунтах могут существенно меняться в зависимости от типа преобладающих отложений. Так для АЭХК выявлены наиболее низкие коэффициенты поглощения. Средняя концентрация урана в пелитовой составляющей супеси после насыщения в лабораторных условиях составила 9,2 и 3,4 г/т (для фоновых и высокоминерализованных вод соответственно), в исходных суглинках – 5,8 и 3,8 г/т. Процент обменных форм поднимается до 50-54. Предельные значения под картами также не превысили 11 г/т. Это связано с преобладанием в суглинках кварца и полевых шпатов и относительно невысокой долей глинистых минералов.

Для H3XK предельные концентрации для суглинков краснодубровской свиты в экспериментах по насыщению суглинков ураном предельная концентрация составила ~ 104 г/т (для растворов с концентрацией 1 мг/л). Концентрации, установленные на участке, непосредственно контактирующем с грунтовыми водами от 230 (суглинки) до 426 (торф), в этих грунтах доля в легкоподвижной форме находится до 23 % урана (суглинки) и только 4 % в торфе. Предельные концентрации урана в донных органоминеральных отложениях Пашенского болота составили 287,8 г/т.

На участке ЭХЗ суглинки по экспериментальным данным насыщаются в разных сериях экспериментов от 18 до 72 г/т. По данным предыдущих исследований непосредственно под картами этого участка отмечены концентрации от 33 до 105,6 г/т [Ковалев и др., 1996а] что сопоставимо с экспериментальными данными. В торфах поймы Сыргила, максимальные отмеченные концентрации, для грунтов, насыщенных в естественных условиях, оставили 42 г/т.

ГЛАВА 5. Построение моделей хранилищ. 17 Электролизно-химический комбинат г. Ангарск. Термодинамическое моделирование

поведения урана на территории шламового поля

Прежде всего, остановимся на физико-химических характеристиках грунтовых вод. Согласно данным опробования, их свойства меняются от слабо восстановительных до окислительных и от нейтральных до щелочных: Eh = 0,019-0.478 B, pH 6,31-9,90. По данным весеннего опробования воды оказались несколько более окислительными, что является следствием разбавления талыми поверхностными стоками в марте. Самые восстановительные (0,019 B) условия были идентифицированы в скважине C-1 вниз по склону от хранилища TPO в железобетонных конструкциях. В то же время вокруг шламохранилищ, где хранятся пульпы после нейтрализации, обнаружены воды высокой щелочности, они имеют и более высокую минерализацию до 5-9 г/л в сравнении с фоновыми образцами C-3, C-53, C-27 (см. раздел 11). В единичном случае C-73, т.е. в самой глубокой скважине вниз по рельефу от законсервированных сооружений I-II, при нейтральных pH 7,6-7,9 зимой и весной также зафиксирована высокая минерализация ~6 г/л.

На Рисунке 82 нанесены линии равновесия $UO_{2(TB)}$ низкой степени кристалличности с ведущими карбонатными комплексами шестивалентного урана $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ и $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, рассчитанные для максимальных в районе опробования концентраций урана 3 мкг/л (C-5 и C-51) и близких к измеренным $pCO_{2(FB)}$ 10^{-2.5} атм по уравнениям

$$UO_{2(TB)} + 2H_2O + 2CO_{2(Ta3)} = UO_2(CO_3)_2^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$$
(16)

$$UO_{2(TB)} + 3H_2O + 3CO_{2(Ta3)} = UO_2(CO_3)_3^{4-} + 6H^+ + 2\bar{e}$$
(17)

Отметив на этом же рисунке значения измеренных Eh и pH, можно увидеть, что уран в грунтовых водах района должен мигрировать преимущественно в виде комплексов U(VI). Поскольку схема хранения отходов предприятия предполагает возможное распространение нитратных растворов, важно оценить их вклад в контроль редокс обстановок. Для расчета Eh с помощью уравнения Нернста, для реакций (18-20) использовали выборочные анализы, относящиеся к близнейтральным и щелочным растворам, отобранным в период весеннего половодья, поскольку весной концентрации нитрат-ионов в грунтовых водах значительно возрастают (т.е. сравнивать с полыми кружками). Электрохимическое уравнение Нернста (20) связывает окислительно-восстановительный потенциал системы с активностями разновалентных пар, например, NO_3^- и NO_2^- и стандартным потенциалом этой пары E^0 :

$$NO_2^- + H_2O = NO_3^- + 2\bar{e} + 2H^+$$
(18)

$$NH_4^+ + 3H_2O = NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e}$$
(19)

$$Eh = E^{0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{NO_{3}^{-}}}{a_{NO_{2}^{-}}}$$
(20)

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – число Фарадея; n - число молей электронов, участвующих в реакциях [Грачев и др., 2007].





г., полые кружки – весна). Подписаны точки, относящиеся к пробам вод: наименее окислительной (С-1) и наиболее щелочной (С-70), а также линии равновесия форм азота и урана в поле устойчивости воды

Сравнение $Eh_{изм}/Eh_{pacu}$ позволяет предположить, что потенциал-задающей парой является именно NO₃⁻/NO₂⁻ (линия NO₃⁻/NH₄⁺ располагается ниже даже для точек, где высокие активности аммония). Это означает, что она оказывает решающее геохимическое влияние на Eh природной воды, приводя к повышению суммарного окислительного потенциала. Как и в предыдущем случае, присутствие нитратов способствует подвижности урана, но не за счет образования слабых нитратных комплексов [Гаськова и др., 2011; Bots, Behrends, 2008], а потому, что нитраты препятствуют восстановлению урана (VI) до U(IV), а это главная причина его удаления из растворов. Сульфаты подобного влияния не оказывают [Bots, Behrends, 2008].

Что касается обстановки вокруг хранилищ ТРО в железобетонных конструкциях, то редокс потенциалы буферов $Fe_{(TB)}/Fe(OH)_{3(TB)}$, $FeO_{(TB)}/Fe(OH)_{3(TB)}$, $Fe^{++}/Fe(OH)_3^0$ для растворов с р $H \ge 7$ лежат в области отрицательных Eh, стимулируя, наоборот, иммобилизацию урана еще внутри контейнеров. Выше уже упоминались слабо восстановительные условия в скважине C-1 около ТРО (0,019 В). Если принять во внимание одну из самых высоких концентраций Fe в этих

растворах (0,062 мг/л) и рассчитать Еh для равновесия (21) при pH 7-8, то окажется, что пара Fe⁺⁺/Fe(OH)₃⁰ может быть потенциал-задающей.

 $Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_{3(TB)} + \bar{e} + 3H^+$

(21)

Термодинамические расчеты подтверждают, что в водах скважины C-1 железо присутствует в растворе в виде акватированного катиона Fe^{+2} (70%) и бикарбонатного комплекса FeHCO₃⁰ (доля остальных форм несущественна). Наряду с нитратом железо также играет ключевую роль, влияя на поведение урана в грунтовых водах. Закисная форма Fe(II) восстанавливает его до устойчивого в твердой фазе U(IV), а окисная форма Fe(III), выпадая в слабощелочных грунтовых водах в виде разнообразных оксидов и гидроксидов, сорбирует U(VI). Последнее можно наблюдать на некоторых природных месторождениях руд, где фронт урановой минерализации совпадает с окислительным фронтом железа [Galloway, 1978]. Кроме того, присутствие гидроксидов железа в системе циркулирующих в грунтах вод усиливает сорбционные свойства всех присутствующих минералов [Read et al., 1993].

Согласно нашим данным, растворы непосредственно в шламохранилищах (сооружения I-VI) по химическому составу являются слабощелочными и щелочными многокомпонентными с pH 7.0 -9,55, с минерализацией более 5 мг/л. Упоминания заслуживают концентрации Ni выше ПДК (1,72 мг/л > 0,1 мг/л). Отличительной чертой является присутствие в составе растворов NH₄⁺ (до 0,n г/л), одновременно с нитратами и сульфатами. Это явно свидетельствует о неравновесности системы, такой дисбаланс характерен для техногенных систем. Попадание в грунтовые воды токсичного NH4⁺ (ПДК 0,5 мг/л) подтверждает сравнение с фоновыми значениями (С-53, 0,14 мг/л), поскольку в скважинах весной – это 98-189 мг/л при рН 8,8-9,9 (раздел 11). Содержание нитритов в грунтовых водах обычно варьировало на уровне 10-20 мг/л, причем значительной разницы для вод вокруг шламохранилищ и хранилищ ТРО нет, из чего следует вывод о том, что дренаж из шламохранилищ заметно влияет на состав грунтовых вод. Наглядно об этом свидетельствует сравнение составов растворов в шламохранилище (проба 311/6) и скважине С-5 под подобным сооружением: принципиальных отличий в катионном составе нет, в среднем это первые г/л Na, десятые г/л Ca и сотые – Mg, pH > 9. Однако в шламовых растворах все же значительно больше нитратов и сульфатов (до первых г/л). Дальнейшая нисходящая фильтрация стоков в районе С-76 – С-5 – С-73 (Рисунок 12) в С-3 и С-В направлениях отмечена ранее и подтверждена нами. В частности, то, что минерализация растворов С-5 составляет 4,73 мг/л, а ниже по рельефу в С-73 уже 6,07 мг/л, означает растекание гидрогеодинамического купола. Щелочные растворы около шламохранилищ маркируются повышенным значением перманганатной окисляемости, хотя лежащими в пределах допустимых концентраций (5 мг О₂/л для питьевых вод и 10-15 мг О₂/л для технических): в шламохранилище С-311/6 определено 11,2 мг О₂/л, в С-68 и С-77 до 1,5 мг О₂/л.

Метаморфизация вмещающих пород загрязненными стоками сопровождается также выносом бо́льших количеств катионов, при этом заметна смена качественного состава: обычные воды района являются Ca > Mg > Na, тогда как воды в скважинах Na > Ca > Mg. Миграция растворов в пористых средах (преимущественно песчаники и суглинки), судя по данным для скважин разреза II – II, сопровождается небольшими вариациями содержаний натрия (консервативный элемент), а доля кальция и магния при этом растет за счет реакций ионного обмена и растворения твердых фаз пород. Воды скважин около хранилища TPO являются гидрокарбонатно-кальциево магниевыми, нейтральными с низкой минерализацией, значительно меньше 1 г/л. Общие содержания U во всех растворах (включая шламовые) ниже ПДК, нормируемых Российскими требованиями к водам хозяйственно-бытового и питьевого назначения.

Предпринятые попытки выявить корреляции между концентрациями отдельных ионов, pH, минерализацией свидетельствуют о том, что содержания основных ионов (показано для Na и NO₃, не показано для Ca и SO₄, но аналогично) изменяются в зависимости от pH не пропорционально, а скорее имеют вид L-зависимости. То есть, растут до pH ~7,5, а потом устанавливаются на высоком уровне до более щелочных значений, а вот растворы скважин вокруг шламохранилищ даже при достаточно нейтральных pH показывают высокие содержания ионов.

Прямая корреляция содержаний Motot/NO3⁻ указывает на их совместную миграцию из шламохранилищ, где они обнаружены в составе жидкой фазы шламовых сбросов (на предприятии контролируется материальный баланс этих элементов). Например, в воде скважины С-70 - концентрация молибдена несколько выше ПДК и составляет 276 мкг/л (1,1 ПДК), а в С-73 - 109 мкг/л. Поскольку анионогены Мо и W склонны к миграции в щелочных растворах, обогащения ими твердой фазы подстилающих грунтов не происходит. Например, состав твердой фазы шлама по Мо показал, что в ней может быть от 2 до 12 г/т Мо, в то время как в подстилающих песчаниках <1 г/т. Цирконий, наоборот, во вмещающих породах объектов АЭХК присутствует на уровне средних значений для глин и песчаников, т.е. 200 г/т (единичные пробы до 400 и 600 г/т), а в твердой фазе шламов его только 5-20 г/т. Принято считать, что цирконий слабо участвует в водной и биогенной миграции в природных условиях, т.е. его соединения плохо растворимы. Тем не менее, при фоновых значениях 0,001 мг/л и менее (С-3 и С-53) в воде скважин вокруг шламохранилищ его может быть до 0,007 мг/л (С-77) и даже вокруг хранилищ ТРО до 0,0032 мг/л (С-1). Цирконий может входить в структуру решетки фазы UO_{2(тв)} или сложного оксида с перовскитовой структурой (Ba, Sr, Cs) (U, Pu, Zr, Mo)O_{3(тв)} [Walter et al., 2011], в природе встречается в виде минерала бадделеита ZrO_{2(тв)} и циркона ZrSiO₄. Достоверным пока можно считать только установленный факт его наличия в вышеуказанных пробах грунтовых вод.

Из элементов, склонных к миграции в щелочных водах, также стоит отметить ванадий. Например, в С-70 (pH 9,9) его концентрация почти достигает ПДК и составляет 0,094 мг/л. Интересен сам факт его концентрирования в щелочных грунтовых водах при содержании во вмещающих породах около 100 г/т. Примечательно, что марганца в образцах фоновых вод при нейтральных pH больше (~300 мг/л при ПДК 100 мг/л), чем в водах, испытывающих техногенную нагрузку, т.е. щелочных. При этом изменение его концентраций не повторяет таковое для железа.

Поведение элементов и ионов, показанное на Рисунке 83, нужно смотреть в совокупности со схемой расположения скважин около шламохранилищ (Рисунок 10). В частности, точки 70, 72 и 77 находятся на одной линии по C-B борту шламохранилищ, как и параллельные им 73, 82, образец C-53 – фон. Очевидно, что вариации минерализации растворов определяются изменением содержания техногенных NO₃⁻ и Na⁺ (черные и белые кружки) и Ca (треугольники), поскольку концентрация SO₄²⁻ в стоках остается практически постоянной за исключением C-53 (фон). При этом кривая концентраций молибдена соответствует по форме кривым NO₃⁻ и Na⁺. Магний проявляет присущий только ему характер миграции по скважинам, который диктуется выщелачиванием из вмещающих пород. Концентрации урана в опробованных растворах слишком низки, чтобы установить значимые закономерности. Для наглядности зависимости U/ Σ (HCO₃⁻+CO₃²⁻), мы сделали обе линии более интенсивными. Закономерно, что поведение урана жестко зависит от CO_{2(p-p)} и противоположно Ca в каждой точке.



Рисунок 83. – Изменение минерализации, концентраций анионов (черные значки), катионов (полые значки) и микроэлементов в районе разреза I-I (Рисунок 11). Единицы измерения концентраций U и Мо указаны на рисунке

Для моделирования изменения фазового состава системы, происходящего при отстаивании шламовых сбросов, был выбран один из растворов действующих карт (осветленный раствор без твердой фазы) с минерализацией 31 г/л, Eh ~200 мВ и pH 9,55. Расчет равновесия при 25 °С показал, что щелочные растворы (ионная сила I > 0,5) сброса в карту пересыщены по отношению к целому ряду (гидр)оксидов и карбонатов. Если расположить фазы в порядке убывания, то он будет выглядеть следующим образом: флюорит CaF₂, SiO₂, кальцит-доломит, FeOOH, CuO, Ni(OH)_{2(тв)}, иллит-смектиты, SrCO₃ и MnCO₃. Как обычно, такой широкий состав карбонатов предполагает вероятное образование твердых растворов этих металлов на основе кальцита Ca_x(Mg,Sr,Mn)_{1-x}CO₃. Например, из 100 л раствора может осадиться до 40 г кальцита и 14 г доломита, около 1 г FeOOH и гидроксида никеля Ni(OH)_{2(тв)}. Это означает, что при отстаивании растворов содержания многих элементов могут значительно снижаться, например, Mg остается всего лишь 0,056 мг/л, что соответствует данным опробования 2005 г., свидетельствующим об "исчезновении" магния из состава стоков. Никель также более нигде в грунтовых водах не превышает ПДК, выпадая в виде гидроксида. Серы сульфатной, Na, Cl в составе модельных твердых фаз не обнаружено, как и Zn, несмотря на его высокую концентрацию 6 г/л. Это означает, что снижению их концентраций, как и NO₃-, должно способствовать разбавление при смешении с грунтовыми водами. Уран остается в растворе в виде $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, другие комплексы не играют роли (нитратные, хлоридные, сульфатные), при этом в составе твердой фазы шламов находится в среднем до 20 г/т урана, а в отдельных пробах отмечаются концентрации до 200 г/т. Это свидетельствует об эффективности применяемой отработанных технологии нейтрализации пульп, предусматривающей образование нерастворимых уранатов кальция. В то же время, при снижении температуры расчетов до 5 °C, в составе твердых фаз появляются сульфат натрия мирабилит Na₂SO₄ ·10H₂O, вторичные гидросиликаты кальция CaH₂SiO₄ и карбонат кадмия отавит CdCO_{3(тв)}. Модельный состав твердых фаз отличается от определенного рентгенофазовым анализом тем, что в нем отсутствуют брусит Mg(OH)_{2(тв)}, алюмо-кальциевый гидрат эттрингит Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂ ·26H₂O и параалюмогидрокальцит CaAl₂(CO₃)₂(OH)₄ ·6H₂O, несмотря на их наличие в базе термодинамических данных. В расчетах они появляются лишь при pH > 10, что может быть связано как с точностью термодинамических данных, так и с фактической неравновесностью реальной системы.

Модельные расчеты компонентного состава раствора скважины C-5 под шламохранилищем показали, что при 5°C, pH 9,2, Eh 312 мВ и pCO₂ 10^{-3} атм (соответствует анализам количества CO₃²⁻) раствор пересыщен, правда в меньшей степени, по отношению к тем же фазам, что названы выше. Чтобы теоретически оценить возможность поведения других актинидов и осколочных элементов (продуктов распада) в рассматриваемых условиях, в состав

модельного раствора введены по 50 мкг/л Pu, Am, Cs. Оказалось, что Am, подобно урану, будет присутствовать только в растворе как $Am(CO_3)_3^{-3}$, цезий – в виде акватированного катиона Cs^+ , а Ри может осаждаться в виде PuO_{2(тв)}. Причина отличия плутония от урана состоит в том, что формы высшей степени окисления плутония +5 и те м более +6 могут появляться только в сильно окислительных условиях, например, при pH 7 это > 600 мB, а четырехвалентный плутоний, как и четырехвалентный уран образует достаточно слабые карбонатные комплексы. Особенностью растворов в скважинах вокруг хранилищ ТРО является недосыщенность по отношению к карбонатным минералам, минимальная пересыщенность по отношению к гетиту FeOOH и каолиниту Al₂Si₂O₅(OH)₄. Пересчет концентраций бикарбонат-иона на парциальные давления СО_{2(газ)} при рН 6,3-7,6 показал повышенные значения последнего ~10⁻² атм. Теоретически оценена возможная концентрация урана в растворах этих скважин, обладающих высоким потенциалом карбонатного комплексообразования. Оказалось, что вплоть до выпадения уранофана Ca[UO₂(SiO₃OH)]₂ · 5H₂O, т.е. до 9 мг/л, уран может мигрировать в грунтовых водах в виде карбонатных комплексов. Некоторым исключением является скважина C-1 (Eh 0,019 B), где уран находится также в виде карбонатных комплексов U(VI), но уже при концентрациях 4,38 мкг/л (5°С) могла бы выпадать твердая фаза уранинит UO_{2(тв)}. Кроме этого, в системе вода-порода С-1 отмечена пересыщенность по отношению к доломиту, Cu_(мет) и BaSO₄.

В предположении подтопления шламохранилищ в случае катастрофического подъема уровня грунтовых вод, построена модель динамического смешения щелочного раствора и нейтральных фоновых вод района С-53. Исходное количество урана задавалось равным 3.3 ПДК (10 кратного превышения полученных растворов – 50 мкг/л). Расчеты проводились при 5°С в открытой по О2газ и СО2газ системе. Нужно сказать, что анализы грунтовой воды в скважине С-53 имеют весьма сбалансированный катионно-анионный состав, равновесие достигается после первой итерации практически с полным соответствием, измеренным Ећ и рН. О равновесии водапорода свидетельствует также отсутствие пересыщенности растворов (в твердой фазе отмечены только наноколичества гетита и каолинита). Однако, после смешения на первом шаге (Таблица 66) растворы становятся пересыщенными по отношению к целому ряду минералов (в Таблице 67 их количества указаны в г/моль). Далее на каждом шаге разбавления количество фаз уменьшается, например, на 4-м шаге исчезают Ni(OH)_{2(тв)} и CdCO_{3(тв)}, на 6 – сульфат мирабилит, 7 – стронцианит SrCO_{3(тв)}, 8 – кварц. Исключая последний шаг (чистые грунтовые воды) сохраняется контроль составов растворов растворимостью кальцита и доломита. Изменения в составе твердых фаз отражаются в компонентном составе растворов (Рисунок 84). Например, перегиб на кривых Na и SO4 четко соответствует удалению мирабилита из состава твердых фаз. Из данных рисунка видно, что по мере разбавления растворы системы "сброс + грунтовая вода" становятся нейтральными, при этом происходит (наблюдаемая и в реальности) смена катионного
состава Na>Ca>Mg на Ca>Na>Mg и Ca>Mg>Na. Но обратим внимание, что натрий преобладает вплоть до 9 шага, т.е. загрязнение может мигрировать на значительные расстояния. На примере всех рассмотренных элементов, включая уран, можно предположить, что разбавление растворов всего лишь в 10 раз приведет к установлению фронта обычно наблюдаемых концентраций. Другая сторона рассматриваемого вопроса состоит в том, что при увеличении отношения водапорода при подтоплении шламохранилищ, происходит как дополнительное выщелачивание вмещающих грунтов, так и смыв сорбированных на них ранее катионов и анионов (десорбция). Поэтому величина разбавления 10 раз является лишь приблизительной.

Таблица 66. – Схема расчетов в модели динамического смешения растворов шламохранилища

№ шага	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
"Сброс"	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
Грунт.вода	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1

АЭХК и грунтовых вод района

раствора на первом шаге

Флюорит CaF ₂ , Гетит FeOOH	Кальцит, Доломит	Кварц, Куприт СиО	SrCO _{3(tb)} MnCO _{3(tb)} CdCO _{3(tb)}	Ni(OH) _{2(тв)} , PuO _{2(тв)}	Мирабилит Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O	Глинистые минералы
3,08E-03, 1,21E-05	4,66E-03, 7,48E-04	5,51E-04, 2,79E-06	3,28E-06, 1,15E-06, 3,56E-09	2,68E-04, 2,04E-07	7,72E-02	7,79E-07



Рисунок 84. – Модель смешения "сбросов в карту" (щелочные растворы с pH ~9,5) и нейтральных (pH ~7,5) фоновых грунтовых вод района. Направление стрелки соответствует распространению фронта загрязнения, а точки на кривых – шагу от 0 до 10

Для определения устойчивости системы рассмотрен гипотетический сценарий сброса и распространения растворов, содержащих высокие концентрации урана (такие, что он уже не остается консервативным элементом и способен образовывать твердые фазы). Чтобы оценить контроль состава растворов растворимостью его минералов при разных Eh-pH и парциальных давлениях CO_{2газ}, характерных для грунтовых вод района, построена диаграмма зависимости U_{общ} – Eh (Рисунок 85). В расчетах ионная сила растворов задавалась NaNO₃, присутствовали кварц, каолинит для контроля в растворах Si и Al, щелочность повышалась добавками Ca(OH)₂ и/или NaOH. Добавка анионов OH⁻ имитирует щелочной гидролиз алюмосиликатов вмещающих пород под действием щелочных фильтратов шламохранилищ, идущий с выносом катионов и/или переотложением вторичных фаз. На самом деле, щелочность большинства грунтовых природных вод определяется бикарбонатами, поэтому pH этих вод редко превышает 8,5. Тот факт, что грунтовые воды на изученном поле имеют pH до 9,9 (вмещающие породы песчаники) означает, что масштабы поступающей щелочности превышают скорость ее нейтрализации углекислотой или органическими кислотами.



Рисунок 85. – Зависимость общей концентрации урана в растворах от окислительновосстановительных условий при 5 °C и переменных pH и pCO₂ (пояснения в тексте). Концентрация урана к каждой точке соответствует равновесной с указанной твердой фазой

Как еще раз подтверждают расчетные данные, приведенные на Рисунке 85., только в восстановительных условиях при отрицательных Eh минералы U(IV) способны обеспечить его концентрации ниже ПДК. Конкретное значение Eh резко зависит от pH и pCO₂. Группа черных точек ниже ПДК в левой части рисунка – это щелочные растворы с pH > 8, которые в присутствии кальцита регулируется pCO₂ от 10⁻² до 10^{-3.5} атм. Главной формой миграции урана является карбонатный комплекс UO₂(CO₃)⁴⁻. Полые значки – это нейтральные растворы (pH 6-8), кальцит в ассоциации отсутствует, главной формой миграции урана является UO₂(CO₃)₂²⁻ в восстановительных условиях, а в окислительных – (UO₂)₂CO₃(OH)₃⁻. Появление последнего комплекса отражает тот факт, что шестивалентный уран UO_2^{2+} при концентрациях выше 10^{-5} моль/л чрезвычайно склонен к полимеризации. Окисление приводит к резкому росту концентраций урана в растворе. Жирная линия маркирует предельные его концентрации в равновесии с уранатами кальция типа CaUO_{4(тв)} сразу после нейтрализации, т.е. до неизбежного и постепенного взаимодействия с СО₂ растворов, равновесных с атмосферой (рСО₂ 10^{-3,5} атм). Далее при условии присутствия Si и Al (кварц, каолинит), такие фазы как уранофан $Ca[(UO_2)(SiO_3OH)]_2 \cdot 5H_2O$ и/или соддиит (UO_2)_2SiO_4 · 2H_2O могут контролировать равновесие, но это уже граммы/литр урана. При Eh > 0,1 B, концентрация урана слабо зависит от pCO₂ и состава твердых фаз ее контролирующих, однако зависит от pH (сравни U-2-4 и U-1, 5-7).

Термодинамические расчеты растворимости минералов U(VI) в широком интервале pH и $pCO_{2(ra3)}$ позволили обозначить пределы его концентраций при контакте с водными растворами. В окислительных щелочных, богатых углекислотой растворах – это первые десятки г/л, в нейтральных растворах при атмосферных pCO_2 – первые десятки мг/л. Не только восстановительные, но и слабокислые растворы, способствующие разрушению карбонатных комплексов и устойчивости (гидр)оксидов урана, обеспечат минимальную мобилизацию урана из складированных пульп и шламов. В данном случае результаты моделирования носят оценочный характер и не учитывают развития иных процессов, приводящих к снижению концентрации урана, в частности разбавление, осаждение на геохимических барьерах и т.д. Например, находящаяся в песках илистая фракция способна осадить до 6 г/т урана (при фоновой концентрации в песках ~ 0,5 г/т).

Комплексная характеристика геохимических зон

Принципиальная схема рассматриваемого участка состоит из следующих звеньев: I взаимодействие поступающих техногенных растворов, метеорных и грунтовых вод с накопленными шламам — II зона смешения технологических растворов и грунтовых вод — III зона миграции с грунтовыми водами (Рисунок 86).



Рисунок 86. – Схема выделенных звеньев в техноприродной системе АЭХК

(I) Взаимодействие поступающих в шламохранилище вод с накопленными шламами. Поступление растворов в карты существенно изменилось после изменения технологии разделения и остановки сублиматного производства. Так еще в 2005 году минерализация стоков в картах равна 13-31 г/л, а по химическому составу сточные воды являются щелочными многокомпонентными растворами с рН 9,55-10,25. В работах 2011 года (зимняя межень) нами были зафиксированы растворы в картах 5 и 6 pH 9,6, Eh 257 мB, минерализация 6,48 г/л, С_{NH4+} 238 мг/л С_{NO3-} 1370 мг/л. В ходе опробования 2019 года (летняя межень) в этих картах общая минерализация осталась на том же уровне, однако ведущим анионом стал сульфат (~ 3,0 г/л), а аммоний (1 г/л) приблизился к натрию (1,3 г/л), pH 6,67; Cu 9 мкг/л. Нестабильность состава вод шламохранилища связана с технологическими процессами, определяющими сброс растворов в карты. В отличие от других предприятий в шламах преобладает флюорит, что объясняет их более низкую растворимость. Тем не менее основным фактором, контролирующим миграцию урана на этом участке, будет растворение осадка. Как показано в разделе 14, начальная концентрация урана в растворах, взаимодействующих с отходами, может достигать 0,2-0,3 г/л. Превышение нормативов в водах при контакте с отходами отмечаются по никелю (1,5 ПДК). Из имеющихся шести карт две рекультивированы, две подготовлены к рекультивации, две продолжают эксплуатироваться Шемелина, 2019]. Гипотетическую опасность хранилища могут

представлять при подтоплении слоя отходов грунтовыми водами, для карт, подготовленных к рекультивации неблагоприятные последствия могут возникнуть при пересыхании слоя шламов и появлении сухих пляжей, так как появляется возможность ветрового разноса.

(II) Зона смешения технологических растворов и грунтовых вод. Эта зона находится непосредственно под картами хвостохранилища шламохранилищ и практически не выходит за их контуры. Литологически она совпадает с зоной выветривания юрских песчаников. Непосредственно под картами вмещающие породы находятся под воздействием многолетнего промывания высокоминерализованными растворами, что привело к изменению их минерального состава. Непосредственно под картами концентрации урана не превышают 6 г/т. В грунтах отмечены новообразования гипса, кальцита, других сложных солей. Высокие значения рН растворов (9,5-10.0) способствуют разложению и преобразованию глинистой составляющей, а также повышению подвижности кремнезема. Это в свою очередь меняет фильтрационноемкостные свойства зоны аэрации. Глинистые минералы в этой зоне составляют 20-30 % и, несмотря на преобладание смектита с емкостью катионного обмена (70-150 мг-экв/100 г), сорбции урана в этой зоне не происходит. Отмечено преобразование смектита в смешаннослойные минералы иллит-смектиты. В данной зоне отсутствуют условия накопления урана, поэтому заметные аномалии отсутствуют. pH растворов находится в интервале 8,0-9,0. Минерализация вод на этом участке находится на уровне 3-6 г/л, в одной скважине расположенной в нескольких десятков метров от шламохранилища стабильно фиксируется значение 10-12 г/л (NO₃⁻ >> SO₄²⁻ >> HCO₃⁻; Ca⁺² ~ Na⁺ ~ NH₄⁺ >> Mg⁺²) [Boguslavsky et al., 2020]. На рассматриваемом участке на естественно преобразованную кору выветривания наложился процесс техногенного изменения минералов. Отмечается низкое содержание смектита в грунтах и значительное увеличение доли смешаннослойных минералов – иллит-смектитов. На дифрактограмме отмечается появление специфического «техногенного иллита» – являющегося по сути псевдоморфозой иллита по смектиту (Рисунок 20). На глубине около 7,5 м под дном хранилища, отмечаются новообразования опала, форма выделения частиц опала позволяет предположить участие в его формировании микробиологических процессов [Krupskaya et al., 20201.

Основным фактором, контролирующим миграцию на этом участке, будет разбавление грунтовыми водами > ионный обмен с вмещающими породами > возможное осаждение твердых фаз. При измеренных параметрах, железо и марганец находятся в разных формах окисления, сера в виде сульфата, а азот – нитрата. Под действием дренажных вод происходит метаморфизация вмещающих пород с выносом в раствор Mg, Mn, Sr с одновременным снижением концентрации кальция и натрия. В подстилающих грунтах U/U(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 показали, что ~50 % приходится на легкорастворимые (обменные и водорастворимые) формы Высокие концентрации нитрат- и сульфат-ионов будут подавлять активность микроорганизмов.

(III) Зона миграции с грунтовыми водами. Простирается от шламохранилищ в северозападном направлении и обусловлена формой зеркала грунтовых вод. Аномалия распространяется на растояние порядка 1 км по направлению течения грунтовых вод, при этом состав вод постепенно приближается к фоновым. В поперечнике зона высокоминерализованных вод в разные годы, в зависимости от обводненности, изменяется от 400 до 600 м. В близости от шламохранилищ состав непосредственной грунтовых вод подвергнут существенному изменению: рН 8,0-9,0, общая минерализация 3,86-9,05 г/л, содержание урана в водах 0,1-8 (С_{Ucp} – 1) мкг/л. С удалением от шламохранилищ концентрации загрязняющих элементов постепенно уменьшаются под действием разбавления, сорбции катионов на грунтах и микроорганизмов. Основными формами U в растворе являются возможного влияния карбонатные комплексы UO₂CO₃OH, CaUO₂(CO₃)₂, связано это с прочностью подобных ассоциатов при pH > 6,5. Равновесными для этой зоны миграции являются твердые фазы: карбонаты, кварц, Fe(OH)₃, барит, хлорит, апатит. Осаждение карбонатов подтверждается *in situ*, появлением кальцита в осадке, полученном при прокачке скважин. Осаждение урана, в отсутствии восстановителей, может проходить по сорбционному механизму и в меньшей степени быть связанным с восстановлением микроорганизмами. Содержание урана в грунтах находится в интервале 0,5-3,5 г/т (Cp 2,4), при этом концентрация U(Ra) в тех же пробах изменяется в интервале 0,9-1,6 (Ср 1,3) это несоответствие свидетельствует об незначительном накоплении урана в отложениях.

Основным фактором, контролирующим миграцию на этом участке, будет разбавление грунтовыми водами. Сорбция урана на алюмосиликатных глинистых отложениях находится на довольно низком уровне, так как подавляется высоким содержанием ионов в растворе. В пробах с сильным загрязнением отмечается снижение численности микроорганизмов по сравнению с фоновыми пробами. Преобладают аэробные органотрофы 10⁶ кл/мл (среди них представители Pseudomonadaceae Rhodobacteraceae Alcaligenaceae Microbacteriacae), семейств денитрифицирующие бактерии обнаружены в концентрации 10⁴ кл/мл (представители семейств Pseudomonadaceae Alcaligenaceae), классических сульфатвосстанвливающих бактерий в пробе не обнаружено [Попова и др., 2019а]. Их функции могут не столь эффективно восполнять бактерии других групп, накапливая серу для нужд клетки. Снижение по сравнению с фоном сульфатредуцирующих бактерий может быть связано с окислительным стрессом, обусловленным наличием кислорода и нитратов. Основная техногенная нагрузка для этой зоны связана с высокими содержаниями солей, прежде всего нитратов. Урановые аномалии не

формируются, что связано с относительно невысоким сорбционным потенциалом пород водоносного горизонта и высокими содержаниями нитрат иона. В данном случае заметного надфонового накопления урана не происходит, и на участке наблюдается разубоживание поступающих из шламохранилищ количеств урана, в результате чего вдоль гидрохимической аномалии формируется область незначительного увеличения содержаний в пределах флуктуаций природного фона.

(IV) Фоновые участки позволяют охарактеризовать условия, которые сформируются на территории после вымывания нитрата и сульфата. Скважина расположена юго-западнее шламохранилищ на том же склоне. В ней pH растворов 6,5-6,7, их состав гидрокарбонатно магниево-кальциевый, минерализация до 0,5 г/л. Содержание урана находится в интервале 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 акцессорных минералах C_U 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.). Иммобилизация урана в этой зоне может происходить за счет восстановления и сорбции на отложениях, содержащих органику. Например, на участке фоновой скважины 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 отсутствии восстановителей и сорбентов, процессы десорбции преобладают над сорбцией в отношении U/U(Ra) < 1. Согласно расчетам, равновесными с раствором являются твердые фазы: FeOOH, CaCO₃, апатит. В фоновых пробах преобладают аэробные органотрофы 10⁷ кл/мл (среди них представители семейства Comamonadaceae Rhodocyclaceae и Pseudomonadaceae), сульфатредукторы 10⁵ кл/мл (представители семейств Desulfobulbaceaea Desulfocapsaceaea и восстанавливающие сульфиты Paludibacteraceae), а также денитрифицирующие микроорганизмы (преимущественно представители семейств Comamonadaceae и Pseudomonadaceae), численность которых составляла 10⁵ кл/мл. Численность остальных групп была существенно ниже. В условиях недостаточного питания, влияние микроорганизмов на геохимические процессы проявляется весьма незначительно и можно ожидать цикл железа, восстановительную ветвь которого могут осуществлять представители семейств Comamonadaceae И Pseudomonadaceae, окислительную Galionellaceaea, Sulfurimonadaceae и др. [Попова и др., 20196].

18 Электролизно-химический завод г. Зеленогорск. Физико-химическое моделирование поведения урана на территории шламохранилищ

При термодинамической оценке равновесий в разных типах вод района хвостохранилища ЭХЗ, были использованы измеренные значения рН и концентраций всех элементов (мг/л) по данным натурного опробования, в ряде случаев исправленные для соблюдения баланса анионов и катионов в системе.

Свидетельством неравновесного состояния растворов пульпы является не только отсутствие материального баланса катионы/анионы (18 мг/л Са и 3,67 мг/л анионов), пересыщенность по кальциту и гидроксидам железа, но и несоблюдение термодинамической константы реакции (22). Исходя из значения ее константы, равенство химических форм растворенной углекислоты должно достигаться только при pH = 10,33 (25 °C), а в пробах уже при pH = 8,98 карбонат-ион резко преобладает над бикарбонатом (198 и 77,6 мг/л соответственно).

$$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+, \qquad \log K = 10,61 \ (0 \ ^\circ C) \ \text{m} \ 10,33 \ (25 \ ^\circ C)$$
 (22)

Сдвиг равновесия (22) вправо обусловлен потреблением протонов при реакции Ca(OH)₂ с кислыми растворами. Последующее осаждение кальцита приводило к дефициту суммарной CO_{2(p-p)} в технологических растворах по отношению к равновесию с атмосферным CO_{2(газ)}, поскольку реакция (23) имеет свою кинетическую константу:

$$CO_{2(ra3)} \leftrightarrow CO_{2(p-p)}$$
 log K = 10^{-1,46} (25 °C) (23)

Прогнозом состояния системы "пульпа в шламонакопителе" после прекращения эксплуатации и прекращения поступления новых порций азотнокислых растворов, может стать расчет физико-химического равновесия. В открытой по $CO_{2(ras)}$ системе (парциальное давление углекислого газа атмосферы $10^{-3.5}$ атм) расчетный pH будет равен 7,62, при этом из каждого литра раствора должно осаждаться 0,422 моля (42,2 грамма) кальцита. Относительно других твердых фаз нужно сказать, что в значимых количествах (>0 %) присутствуют гидроксиды трехвалентного железа (62,4 мг), кварц, барит и уранат кальция CaUO_{4(тв)}. Это означает, что по мере приближения системы к равновесию концентрации урана будут уменьшаться с 477 мкг/л до 5,3 мкг/л, что удовлетворяет современным требованиям CAHПИH 1.2.3685-21 и соответствует природному фону этой территории (грунтовые воды содержат около 3 мкг/л U). При этом же условии равновесия, в составе твердых фаз могут появляться в микроколичествах тенорит (CuO), пиролюзит (MnO₂), повелит (CaMoO₄), каолинит. Подобная модель отражает внутренний резерв системы, т.е. способность к "самоочистке".

Если же рассчитать процесс *ступенчатого* титрования азотнокислого раствора добавками гашеной извести, то окажется, что первой при pH 5 появляется фаза β-UO₂(OH)_{2(тв)} в равновесии с которой урана немногим меньше 10 мг/л. Далее при pH 6,7 в ассоциации с ней находится

СаUO_{4(тв)}, а при pH 8,95 устойчивы CaCO₃ + CaUO_{4(тв)}. Интересно, что с фазами β-UO₂(OH)_{2(тв)} + CaUO_{4(тв)} в растворе урана столько (431 мкг/л), сколько нами определено в осветленной пульпе (в среднем 477 мкг/л). Возможно именно оксигидрат U(VI) неопределенной степени кристалличности обеспечивает устойчивое квазиравновесное (стационарное) состояние пересыщения, которое в щелочных растворах, богатых кальцием, должно привести к равновесию:

$$\beta \text{-UO}_2(\text{OH})_{2(\text{TB})} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CaUO}_{4(\text{TB})} + 2\text{H}_2\text{O}$$
(24)

В растворе пульпы ведущими химическими формами нахождения урана являются комплексы $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ и $UO_2(OH)_3^{-}$. В то же время, расчеты показали ничтожную долю нитратных комплексов урана в балансе его растворенных форм в щелочных растворах. Чтобы еще раз обратить внимание на то, что нитратные комплексы шестивалентного урана являются слабыми, приведем константы устойчивости (образования) разных комплексов U(IV) и U(VI) по данным [Hummel et al., 2002; Choppin, 2006] (Таблица 68).

Таблица 68. – Константы образования комплексов U(IV) и U(VI) с рядом анионов при 25 °C

$\log K_1^0$	OH	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ -	PO4 ³⁻	Cl
U(IV)	13,46	-	5,0	1,5	-	1,27
U(VI)	8,8	9,67	3,15	0,3	13,23	0,17

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

Гематит $Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O$ $K = 10^{-4,0}$ (2:	Гематит	$Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O$	$K = 10^{-4,0}$	(25)
---	---------	-------------------------------------	-----------------	------

Гетит FeOOH + $3H^+ = Fe^{3+} + 2H_2O$ K = $10^{-1,0}$ (26)

Ферригидрит $Fe(OH)_{3(TB)} + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$ $K = 10^{+4,89}$ (27)

Этот выбор связан с тем, что многие авторы доказывают именно его образование в подобных техногенных системах (естественно, при отсутствии высоких содержаний других анионов типа сульфатов или арсенатов). Однако даже по отношению к Fe(OH)_{3(тв)} растворы с высоким окислительным потенциалом, содержащие ~33 мг/л Fe(III) при pH 8,98, являются пересыщенными. Известно, что резко неравновесные концентрации элементов, обусловленные "всплеском" в локальной окислительной зоне, ведут далее к появлению коллоидов [Гаськова, 2005], что позволяет предполагать такой путь миграции, хотя каскадная фильтрация не выявила наличия коллоидных частиц крупнее 50 нм.

Переходя к обсуждению поведения элементов в грунтовых водах скважины 4 вниз по склону от шламонакопителя, отметим, во-первых, снижение pH до 6,9-6,2, а во-вторых, сохраняющиеся высокие концентрации анионов и катионов. Нитрат-ион (более 1600 мкг/л)

остается консервативным элементом, т.е. присутствует только в водной фазе, а сульфат-ион может даже осаждаться в виде барита BaSO4. Измеренные концентрации бикарбонат-иона при указанных pH обеспечиваются повышением парциального давления углекислого газа до 10^{-2,5} атм. В целом, система равновесна с такими минералами как ферригидрит, кварц, каолинит (присутствуют в составе твердых фаз в количестве сотых долей %). Это является еще одним доказательством того, что во всех ландшафтных зонах подземные воды недосыщены относительно первичных алюмосиликатов [Шварцев, 1998]. Высокие концентрации Mn в грунтовых водах (первые мг/л) в модельных расчетах появляются только при снижении окислительно-восстановительного потенциала. Понижение Eh всего на 200 мВ (до 516 мВ, что вполне обычно для грунтовых вод при pH \sim 7) привело к появлению родохрозита (MnCO₃) вместо пиролюзита (MnO₂) и равновесной концентрации марганца 1,77 мг/л, что более соответствует измеренным величинам. Пересыщение растворов по отношению к карбонатам Ca, Mg, Mn и появление соответствующих фаз, вероятно, нужно интерпретировать, как осаждение твердых растворов (Ca,Mg,Mn)CO₃. К таким же выводам приходят авторы статьи [Gu et al., 2003]. В грунтовых водах скважины 4 концентрации U падают до 1-23 мкг/л, ведущими являются комплексы $UO_2(CO_3)_2^2$, $UO_2(CO_3)_3^4$ и $UO_2(OH)_3^2$. Его твердых фаз не зафиксировано даже в численных экспериментах с пятикратным избытком в растворе по отношению к измеренным. Следовательно, поведение урана определяют процессы разбавления растворов и сорбции.

Если придерживаться методики категоризации природных вод в зависимости от минерализации [Основы гидрогеологии, 1982, т. 2], то опробованные болотные воды по этому параметру должны быть отнесены к соленым, с минерализацией более 10 г/л. При расчете материального баланса также становится явным преобладание в воде болота и верховодке катионной части над анионной. Действительно, по результатам опробования содержание нитрати сульфат-ионов падает приблизительно в десять раз от хвостохранилища, а Са, Fe только в 3 раза, при этом Al, Mg, Mn – даже растет. Конечно, суммарные концентрации NO3⁻ до 200 мг/л могут быть объяснены целым рядом причин (окисление аммонийных ионов болотных вод, сброс хозяйственно-бытовых сточных вод, приток вод ЭХЗ). Однако, повышенные содержания сульфатов (80-100 мг/л), железа (4-6 г/л) и других тяжелых металлов (U, Sr, Zn, Pb, Ba, Mn), несомненно, отражают влияние дренирующих техногенных растворов и метаморфизованных грунтовых вод. Растворы с рН 7,3-7,4 пересыщены по отношению к карбонатам Са и Мд, находятся в равновесии с Fe(OH)₃, каолинитом, кварцем, пиролюзитом MnO₂, а вода верховодки даже с сульфатом Ва и карбонатом Sr. Нужно оговориться, что в модели не учитывалось возможное присутствие органического углерода (фульво- и гуминовых кислот), что в системе "болото" может дать существенно иные результаты насыщенности вод по отношению к твердым фазам.

Расширение геохимических диапазонов миграции металлов может происходить именно вследствие образования устойчивых комплексов с органическими кислотами, что предотвращает их гидролиз с образованием твердой фазы. Даже для кальция известны достаточно устойчивые комплексные соединения с органическими веществами, содержащимися в воде. В маломинерализованных окрашенных водах до 90-100 % ионов Са могут быть связаны с гумусовыми кислотами. Все органические вещества находятся в воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состояниях, образующих некоторую неравновесную динамическую систему, в которой под воздействием физических, химических и биологических факторов непрерывно осуществляются переходы из одного состояния в другое. Наименьшая концентрация углерода растворенных органических веществ в незагрязненных природных водах составляет около 1 мг/л, наибольшая обычно не превышает 10-20 мг/л, однако в болотных водах может достигать нескольких сотен миллиграммов в 1 л [Руководство по химическому анализу..., 1977]. Для примера приведем некоторые константы образования комплексов уранил-иона с гумусовыми кислотами [Hummel et al., 2000] и оксалатом [Kirishima et al., 2008] в сравнении с константой устойчивости второго карбонатного комплекса, главенствующего в обсуждаемых выше типах вод:

$$UO_{2}^{2+} + H_{x}L^{\Gamma B} = UO_{2}L^{\Gamma B} + xH^{+} \qquad \log K_{298} = 2,3 \tag{28}$$
$$UO_{2}^{2+} + OOC - COO^{-} = UO_{2}OOC - COO \qquad \log K_{298} = 5,8 \tag{29}$$
$$UO_{2}^{2+} + 2CO_{3}^{-2} = UO_{2}(CO_{3})_{2}^{2-} \qquad \log K_{298} = 16,94 \tag{30}$$

где ГВ – это гуминовые вещества, L – лиганд, а x – стехиометрический коэффициент.

Органические кислоты относятся к числу наиболее распространенных компонентов природных вод различного происхождения и нередко составляют значительную часть всего органического вещества в этих водах, поэтому концентрация закомплексованного катиона может быть весьма значительной. На Рисунке 87 показана доля разных групп элементов, связанных с гумусовым веществом в зависимости от его концентрации в растворе при pH = 8,3 и $P_{CO2(ra3)} = 10^{-2,4}$ атм по данным [Hummel et al., 2000]. Видно, что даже при высоких концентрациях бикарбонатиона, но в случае присутствия 1 мг/л (на оси "х" это лог 10^{-3} г/л или г/т) гумусовых кислот в растворе, для U(VI) она может достигать 90 % (правая шкала).

Природная вода русла Сыргила в месте опробования имеет более кислый pH, чем теоретически равновесный с кальцитом (pH 8,3). Вероятно, низинные торфяники способствуют накоплению растворенной CO₂. Из твердых фаз появляются только кварц, каолинит и пиролюзит, в воде реки Кан – еще Fe(OH)₃. Отметим, что вода ручья Сыргил является пресной, а реки Кан – ультрапресной.

Проведенное детальное опробование и термодинамические расчеты позволили выявить особенности поведения в дренажных водах шламонакопителя ЭХЗ не только урана, но и целого ряда сопутствующих анионов, петрогенных и редких элементов (тяжелых металлов).



Рисунок 87. Доля U(VI), связанного с гумусовым веществом в бикарбонатно-натриевых водах (NaHCO₃) при параметрах, указанных на врезке. На левой шкале показан порядок сокращения сорбции катионов минеральными фазами, а на правой – степень их закомплексованности с растворенным гумусовым веществом.

Химический состав первых от шламонакопителя скважин водоносных горизонтов характеризуется повышенным содержанием нитратов, сульфатов и нейтральным pH (6-7). Концентрации нитрат-ионов в грунтовой воде вниз по склону в направлении болота следующие, мг/л: 2000 (пульпа) \rightarrow 1687/3400 (весенние и осенние данные скв. 4) \rightarrow 1400 (скв. 3 посередине склона к Сыргилу) и 800 (скв. 5 в сторону пологого склона к реке Кан). Имеются сведения [Крайнов, Закутин, 1994] о скорости вертикального движения нитратов в водоносных известняках и песчаниках, которые составляют ~ 1 м/год. Вмещающими породами в рассматриваемом нами случае являются супеси и суглинки, здесь скорость миграции также достаточно велика, поскольку в низинной болотной воде уже обнаружено до 200 мг/л нитратов (более 4 ПДК). Отметим, что по данным обследования экологической службы предприятия в воде скважин обнаружено присутствие иона аммония (первые сотни мг/л), что подтверждает прохождение реакции (31), тогда как в болотных водах она направлена в ту и другую сторону в зависимости от обстановки (32):

$$NO_{3}^{-} + 4H_{2} = NH_{4}^{+} + 2OH^{-} + H_{2}O$$
(31)

$$NH_4^+ + 2,5O_2 = NO_3^- + 2H_2O$$
(32)

Поверхностный сток и окисление аммонийного азота в болотах приводят к превышению ПДК NO₃⁻ в районе хвостохранилища. Повышенное содержание нитратов в поверхностных водоемах ведет к их зарастанию, поскольку азот, как биогенный элемент, способствует росту водорослей и бактерий (процесс эвтрофикации).

По результатам опробования вод, целый ряд катионов двухвалентных металлов (Co, Ni, Zn, Pb, Cd) находится в них ниже ПДК или даже уровня определения. По результатам моделирования, они проявляют консервативное поведение, т.е. не образуют собственных твердых фаз при столь минимальных концентрациях. Стоит обратить внимание на относительно высокие концентрации Sr от растворов пульпы (13,4 мг/л) до болота (8,1 мг/л), незначительно превышающих ПДК для его стабильных изотопов в воде (8 мг/л). Оставаясь подвижным, Sr может служить индикатором просачивания техногенных вод вниз по склону до болота.

Уран – поливалентный элемент, но в рассматриваемых условиях в растворах устойчивы его комплексы, в которых он сохраняет валентность, равную шести. Результаты моделирования компонентного состава вод показали, что уран находится преимущественно в виде карбонатных комплексов. Присутствие нитрат-, сульфат- и хлорид-ионов не оказывает влияния на его подвижность в окружающей среде хвостохранилища. Это вполне естественное заключение, поскольку все воды характеризуются нейтральной-слабощелочной средой. Наши данные соответствуют выводам, сделанным для подобных грунтовых вод регионов мира [Choppin, 2006].

Шестивалентный уран – это, с одной стороны, подвижная его форма, т.е. он образует прочные комплексы в растворах, а собственные минеральные фазы U(VI) имеют высокую растворимость (например, скупит UO₃·2H₂O). С другой стороны, он хорошо сорбируется гидроксидами железа и марганца, минеральными/коллоидными частицами глин и карбонатов. Расчеты пересыщенности растворов по отношению к минеральным фазам позволяют предполагать состав основных инкорпорирующих уран наночастиц в грунтовых водах шламохранилища ЭХЗ.

Во-первых, опробованные воды, кроме вод ручья и реки, пересыщены по отношению к карбонату кальция CaCO₃, в ряде случаев зафиксированы карбонаты других металлов. В соответствующей гидрохимической литературе отмечается вообще характерная склонность кальция образовывать в поверхностных водах довольно устойчивые пересыщенные растворы, а с учетом резко неравновесных концентраций элементов в локальных зонах около карт шламонакопителя, где идет химическая нейтрализация, это вполне естественно. Присутствие таких катионов, как Mg, Mn, Sr, оказывает огромное влияние на растворимость твердых растворов на основе кальцита [Карбонаты: минералогия и геохимия, 1987]. Поэтому "истинный" состав минеральной фазы может быть установлен только при учете в базах данных твердых растворов Са_хMe_{1-x}CO₃.

Во-вторых, расчеты показывают постоянное пересыщение растворов по отношению к гидроксидам трехвалентного железа. Вполне возможно это обусловлено нахождением его в виде коллоидов. На основании этого допускаем, что миграция Fe(III) в грунтовые, болотные и речные воды идет в виде коллоидных частиц, иначе в растворах с высоким окислительным и кислотноосновным потенциалами (Eh-pH) невозможно удержать его десятки мг/л. Коллоидные системы характеризуются гетерогенностью, большим значением удельной поверхности дисперсной фазы и особыми сорбционными свойствами. С течением времени и/или при миграции в пористых структурах вмещающих пород минералы Fe(III) будут задерживаться, способствуя переходу токсичных элементов в твердую фазу за счет сорбции и/или соосаждения. В частности, вследствие высокой плотности заряда уран склонен к реакциям гидратации, а гидратированному иону уранила присуще свойство существовать в форме коллоидов или псевдоколлоидов. Согласно имеющимся данным, коллоидные и псевдоколлоидов или псевдоколлоидов. Гоасждаться/мигрировать на гидроксидах железа, глинистых частицах, органических взвесях [Гаськова, 2009; Искра, Бахуров, 1981; Bradbury, Baeyens, 2005].

На то, что Мп выщелачивается нитратными техногенными растворами из вмещающих пород, указывает его отсутствие в пульпе (< 1 мкг/л) и обычные содержания в фоновых грунтовых водах 0,15 мг/л. Предельно допустимые концентрации марганца низки, а на пути миграции зафиксированы следующие содержания, мг/л: 1-2 (скважины) – до 5-2,5 (верховодка и болото) – до 0,03 (реки). Присутствие его в грунтовых водах на уровне нескольких мг/л обусловлено влиянием снижения окислительно-восстановительного потенциала, в болотных водах, вероятно, наличием органических соединений. Известно, что Fe^{2+} , Mn^{2+} , $NH4^+$ – это типоморфные элементы подземных вод с низкими значениями Eh, т.е. миграции марганца, как и железа, способствует снижение редокс-потенциала. Однако для Mn этот процесс происходит уже при значительно меньшем сдвиге в отрицательную сторону. Причиной этому является положение того и другого металла в ряду стандартных потенциалов по водородной шкале:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \bar{e} \qquad E^0, B = -0,77 \qquad (33)$$

 $Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5 \bar{e}$ $E^0, B = -1,52$ (34) В поверхностных водах, при моделировании их фазового состава, в расчетах появляется

пиролюзит. Образование пиролюзита позволяет говорить об увеличении ёмкости геохимического барьера, так как сорбция радионуклидов на пиролюзите еще значительно выше, чем на гематите и носит линейных характер [Ткачев, 2008].

Таким образом, судя по модельному составу твердых фаз, сорбентами урана и тяжелых металлов могут быть кальцит, Fe(OH)_{3(тв)}/гетит, пиролюзит/родохрозит, каолинит или селикагели (в модели кварц). Но с другой стороны, присутствие органических соединений, несомненно, скорректирует индексы насыщения в меньшую сторону, таким образом приблизив систему

вода/порода к теоретическому равновесию. Если для тяжелых металлов в природных средах характерны соотношения металл/ГФК меньшие чем 1 ммоль/г, то при таких соотношениях металлы с гумусовыми кислотами образуют растворимые комплексы.

Физико-химическое моделирование поведения урана на территории хранилищ твердых радиоактивных отходов

Для моделирования потенциального выноса урана грунтовыми водами из хранилищ ТРО, было проведено термодинамическое моделирование их взаимодействия с РАО и вмещающими породами. На территории объекта, в суглинках (кварц, КПШ, глинистые минералы) размещаются на длительное хранение не предназначенные для дальнейшего использования материалы. Отходы в виде шлака, образующегося от термической ликвидации агрегатов газовых центрифуг, составляют 68,6 % от массы всех видов отходов. Рассмотрены некоторые принципиальные моменты миграции урана в слабощелочных грунтовых водах, характерных для этого участка, pH 7,9±0,1 (гидрокарбонатные Са-Мg-Na, где катионы указаны по убыванию).

Для построения теоретической модели концептуальными являются следующие моменты, которые должны быть подтверждены с помощью термодинамических расчетов:

a) поведение окисленной формы урана U(VI), поскольку восстановленная его форма U(IV) практически не вносит вклада в образование повышенных урановых концентраций в растворах на территориях складирования радиоактивных отходов; возможность восстановления U(VI) до U(IV).

б) роль устойчивых карбонатных комплексов U(VI), поскольку воды района являются слабощелочными и именно в них могут накапливаться высокие содержания гидрокарбонатионов. Известно, что присутствие во вмещающей породе Fe-содержащих минералов, таких как биотит, хлорит и магнетит, очень важно, поскольку они служат источником природного неорганического восстановителя, т.е. Fe(II), которое высвобождается при взаимодействии вода – порода. Особым случаем техногенных процессов, как в рассматриваемом случае, является взаимодействие урансодержащих вод с металлическими РАО;

в) возможность процессов сорбции урана (VI) на глинистых минералах, оксидах и карбонатах [Qafoku, Icenhower, 2008]. Поэтому необходимо определение минерального состава суглинков, что позволит оценить вклад процессов, протекающих на минеральных поверхностях, в сдерживании миграции урана в окружающую среду (вплоть до ее полного ограничения);

Таким образом, в рассматриваемой ситуации постоянно идут конкурирующие процессы образования комплексов урана в растворе и осаждения на поверхности минералов или в виде твердых фаз (в случае присутствия восстановителей). Построение физико-химических моделей может дать ответ на вопрос, какие же условия способствуют миграции или осаждению.

Сначала рассмотрим формы нахождения элементов в фоновых грунтовых водах (Таблица 69 скважина 40-1, U 3,8 мкг/л). Термодинамические пересчеты данных химических анализов показывают, что при pH 7,3 относительно невысокие (сравни скважину C-11) концентрации HCO_3^- (268 мг/л) и Ca (38,30 мг/л) подразумевают близкое равновесие с доломитом (из литра раствора выпадает 0,39 ммоль твердой фазы). Конечно, в природных условиях это может быть твердый раствор Ca-Mg карбоната со структурой кальцита, а не доломит. Эти растворы равновесны также с гетитом и гиббситом, каолинитом (возможен как вариант хлорит), купритом Cu₂O, характерным для зон окисления. Весь уран находится в растворе в виде карбонатных комплексов U(VI), преимущественно Ca₂UO₂(CO₃)₃ и UO₂(CO₃)₂²⁻.

			-	-	-	№ про	бы	-	-	-	
No		C 11	C 21	212 25	n Kan	40.1	10.2	40.2	40.4	TPA	TPA
	2 11/11	7.1	C-21	313-2D	р. кан	40-1	40-2	40-3	40-4	7.9	0-2
рн		/,1	7,5	/,0	/,8	8	7,8	7,9	8	7,8	8
Cl	мг/л	12	10	8	9	17	20	13	9	5	12
HCO ₃ -	мг/л	518	434	440	174	268	388	128	134	116	192
SO ₄ ²⁻	мг/л	7	12	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
УЭП	мкСм/см ²	584,5	490,7	501,2	233,6	369,7	473,3	147,1	176,4	131,1	229,5
Минер	г/л	0,484	0,368	0,344	0,202	0,272	0,354	0,11	0,118	0,088	0,156
Na	мг/л	7,04	6,56	5,28	3,92	8,79	10,16	2,93	6,35	0,49	7,94
Mg	мг/л	17,86	7,67	12,27	4,27	12,69	9,32	1,94	2,33	1,28	12,04
Al	мг/л	0,10	0,16	0,04	0,05	0,06	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04
Si	мг/л	3,78	3,51	2,45	2,77	1,50	1,90	0,39	0,44	0,28	0,38
Ca	мг/л	93,31	91,46	76,86	34,34	38,30	70,54	20,15	20,76	19,75	16,56
Ti	мкг/л	3,4	6,1	1,57	2,1	2,1	1,39	1,71	1,71	1,28	1,51
V	мкг/л	0,56	1,38	0,090	0,28	0,11	0,12	0,099	0,13	0,063	0,12
Cr	мкг/л	2,4	1,70	1,30	1,46	1,55	1,45	1,07	1,51	1,12	1,47
Mn	мкг/л	345	21	379	18,7	96	288	97	130	33	26
Fe	мкг/л	187	271	251	114	255	127	124	160	204	137
Со	мкг/л	1,34	0,19	0,41	0,10	0,26	0,46	0,18	0,20	0,11	0,049
Ni	мкг/л	10,0	7,7	3,7	1,05	5,0	2,7	3,9	2,1	1,60	1,13
Cu	мкг/л	28	11,2	1,89	4,0	4,6	2,5	1,73	1,79	4,5	2,1
Zn	мкг/л	29	24	11,3	9,9	37	25	9,2	11,6	11,2	8,1
Mo	мкг/л	2,9	1,80	0,60	0,72	1,73	1,32	1,65	0,57	0,72	0,33
Cd	мкг/л	0,16	0,12	0,024	0,036	0,048	0,036	0,024	0,036	0,036	0,024
Sn	мкг/л	0,24	0,17	0,16	0,11	0,24	0,14	0,12	0,19	0,13	0,26
Sb	мкг/л	0,24	0,26	0,068	0,12	0,17	0,14	0,10	0,14	0,10	0,12
Ba	мкг/л	119	95	12,5	45	45	86	20	70	30	23
Pb	мкг/л	3,3	2,6	1,69	1,59	2,3	2,0	1,70	1,75	1,71	1,60
U	мкг/л	7,3	1,99	2,2	1,06	3,8	1,89	0,27	0,38	0,34	0,23

Таблица 69. – Химический состав грунтовых и поверхностных вод участка

Здесь необходимо отметить, что имеющиеся анализы гидрокарбонат-ионов HCO_3^- позволяют рассчитать парциальное давление $CO_{2(ra3)}$ в системе по реакции с известным значением константы Генри. Оказалось, что парциальное давление углекислого газа в водах превышает обычное для открытых систем в контакте с атмосферой ($10^{-3,5}$) и равно ~ $10^{-2,0}$, что характерно для слабощелочных грунтовых вод и верховодки. Высокая роль карбонатных и гидрокарбонатных комплексов урана объясняется устойчивостью этих комплексов. Понятным становится использование Mg и Ca для восстановления урана до металла. На рисунке 88 можно видеть модель сорбции иона-уранила на поверхности гиббсита.



Рисунок 88. – Модель сорбции иона-уранила октаэдрами гиббсита [Hattori et al., 2009].

Комплексная характеристика геохимических зон

Как было показано выше, схема шламохранилища ЭХЗ и прилегающих территорий под его влиянием состоит из следующих звеньев: І накопленные шламы, взаимодействующие с поступающими технологическими растворами и метеорными водами \rightarrow II зона смешения разбавленных технологических растворов и грунтовых вод \rightarrow III зона миграции дренажных стоков \rightarrow IV заболоченная пойма Сыргила \rightarrow V русло реки Сыргил (Рисунок 89).



Рисунок 89. – Схема выделенных звеньев в техноприродной системе ЭХЗ

(I) Поступление шламов в карту прекратилось несколько лет назад после реконструкции системы обработки сбрасываемых растворов [Меркулов и др., 2019]. В настоящее время сбрасывается только осветлённая часть пульпы без взвесей, практически не содержащая урана (U ~ 10 мкг/л). Загрязнение вод ураном происходит при контакте вод со шламами, накопленными ранее. 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 осадка. Как показано в разделе 12, начальная концентрация урана в растворах, взаимодействующих с отходами не превышает 10 мкг/л, при содержании в твердой фазе до 0,01 %. Превышение нормативов в водах при контакте с отходами отмечаются по сульфат-иону (8 ПДК), вольфраму (5 ПДК). Гипотетическую экологическую опасность хранилища могут представлять при пересыхании верхнего слоя шламов и появлении сухих пляжей из-за ветровой эрозии. Для предотвращения развития этого сценария необходимо поддерживать влажность шламов более 20 % [Богуславский и др., 2023].

(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. Еһ растворов находится в интервале 90-120 мВ при рН ~ 8. Минерализация вод на этом участке составляет 15 г/л, концентрации ионов $NO_3^- >> SO_4^- >> HCO_3^-$; 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 $UO_2CO_3OH^0$, $CaUO_2(CO_3)_2$. Равновесные твердые фазы: кальцит, кварц, Fe(OH)₃, барит, родохрозит, каолинит. В этой зоне, согласно расчетам, появляется возможность выпадения из раствора нестехиометрических оксидов урана (IV, VI) – UO_{2+x}. Основными факторами, контролирующим миграцию на этом участке будет разбавление грунтовыми водами > осаждение твердых фаз на органике > ионный обмен на минералах вмещающих пород. При таких Eh, железо и марганец находятся в разных формах окисления, сера в виде сульфата, а азот - 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. В подстилающих грунтах U/U(Ra) >1 что говорит о преобладании накопления над выносом, однако абсолютные значения в грунтах не превышают 13,1 г/т. Грунты, отобранные на этом участке, содержат до 4,6 г/т урана, что говорит об отсутствии накопления урана в условиях положительных Еh, вызванного высоким содержанием нитрат-иона (до 9 г/л). Примечательно, что в более глубоких горизонтах отмечаются накопление урана на углистом веществе (до 7 г/т), однако по отношению изотопов U²³⁴ и U²³⁸ можно сказать что накапливается природный уран. 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 в условиях весеннего половодья, при более высоком разбавлении техногенных растворов [Boguslavsky 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,

согласно расчетам, не более чем на один километр. Еһ растворов находится в интервале 30-160 мВ, рН 6,9-7,9. Воды сульфатно-нитратные магниево-кальциевые, содержание ионов в растворах испытывают колебания, связанные с гидрологическими сезонами (минимальные концентрации в весеннее половодье, максимальные в зимнюю межень) и постепенно снижаются по мере удаления грунтовых вод от шламохранилища с 8-10 до 2-3 г/л. (NO₃⁻ >> SO₄⁻⁻ >> HCO₃⁻;Ca⁺⁺ >> Mg⁺⁺, Na⁺). Основными формами U в растворе являются также карбонатные комплексы UO₂CO₃OH⁰, CaUO₂(CO₃)₂ и псевдоколоиды. Связано это с прочностью подобных ассоциатов при pH > 6,5. Равновесными для этой зоны миграции являются твердые фазы: карбонаты, кварц, Fe(OH)₃, барит, хлорит, апатит. Осаждение карбонатов подтверждает in situ, появлением кальцита в осадке, полученном при прокачке скважин. Осаждение урана, в отсутствии восстановителей может быть биогенным связанным с биопленками, либо биогенным уранинитом. Содержание урана в грунтах находится в интервале 2,5-5 г/т (Cp 2,8), при этом концентрация U(Ra) в тех же пробах изменяется в интервале 2,0-2,7 (Cp 2,2). Это несоответствие свидетельствует об незначительном накоплении урана в отложениях.

В условиях, препятствующих активному развитию микроорганизмов, биогенное накопление урана фактически не фиксируется. Несмотря на загрязнение этой зоны нитратами (375-3300 мг/л), их концентрация здесь оптимальна для процессов денитрификации [Safonov et al., 2020]. Высокое обилие анаэробной микрофлоры в пробах воды свидетельствует о том, что происходит ее развитие за счет стимулирующего действия нитратов. Стимуляция развития микроорганизмов будет способствовать удалению нитратов, снижению окислительновосстановительного потенциала. Микроорганизмы в этой зоне являются фактором 10^{5} биогеохимической иммобилизации урана, ИХ численность здесь достигает (сульфатредукторы) 10⁷ (денитрификаторы) 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 C3-C4 при анализе генов 16S pPHK, способны использовать уран в качестве акцептора электронов в дыхательных циклах, непосредственно восстанавливая его в плохо растворимую форму биогенного уранинита [Payne et al., 2002; Newsome et al., 2014]. Основная техногенная нагрузка для этой зоны связана с высокими содержаниями солей и прежде всего нитратов. Урановые аномалии не формируются, что связано с относительно невысоким сорбционным потенциалом пород водоносного горизонта по вышеуказанной причине.

(IV) Заболоченная пойма Сыргила. Как следует из названия, в данную зону попадают отложения поймы Сыргила на участке разгрузки грунтовых вод, контактирующих со стоком шламохранилищ. Отложения поймы являются типичными низинными торфами с высоким

содержанием терригенной составляющей. Коэффициент озоления не опускается ниже 0,25, составляя в среднем 0,47. При разгрузке воды сильно меняют свою химический состав – pH составляет 7-7,5, Eh в поверхностном слое 120-160 мB, в подстилающих горизонтах снижается до отрицательных значений. Минерализация вод на этом участке изменяется в широких пределах от 6 до 12 г/л (NO₃⁻ >> HCO₃⁻ ~ SO₄⁻⁻; Ca⁺⁺ >> Mg⁺⁺ > Na⁺). Содержание урана в водах 6-15 мкг/л. В торфах поймы Сыргила, концентрации урана находятся на уровне 1-22 г/т (среднее 4,6, N 42).

Согласно модельным расчетам, болотная вода находятся в равновесии с гетитом, баритом, апатитом и хлоритом (несколько мкмоль из каждого литра раствора может выпадать в осадок). В составе болотных вод определяется до 200 мг/л фульвокислот, комплекс >FA-UO₂⁺ составляет до 50 % от других форм нахождения урана. Растворы пересыщены по отношению к твердому раствору кальцита (Ca, Mg, Mn)CO₃, но это общая тенденция для природных водоемов [Страховенко, Гаськова, 2018]. Пирит, который фиксируется в твердых фазах (микрочастицы в торфе) может появляется только при отрицательном Eh <-0,2 мВ в слабокислом растворе. Заболоченная пойма с высоким содержанием органического вещества является оптимальной зоной для развития биоты, поэтому здесь одновременно протекают процессы сорбции (35) на гуминовых кислотах (ГК) и восстановления (36) урана, а также его осаждение на биогенные минеральные фазы.

$$>$$
 HA - + UO₂²⁺ = $>$ HA-UO₂⁺ (35)

$$[-CH_2O] + UO_2^{2+} + 0,5O_2 = UO_{2(TB)} + CO_2 + 2H^+$$
(36)

Большое количество анаэробных бактерий циклов азота, серы и железа позволяет болотной системе самоочищаться от макрокомпонентов загрязняющих веществ (нитратов, сульфатов) с высокой эффективностью. Восстановленные формы железа и серы являются дополнительным фактором, стабилизирующим U в степени окисления (IV) и предотвращающим его миграцию. В этой зоне фиксируется комплексный биогеохимический барьер, в котором одновременно происходит микробное и биогенное на мортмассе восстановление иона уранила, восстановление нитрата до летучих форм азота. Происходят сорбция уранила на органике и глинистой составляющей и вероятны процессы соосаждения.

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. 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. Если отношение Ca/Na в воде Сыргила составляет 0,9-1,8, то в воде Кана – 5-6,5. Концентрации всех анионов и катионов ниже ПДК. 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.

(V) Фоновые участки позволяют охарактеризовать условия, которые сформируются на территории после вымывания нитрата и сульфата. Скважина расположена западнее шламохранилищ на том же водоразделе. Ећ растворов находится в интервале 150-180 мВ при рН изменяется от 7,3 до 7,7. Воды участка гидрокарбонатно-кальциевые, нейтральные, минерализация до 0,5 г/л. Содержание урана находится в интервале 0,5-1,5 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 акцессорных минералах.

Фоновое содержание урана в торфе – 2,0 г/т, в донных отложениях – 2,8 г/т. Иммобилизация 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, в этом горизонте в отличие от грунтов под шламохранилищем линия U-234 находится ниже порога обнаружения, поэтому можно утверждать, что это природная аномалия, не связанная с техногенным воздействием. В отсутствии восстановителей и сорбентов процессы десорбция преобладают над сорбцией отношение кодержание урана в грунтах находится в интервале 2,1-4,0 (ср 3,0) U/U(Ra) < 1. Согласно расчетам, равновесными с раствором твердыми фазами являются: FeOOH, CaCO₃, апатит. В фоновых условиях микробиологические процессы проявлены слабо в связи с убогим питанием. При искусственном стимулировании микробных сообществ возможно осаждения урана в виде биогенных отложений и сорбции в микробных биопленках. Основные параметры выделенных геохимических зон сведены в Таблице 70.

	Зона	Карты хвостохранилища	Зона смешения технологических растворов	Зона миграции с грунтовыми водами	Заболоченная пойма Сыргила	Фоновые участки
		-	и грунтовых вод		-	
Растворы рН 8 NO ₃ ⁻ 5 U* 0,		рН 8,0-9,0; NO ₃ ⁻ 50 г/л ⁻¹ ; U* 0,03-450	рН 6,8; Eh 120 мВ; NO ₃ - 7,3-9,0 г/л U* 5-150; Fe ₂ ⁺ /Mn ²⁺ /NH ₄ ⁺	рН 8,0; Eh 20-90 мВ; NO ₃ ⁻ 0,4-3,3 г/л ⁻¹ U* 0,4 до 3	рН 7,0; Eh 120-160 Мв; NO ₃ ⁻ 0-0,4 г/л ⁻¹ U 15; Фульвокислоты 200 мг/л 1 ⁻¹	рН 7,8; Eh 180 мВ; U 0,2
Твердые фазы, равновестные с растворами		Кальцит, гипс, эттрингит, окислы и гидроокислы железа, алюминиево-натриевые квасцы, бассонит, рапидкрикит, флюорит	FeOOH, FeS ₂ ; Ca(Mg,Mn)CO ₃ , BaSO ₄ ; SiO ₂ ; Хлорит; апатит	FeOOH, Ca(Mg,Mn)CO ₃ , BaSO ₄ ; Хлорит; апатит	Гумин.к-ты (торф), FeS ₂ ; FeOOH, BaSO ₄ ; Ca(Mg,Mn)CO ₃ , хлорит; апатит	FeOOH, CaCO ₃ , Апатит
Бактериальные группы		Не определены	Минимальная активность AO = СРБ = ДЕН	Увеличение с разбавлением АО >>> ДЕН > СРБ	Максимальное развитие АО > ДЕН ≥ СРБ> ЖРБ	Минимальная активность АО ~ ДЕН> СРБ> ЖРБ
Вероятный микробиологическ ий процесс			Anammox Только в половодье: Денитрификация, Сульфатредукция	Денитрификация, Anammox, сульфатредукция, Fe-редукция	Денитрификация, Anammox, сульфатредукция, Fe- редукция	Сульфатредукция, Fe- редукция
рана	Жидкая фаза	$\begin{array}{c} Ca_2UO_2(CO_3)_3\\ UO_2SO_4{}^0 \end{array}$	UO ₂ CO ₃ OH ⁰ ; CaUO ₂ (CO ₃) ₂ псевдоколоиды	UO ₂ CO ₃ OH ⁰ ; CaUO ₂ (CO ₃) ₂ псевдоколоиды	>FA-UO ₂ ⁺ ; UO ₂ CO ₃ OH ⁰ ; CaUO ₂ (CO ₃) ₂	UO ₂ CO ₃ OH Коллоидные и псевдоколлоидные частицы
ебд твердая мdo Ф		СаUO _{4(тв}); UO _{2+х} Na4UO ₂ (CO ₃) ₃ Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ··10 H ₂ O Аморфные фазы Биопленка- UO ₂ ²		UO _{2 s} Биогенный уранинит,	>HA-UO2 ⁺ (уран сорбированный на органике, биогенный уранинит	Сорбция на гуминовых соединениях, на глинистых частицах
Факторы контролирующие миграцию урана		Осаждение, (после завершения эксплуатации растворение осадка и разбавление поровых растворов)	Разбавление, осаждение> Сорбция на микробных биопленках	Биогенное и абиогенное востановление, осаждение с биогенными минеральными фазами, сорбция на биопленках	Сорбция и восстановление на гуминовых кислотах; Осаждение в виде биогенных минеральных фаз	Сорбция и десорбщия на глинистых частицах

Таблица 70. – Основные характеристики выделенных зон техноприродной системы на участке хвостохранилища ЭХЗ

* АО – аэробные бактерии, ДЕН – денитрификаторы-, СРБ – сульфатредукторы; ЖРБ – железо-редуцирующие бактерии [Safonov et al., 2020].

19 Термодинамическое моделирование поведения элементов в техно-природной системе хвостохранилище НЗХК - Пашенский лог

1. Фоновые грунтовые воды (V-0-1, V-0-33) являются близнейтральными pH 7-8 и имеют низкую минерализацию (удельная электропроводность менее < 1 мСм/см), при этом, как в стандатрных прирдных водах, преобладающий анион – гидрокарбонат (около 300 мг/л), а катион – кальций (43-69 мг/л). Воды образца V-0-33 несколько более обогащены всеми анионами Cl⁻ (27 мг/л), NO₃⁻ (10 мг/л) и SO₄²⁻ (40 мг/л) и должны рассматриваться в связи с положением этой скважины на карте-схеме (Таблица 71).

Минерал	г-моль/л	%	Г-МОЛЬ	%
Кварц	8,10E-05	3	7,15E-05	5,19
Пиролюзит	3,42E-06	0,18	7,28E-07	0,08
Гетит	3,57E-07	0,02	3,57E-07	0,04
Кальцит	0	0	1,03E-04	12,49
Доломит	8,51E-04	96,59	3,67E-04	81,65
Барит	0	0	4,98E-07	0,14
Хлорит	6,18E-07	0,21	6,18E-07	0,42
	pH 7,9 V-0-1		pH 7,7	V-0-33

Таблица 71. – Пересыщенность грунтовых вод по отношению к разным минералам

Пересчеты состава растворов показали, что фоновые воды весьма незначительно пересыщены по отношению к доломиту и кальциту. Доломит может максимально выпадать из раствора (V-0-1) при достижении полного равновесия всего 0,157 грамма из каждого литра. С гидроксидами Mn, Fe, кварцем, баритом и хлоритом грунтовые воды близки к равновесию. Естественно, что уран (< 1 мкг/л) и тяжелые металлы (Cu, Ni, Zn) полностью находятся в растворенном виде.

2. Опробование воды в шламохранилище показало, что растворы над карбонатными илами Секции 2 имеют несбалансированный химический состав – анионы резко преобладают над катионами: 106 мг-экв катионов и 250 мг-экв анионов. Дополнение суммы катионов протоном (H⁺), например, диссоциирующей HNO₃, приводит к тому, что растворы становятся не слабощелочными (8,07), а кислыми. Причина преобладания анионов в растворе состоит в преимущественном соосаждении в щелочных растворах катионов с осадком в виде карбонатов и оксидов. В зимнее время пруд сковывается льдом, при этом состав льда более пресный, а избыток солей скапливается во внутренней незамерзающей части водоёма, это приводит к дополнительной садке солей и выводу катионов из раствора. В то же время, соли хлоридов и нитратов (селитры) являются растворимыми за малым исключением, потому Cl⁻ и NO₃⁻ накапливаются в растворе вплоть до критических пересыщений (растворимость NaCl 359 г/л при нормальных условиях). Поскольку Na⁺ как сильное основание должен взаимодействовать с анионами сильных кислот, а Ca(NO₃)₂ – это желаемый результат технологического взаимодействия Ca(OH)₂ и HNO₃

$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O,$$
(37)

то состав растворов был принят следующим (алгоритм программы не допускает расчет без баланса масс и зарядов, Таблица 72).

Сбалансированный		Минерал	Bec,
состав	ммоль/л		г-моль/л
$Ca(NO_3)_2$	63	Кварц	1,06E-03
NaCl	88	Флюорит	3,75E-05
KF	0,2	Гетит	2,00E-05
KC1	0,6	Кальцит	2,33E-02
$MgSO_4$	1,9	Доломит	1,51E-03
$UO_2(NO_3)_2$	0,01	Барит BaSO ₄	1,92E-05
$BaSO_4$	0,02	CaMoO ₄	7,17E-08
$Al_2(SO_4)_3$	0,02	Хлорит	1,33E-05
$Fe_2(SO_4)_3$	0,01	CaUO ₄	9,75E-06
CuSO ₄	0,0003	CaZnAsO ₄ (OH)	1,21E-06
MnSO ₄	0,07	CaCuAsO ₄	3,00E-07
H ₄ SiO ₄	1,2	Родохрозит	3,25E-05
		ΒСЕГО	0,026

Таблица 72. – Состав раствора Секции 2, сбалансированный по катионно-анионному составу

рН грунтовых вод и растворов Секции 2 практически не отличается, тогда как солевая нагрузка - кардинально. В результате пересчета состава последних, оказалось, что при рН 8,1 главной фазой, которая может осаждаться из раствора, является кальцит (23,3 мг). В незначительных количествах могут присутствовать во взвеси кварц, флюорит, хлорит, барит, доломит и другие. Можно считать, что раствор находится с ними в равновесии. Уран присутствует в виде ураната кальция CaUO4 (как модель всевозможных уранатов кальция). При этом кальций играет ключевую роль в удалении микроэлементов из раствора: могут осаждаться Cu, Zn, As, Mn, ограниченные растворимостью аустенита, коникальцита, родохрозита. Но подо льдом раствор не только недосыщен кислородом, но и отличается повышенными содержаниями углекислого газа. Если увеличить парциальное давление СО₂ по сравнению с измеренным, то уран переходит в раствор, т.е. равновесие CaUO₄ \Leftrightarrow раствор является подвижным. То же самое происходит если щелочность увеличивается до рН 9,3-9,4. Уран находится в растворе в основном в виде комплекса $Ca_2UO_2(CO_3)_3$ и меньшая часть в виде $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ и $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ (последний комплекс особенно характерен для щелочных растворов). Представим себе воды того же состава, насыщенные атмосферным CO₂ (10^{-3,5} атм.) и контактирующие с избытком CaUO_{4(тв)}. Расчет показал, что урана в растворе может быть на порядок больше, но это все равно лишь 0,6 мг/л (Eh_{изм} 0,25 мВ). Отрицательно влияет момент сброса щелочных нитратных вод, которые могут растворять уран из песков и шламов хвостов гидратных кеков. Дело в том, что повышение рН приводит к резкому увеличению устойчивости карбонатных комплексов урана (преобладает UO₂(CO₃)₃⁴⁻). Такие воды могут растворять остаточные (подстилающие осадки предыдущих периодов) оксиды и

гидроксиды урана, его силикаты и сульфаты, как и теоретически предполагалось в ранее проведенной работе [Ковалев, Богуславский, 2005; Ковалев и др., 2005а,6]. Если учесть, что система не приходит мгновенно к равновесию, то становятся понятными всплески концентраций урана то в одной, то в другой точке опробования. Вынос этих обогащенных ураном растворов должен подвергаться очистке на сорбционных комплексах вмещающих пород (пески, суглинки и глины).

Следующий важный аспект состоит в том, что растворы Секции 2 недосыщены по отношению к гипсу и другим сложным сульфатам, определенным в карбонатных илах (за исключением самого нерастворимого – барита): бенториту, эттрингиту и т.д. Расчет равновесия системы, предположительно содержащей избыток гипса, показал, что щелочные воды в присутствии NaCl будут выщелачивать его вплоть до 1,5 г/л SO_{4(общ)} (растворимость гипса около 2 г/л). Это означает, что воды агрессивны по отношению к гипсовым осадкам. Они будут растворять их по мере поступления свежих технологических пульп в Секцию 2 (конечно, до исчерпания осадков). Это подтверждается проведенными экспериментами по выщелачиванию отходов (раздел 14), где первые порции дренажных вод имеют высокую минерализацию как раз за счёт растворения гипса.

4. Предыдущие данные [Ковалев, Богуславский, 2005; Ковалев и др., 2005а,6] показали очень низкую поглощающую способность грунтов: 7 мг/100 г (суглинки Краснодубровской свиты), дренируемые суглинки плотины – это 2 мг/100 г (указано 20 г/т). Для расчета сорбционной модели, величины емкости поглощения выбирались на основе экспериментальных и реферативных данных (15 мг и 5 мг U/100 г сухого вещества). Естественно, что модель не может учесть слабую водопроницаемость слоев (в этом случае растворы идут через породы с более высоким коэффициентом фильтрации), как и другие подобные гидродинамические особенности взаимодействий вода/порода. Ввиду того, что неясно, какие минералы составляют сорбционный комплекс вмещающих пород, была применена так называемая Generic data model. Суть этой универсальной модели данных состоит в том, что некая сорбционная емкость (основанная на результатах лабораторных экспериментов и легко трансформируемая при отладке модели) позволяет описать суммарные свойства всех пород рассматриваемого района. Такой подход дает возможность осуществить простой переход к компьютерной реализации любого процесса. Реакция адсорбции иона уранила записана следующим образом:

$$> SOH + UO_{2}^{2+} + H_{2}CO_{3} = SOHUO_{2}CO_{3} + 2H^{+} \qquad \log K = -0,8 \qquad (38)$$
$$> SOH + UO_{2}^{2+} + H_{2}O = >SOUO_{2}OH + 2H^{+} \qquad \log K = -4,5 \qquad (39)$$

где знак ">" обозначает поверхностную сорбционную позицию. Общее число позиций N_т (моль/литр) вычисляется следующим образом:

$$N_T = N_S A C_S \frac{1}{N_A} 10^{18} \tag{40}$$

где N_S (шт/нм²) - плотность адсорбционных позиций, A – специфическая площадь поверхности минерала (м²/г), C_S – концентрация его в водной суспензии (г/л), N_A – число Авогадро (6,02252·10²³ моль⁻¹), множитель 10¹⁸ используется для преобразования нм в м². Опять же, для строгих вычислений в геологических средах нет оснований в связи с неопределенностью первых трех параметров. В расчетах количество > SOH было взято 0,05 ммоль/г сухого вещества для суглинков и 0,01 ммоль/г соответственно для опесчаненных осадков.

Это значение принято на основании последних экспериментальных данных (Таблица 73). На Рисунке 90 показана зависимость рассчитанного коэффициента распределения (сорбции) от исходного количества урана в растворе.

$$K_d = \frac{S}{C} \quad M\pi/2 \tag{41}$$

где S (мг/кг или г/т) – концентрация компонента в твердой фазе, C (мг/л) – концентрация этого же компонента (сорбата) в растворе. Только при условии локального равновесия или устойчивого состояния (steady state) в системе этот коэффициент является величиной постоянной. Зависимость носит вполне предсказуемый характер: чем ниже исходная концентрация сорбата (урана), тем интенсивнее он захватывается твердыми фазами осадка. Этот коэффициент не говорит о механизмах сорбции, а является лишь качественным показателем. В частности, если он равен нулю, то сорбции ионов данным осадком не происходит. Очевидно, что опесчаненный суглинок и песок отличаются гораздо более низкими K_d, снижающимися приблизительно параллельно суглинку при повышении исходных содержаний урана в растворе (Таблица 73). На Рисунке 90 не учтены данные при исходных 1 мкг/л урана, поскольку результатам определения присуща меньшая степень точности. Для 1 г суглинков возможна емкость 150 г/т (0,63 µмоль/г), а для опесчаненных суглинков и песков – 40 г/т (0,17 µмоль/г) на основании обработки данных сорбции при концентрации урана 1 мг/л (навеска сорбента 1 г). Однако это относится к сорбции из растворов UO₂(NO₃)₂ без солевой нагрузки. В модели рассчитывалась сорбция из растворов, приблизительно соответствующих составу грунтовых вод (pH 7-8) и шламовых растворов Секции 2 (рН 8,1).

раствора 50 мл, т.е. отношение В/П 50/1) U_{исх},мг/л Концентрация в грунте, г/т Процент осаждения Опесчаненный суглинок Песок Суглинок Опесчаненный суглинок Песок

311

22

7.9

0,8

0,06

164

23

5,5

0,46

0,05

74,9

74,7

98.9

95,5

87,2

8,4

12,3

28.9

48,1

67,6

15,5

11,9

51,9

81,9

84

10

1

0,1

0,01

0,001

1469

142

18.8

2,1

0,15

Таблица 73. – Результаты экспериментов по сорбции уранил-иона (навеска сорбента 1 грамм,



Рисунок 90. – Коэффициент распределения (сорбции) на суглинках, опесчаненных суглинках и песках (Таблица 73). Штрих-пунктирной линией указаны линии тренда, причем для песка и опесчаненного суглинка она общая

4-а. Результаты расчетов сорбции $(UO_2)^{2^+}$ на суглинке и опесчаненных грунтах из грунтовых вод приведены в Таблице 74. Грунтовые воды содержат, в действительности, 0,4-0,9 мкг/л урана, но представим их вероятное заражение до 1 мг/л в результате каких-либо гидродинамических событий (подобно одной из точек эксперимента). В этом случае уран находится в виде комплексов UO₂(CO₃) $_2^{2^-}$ и Ca₂UO₂(CO₃)₃, причем в случае V-0-33, где кальция больше (69,39 мг/л) преобладает второй из них. После добавки сорбента (взаимодействие с вмещающими породами) оказалось, что уран действительно способен сорбироваться на грунтах, причем в разной степени: от 87 % из малосолевых вод V-0-1 на суглинке до 11 % из более богатых кальцием вод V-0-33 на опесчаненных породах. Считаем, что предложенные параметры описания сорбционных равновесий (так называемые "условные", т.е. пригодные для рассматриваемой ситуации) вполне подходят для построения ситуативной модели миграции урана в окружающей среде хвостохранилиц H3XK.

4-6. Результаты модельных расчетов сорбции урана (2,3 мг/л) из растворов Секции 2 (pH 8,1), как и предполагалось, свидетельствуют о том, что главенствующую роль в очистке растворов при достижении равновесия будет играть осаждение твердой фазы – CaUO_{4(тв}) (86 и 95 % соответственно, если в системе присутствуют суглинок или опесчаненные грунты). Это предполагалось потому, что CaUO_{4(тв}) может быть устойчив в системе шламохранилища, как показали расчеты в пункте **2**. Выше уже говорилось, но считаем нужным еще раз подчеркнуть, что равновесие "CaUO₄ ⇔ раствор" подвижное и каждая десятая единица pH вносит значительный вклад в переход урана в карбонатный раствор. При pH 8,1 концентрация урана в растворе остается соответственно 0,32 и 0,12 мг/л, а это очень близко к ПДК питьевых вод по российским нормам. Все же учитывая то, что ПДК – это *предельные нормы*, а в западных странах они и того ниже – 0,015 мг/л [Международные медико-санитарные правила, 2005], мы рассчитали роль сорбции урана на двух грунтах, оказалось, что она составляет 11 и 2 % на суглинке и песках.

Ориентируясь на эти цифры, можно видеть, что даже в условиях, равно подходящих для осаждения твердой фазы (2,3 мг/л U, pH 8.1), быстрый процесс сорбции предполагает преимущественное осаждение микрокомпонента именно в сорбционном комплексе. Конечные остаточные концентрации урана в растворе 0,063 мг/л в обоих случаях. Эти концентрации подлежат третьему этапу очистки – разбавлению условно чистыми водами.

Процесс сорбции зависит от исходных концентраций микрокомпонента в растворе (Таблица 74) и отношения вода/порода. Дополнительные расчеты показали, что в "первый момент", когда взаимодействующего раствора прошло через пористую среду еще мало (например, 100 г породы на 1 литр раствора), преобладают быстрые процессы сорбции. Может быть захвачено до 98 % урана из 2,3 мг. Но далее, по мере увеличения количества дренирующего раствора (П/В = 100 и 1000) и заполнения сорбционной емкости определенного объема вмещающих пород, сорбция снижается, концентрации урана выходят на свой прежний уровень. Наиболее ярко подобный эффект продемонстрирован ранее в экспериментах [Шемелина и др., 2013а] при определении иммобилизационных характеристик грунтов шламохранилищ АЭХК.

Зафиксировано удаление урана лишь при первом опробовании через 24 часа, а далее он опять накапливается в растворе вплоть до его исходных содержаний. Из расчетов опосредованно следует еще один факт: чем выше скорость течения загрязненного ураном раствора, тем быстрее уменьшается отношение порода/вода и тем менее его остается сорбированным на минеральном осадке. В природных же условиях, каждая следующая порция породы (можно рассмотреть взаимодействия как по горизонтали, так и по латерали) будет сорбировать остатки урана из первой волны, при этом осаждения твердых фаз урана наблюдаться не должно.

Таблица 74. – Результаты расчета сорбции урана на суглинке и опесчаненных породах (плотность сорбционных позиций грунта 0,05 ммоль/г и 0,01 ммоль/г соответственно) из грунтовых вод, зараженных ураном до 1 мг/л, и растворов секции 2, содержащих уран в количестве 2,3 м

Сорбент, г/л		%	%	
вода/порода	pН	U _{cop6.}	CaUO _{4(TB)}	Раствор
10 г, 1 мг/л 1/100 Суглинок	7,9	87	-	V-0-1
10 г, 1 мг/л 1/100 Опесчан. порода	7,7	56	-	
10 г, 1 мг/л 1/100 Суглинок	7,9	39	-	V-0-33
10 г, 1 мг/л 1/100 Опесчан. порода	7,7	11	-	
10 г, 1 мг/л 1/100 Суглинок	8,1	11	86	Раствор
10 г, 1 мг/л 1/100 Опесчан. порода	8,1	2	95	Секции 2

Согласно расчетам, после осаждения CaUO₄ и сорбции урана в виде поверхностного комплекса >SOUO₂OH и >SOHUO₂CO₃ в растворе останется всего 0,06 мг/л урана в виде комплекса Ca₂UO₂(CO₃)₃⁰.

Как показано в главе 3 в месте высачивания грунтовых вод за дамбой происходит их миграция с поверхностным стоком, при этом существенно меняются условия миграции, поэтому поверхностный сток в этой системе рассмотрен отдельно. По данным химических анализов поверхностных вод изученного района, следующие тяжелые металлы находятся на уровне ПДК или ниже, (при этом на уровне значений в фоновых водах: V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, W, Sn, Pb, Bi [Машкова и др., 2022]. Лишь в единственной пробе P-6 (на выходе из хвостохранилища) отмечены значения концентраций Мо и Cd приближающиеся к значениям ПДК (0,1 и 0,006 мг/л соответственно) и несколько выше фоновых (Таблица 75). Поэтому эти элементы не рассматривались при построении термодинамических моделей миграции элементов в поверхностных водах изученного объекта.

№ п/п	N⁰	Расположение	рН	СІ [.] (мг/л)	НСО ₃ - (мг/л)	SO4 ²⁻ (мг/л)	УЭП, мкСм/см ²	Сухой ост. г/л	Na (мг/л)	Мg (мг/л)	Si (мг/л)	Са (мг/л)	V (мг/л)	Сr (мг/л)
		На выходе из												
1	Р-б	хвостохранилища	6,5	2173	98	1018	8996	13,2	1418	152	< 10	1334	< 0,003	< 0,03
		створ № 3												
2	P-7	(«рудная дамба»)	6,9	1390	79	638	6174	8,8	877	75	< 10	886	< 0,003	< 0,03
3	P-5	Плотина 1 (ГП-1 старый)	7,48	1132	183	501	5223	7,1	710	65	< 10	747	< 0,003	< 0,03
4	P-8	под мостом трассы на Кемерово	7,96	241	244	326	1758	1,9	143	23	< 10	246	0,015	< 0,03
5	P-9	Плотина 2 (ГП-2 старый)	7,9	267	271	322	1828	2,0	148	24	< 10	259	0,013	< 0,03
6	D 12	Выход из Качимовского	7 57	164	104	201	074	0.06	00	16	< 10	05	0.01	< 0.02
0	F-13	Слияние Качимовки и	7,57	104	104	291	974	0,90	00	10	< 10	93	0,01	< 0,03
7	P-12	Пашенки	8	137	137	245	907	0,87	76	16	< 10	90	0,006	0,034
8	P-11	Выход из Гнилого	7,8	64	98	95	465	0,39	34	12	< 10	41	< 0,003	< 0,03
9	P-3	р. Барлак, д. Кубовая	8	16	403	14,8	489	0,40	9,1	15	2,7	75	0,0003	< 0,003
10	P-1	Устье р. Барлак	7,9	16	165	7,4	205	0,156	5,7	5,2	1,1	27	0,0015	0,0055
12	P-10	Выход из Фонового озера	8,3	20	171	1,6	203	0,148	7,6	10	< 1	19	< 0,0003	< 0,003
11	P-2	Устье р. М. Барлак	7,99	12	366	1,6	472	0,328	7,8	12	5,1	70	0,0006	0,0037

Таблица 75. – Химический состав вод в системе вторая секция НЗХК – Пашенка – Барлак

№ п/п	№	Расположение	Мn (мг/л)	Fe (мг/л)	Со (мг/л)	Ni (мг/л)	Си (мг/л)	Zn (мг/л)	Sr (мг/л)	Мо (мг/л)	Sn (мг/л)	Ва (мг/л)	Рb (мг/л)	U (мг/л)
		На выходе из												
12	P-6	хвостохранилища	38	0,62	0,004	< 0,3	< 0,3	< 0,1	6,5	0,10	< 0,001	0,11	< 0,003	0,75
13	P-7	створ № 3 («рудная дамба»)	24	0,011	0,001	< 0,3	< 0,3	< 0,1	4,5	0,03	0,001	0,078	0,008	0,12
14	P-5	Плотина 1 (ГП-1 старый)	< 0,02	0,084	0,002	< 0,3	< 0,3	< 0,1	3,9	0,01	0,002	0,078	0,008	0,17
15	P-8	под мостом трассы на Кемерово	< 0.02	0.19	0.001	< 0.3	< 0.3	< 0.1	2.2	0.07	< 0.001	0.13	< 0.003	0.087
16	P-9	Плотина 2 (ГП-2 старый)	< 0,02	0,062	< 0,001	< 0,3	< 0,3	< 0,1	2,4	0,08	0,001	0,16	0,003	0,11
17	P-13	Выход из Качимовского озера	< 0,02	<0,05	0,002	< 0,3	< 0,3	< 0,1	1,7	0,08	< 0,001	0,083	< 0,003	0,078
18	P-12	Слияние Качимовки и Пашенки	< 0,02	0,054	< 0,001	< 0,3	< 0,3	< 0,1	1,4	0,07	0,001	0,080	< 0,003	0,061
19	P-11	Выход из Гнилого	< 0,02	0,066	< 0,001	< 0,3	< 0,3	0,14	0,68	0,03	0,004	0,055	< 0,003	0,033
20	P-3	р. Барлак, д. Кубовая	0,002	0,079	0,0003	< 0,03	< 0,03	0,021	0,64	0,0006	0,0001	0,089	0,001	0,0015
21	P-1	Устье р. Барлак	0,0023	0,047	0,0002	< 0,03	< 0,03	< 0,01	0,21	0,0014	< 0,0001	0,035	< 0,0003	0,0007
22	P-10	Выход из Фонового озера	< 0,002	0,010	0,0004	< 0,03	< 0,03	< 0,01	0,27	0,0012	< 0,0001	0,027	< 0,0003	0,0027
23	P-2	Устье р. М. Барлак	0,0079	0,14	0,0003	< 0,03	< 0,03	< 0,01	0,55	0,0012	< 0,0001	0,057	< 0,0003	0,0004

Продолжение таблицы 75.

Примечание: Пробы 1, 2, 3, 10 разбавляли в 100 раз, остальные в 1000 раз, поэтому пределы обнаружения поставлены разные

То, что на пути стока вод от пункта Р-6, Р-7 до Р-5 происходит очистка растворов за счет смещения с природными водами, что позволяет судить о концентрации консервативных элементов, т.е. о тех, которые остаются только в растворе и не участвуют в образовании твердых фаз – это в первую очередь Na, Cl, и в меньшей степени сульфат-анион. Уран, конечно, не образует твердых фаз, но его поведение слишком зависит от HCO3, количество которого возрастает с увеличением рН. Поэтому, если брать в расчет только указанные ионы, то от точки Р-6 до Р-7 происходит разбавление в 1,5 раза и от Р-7 до Р-5 еще в 1,2 раза.

* Отметим, что в химических анализах растворов отсутствует алюминий. Он был введен в исходную расчетную модельную систему в количестве, которое должно быть в равновесии с малорастворимым Al(OH)₃ (гидраргиллитом), поэтому в результате на выходе присутствует хлорит, как представитель класса алюмосиликатов в осадках.Кальция в растворе Р-6 1334 мг/л, и он играет значительную роль в определении равновесного состава системы, также, как и в точке опробования Р-7. Как показали расчёты (Таблица 76), растворы Р-6 в частности пересыщены по доломиту (или кальциту с магнезитом) и из каждого литра раствора возможно выпадение до 40 мг минералов, а это указывает на тенденцию возможного обогащения осадков карбонатами.

Таблица 76. – Количество минералов, по отношению к которым пересыщены указанные растворы и которые могут выпадать в донные осадки водоемов в режиме замедленного

===== M	Індивидуалі	г-моль/л	г-моль/л	г-моль/л		
Проба	P-6		P-7		P-5	
Кварц	2,42E-04	13,33 %	2,42E-04	22,14 %	2,41E-04	5,60 %
Пиролюзит	5,44E-04	43,41 %	7,82E-05	10,37 %	0	0
Курнакит	3,84E-05	5,56 %	1,70E-04	40,87 %	0	0
Гетит	1,11E-05	0,91 %	1,96E-07	0,03 %	1,51E-06	0,05 %
Кальцит	0	0	0	0	1,73E-03	66,82 %
Доломит	1,99E-04	33,73 %	7,73E-05	21,75 %	3,69E-04	26,29 %
Барит	5,91E-07	0,13 %	3,44E-07	0,12 %	3,77E-07	0,03 %
CaMoO ₄	5,77E-07	0,11 %	0	0	0	0
Хлорит	5,56E-06	2,84 %	5,56E-06	4,72 %	5,56E-06	1,20 %
pН	6,6		6,9		7,47	

водообмена

Проба воды Р-6 (на выходе из хвостохранилища) будет очищаться от молибдена за счет его выпадения в осадок в виде CaMoO₄ (повеллит). В точках Р-6 и Р-7 были отмечены следы Mn(0,038 и 0,024 мг/л), который согласно расчетам, будет уходить в твердую фазу в виде оксидов пиролюзита MnO₂ и курнакита Mn₃O₄ вместе с гидроксидами железа (в модели представленных

гетитом FeOOH), что фактически и фиксируется в верховьях Качимовского ручья. Урана в растворе Р-6 0,75 мг/л (для сравнения – ПДК 0,1 мг/л, а промышленные концентрации урана для извлечения из озерных вод составляют 1 г/л). Уран в растворе Р-6 при рН 6,6 (изм. 6,5) находится в виде комплекса Ca₂UO₂(CO₃)₃.

Из раствора Р-7 (рассчитанный и измеренный рН соответствуют 6,9) выпадает меньше доломита, нет Mn₃O₄, но присутствуют следы кварца, барита, хлорита, гетита. Когда мы употребляем термин "следы", то это означает такую минимальную пересыщенность раствора по отношению к упоминаемым минералам, что можно в первом приближении считать его равновесным с этими фазами. Еще раз для наглядного примера отметим, что из литра раствора P-7 может выпадать только 0.02 мг FeOOH. Уран в растворе P-7 при pH 6,9 находится также в виде комплекса Ca₂UO₂(CO₃)₃. Что касается раствора P-5, то он все также остается хлоридносульфатно-гидрокарбонатным, натриево-кальциевым (на первое место поставлены преобладающие ионы) т.е. отчетливо техногенным. Термодинамическая оценка равновесности показала, что практически ничего не изменяется, только в составе твердых фаз появляется кальцит, поскольку растворы немного более щелочные (рН 7,48).

Система Качимовского озера, охарактеризованного наиболее всесторонне (вода, минеральный состав осадков, формы нахождения в нем урана). Химический состав вод (P-13, переливная труба из Качимовского озера) сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатный **кальциево**натриево-магниевый с pH 7,57. Он соответствует нормам, однако пока отличается от фона по содержанию основных техногенных ионов. Пересчет состава воды показал, что ничего принципиально не меняется ни в составе возможных твердых фаз, ни в форме переноса урана – это ведущий комплекс Ca₂UO₂(CO₃)₃, при общем содержании урана в растворе P-13 – 0,078 мг/л (т.е. немногим ниже ПДК). Подчеркнем, что на выходе из озера Качимовского в два раза меньше урана, чем в воде растворов выше по рельефу (например, 0,17 мг/л в пробе P-5). Значит, сорбция донными осадками должна играть значительную роль в процессе перераспределения урана. Ниже логарифмы коэффициентов распределения между твердой фазой и раствором будут рассчитаны следующим образом лог $K_{\rm p} = лог \frac{{\rm количество в твердой фазе, \frac{\mu}{n}}{{\rm количество в растворе, {}^{\rm KK}{n}} - {\rm моде.}^{\rm KK}{n}$

Результаты водных вытяжек из осадков озера Качимовского свидетельствуют, что действительно урана переходит в раствор немного, в частности из органоминеральных отложений всего 0,2-1,2 %. Немного выше процент для глин с высоким содержанием карбонатов (как органогенных, т.е. с ракушками, так и хемогенных) – это 3-12 %. Соответствующие концентрации урана в растворе *в среднем* 0,009 мг/л (органика) и 0,016 мг/л (глины). При этом в составе самих органоминеральных отложений определено урана до 287,8 г/т (К-28). Конкретно в упомянутом случае коэффициент распределения логК_р равен 1,63 (л/мг). Считаем, что создание

восстановительных условий при взаимодействии органических соединений с природными водами может приводить в результате к тому, что уран остается в твердой фазе осадков. Потребление кислорода идет по реакции:

$$CH_2O + O_{2(ra3)} = CO_{2(ra3)} + H_2O,$$
(42)

где CH₂O – это общепринятая концептуальная форма обозначения крайних радикалов органических соединений без расшифровки их конкретного состава. Восстановление урана идет по реакции (43), где UO_{2(тв)} – предельный случай его восстановления, а возможная сорбция на органике по реакции (44), где R-CH₂O – это целая многоатомная молекула с любым молекулярным весом.

$$Ca_2UO_2(CO_3)_3 + H_2 = UO_{2(TB)} + 3CO_3^{2-} + 2Ca^{2+} + 2H^+$$
(43)

$$R-CH_{2}O + Ca_{2}UO_{2}(CO_{3})_{3} = R-CHO-UO_{2}^{+} + 3CO_{3}^{2-} + 2Ca^{2+} + H^{+}$$
(44)

Проиллюстрировать (44) можно на примере расчета форм нахождения урана при разных Eh, мВ (Таблица 77). Как только Eh опускается до -0,028 вольт при pH 7,5, выпадает нестехиометрическая фаза β -UO_{2,25}, а в растворе остается урана вместо 0,078 мг/л только 0,0214 мг/л. Естественно, что смещение окислительно-восстановительных условий в сторону снижения будет способствовать дальнейшему очищению растворов от урана с выпадением других его фаз. Например, при снижении Eh до -0,266 вольт при pH 7,5, также образуется нестехиометрическая фаза β -UO_{2.25}, но в составе твердых фаз уже отмечен пирит FeS₂. В растворе остается урана вместо 0,078 мг/л только 6,75·10⁻⁷ мг/л.

Таблица 77. – Количество минералов, по отношению к которым пересыщены растворы Р-13 и которые могут выпадать в донные осадки водоемов при снижении окислительно-

		2		71	1	
Индивидуальные фазы, г-моль			г-моль/л	г-моль/л	г-моль/л	г-моль/л
Кварц	2,63E-04	62,98 %	2,63E-04	62,74 %	2,63E-04	32,06 %
Пирит	0	0	0	0	8,95E-07	0,22 %
Гетит	8,95E-07	0,32 %	8,85E-07	0,31 %	0	0
Кальцит	8,41E-05	33,59 %	8,44E-05	33,59 %	3,25E-04	66,18 %
Барит	4,80E-07	0,45 %	4,80E-07	0,45 %	0	0
Хлорит	1,20E-06	2,66 %	1,20E-06	2,65 %	1,20E-06	1,35 %
b-UO _{2.25}	0	0	2,41E-07	0,26 %	3,28E-07	0,18 %
pН	7,5		7,5		7,52	

восстановительных условий за счет взаимодействия с органикой.

-28

-266

489

Eh, мВ

Пирит – это геохимический маркер умеренно-восстановительных условий, он действительно был идентифицирован ренгенофлуоресцентным анализом в образце К-28 и К-3-3. Считаем, что такие высокие коэффициенты распределения между раствором и твердой фазой не могут быть обеспечены только сорбцией, а объясняются именно сменой Eh-параметров среды. Здесь следует еще один важный вывод: до тех пор, пока будут сохраняться (и пополняться в силу естественных процессов осадкообразования) органоминеральные донные отложения, уран будет оставаться в их составе, минимально мигрируя с дренажными водами.

Если рассмотреть другой тип отложений – глины с высоким содержанием карбонатов, то содержание урана в них гораздо ниже – от 13,3 до 47,8 г/т. При этом логарифмы коэффициентов распределения также значительно отличаются от таковых для органоминеральных отложений, варьируя от 0 до 0.53 л/мг. Достаточно наглядным представляется Рисунок 91, четко намечая тенденции и указывая на прямую зависимость коэффициента распределения и количества органики в донном осадке (прямые линии – экстраполяция, выполненная с помощью программы Excel-10).



Рисунок 91. – Логарифмы коэффициентов распределения урана между донными отложениями Качимовского озера и поверхностными водами в зависимости от содержания урана в твердой фазе и в сравнении с ураном в растворе. Черные точки – логарифм коэффициентов распределения, полые точки – концентрация урана в растворе (правая шкала)
В случае глинистых отложений с высоким содержанием карбонатов главную роль будет играть сорбция урана, если понимать под сорбцией комплекс процессов – ионный обмен, соосаждение в виде твердых растворов и адсорбцию. Модели подобных процессов будут рассмотрены ниже, поскольку их основные зависимости от внешних и внутренних параметров системы остаются общими.

По данным ступенчатого выщелачивания в органоминеральных отложениях уран только на 11-22 % связан с чистой органикой (образцы К-28, К-37 и К-34), а более чем наполовину с карбонатной фракцией (до 62 %) и на 25 % с оксидами Fe и Al (Таблица 78). Противоречия здесь нет, поскольку таким образом еще раз подтверждена важная роль восстановления урана (более чем сорбции), а также образование тройных органоминеральных комплексов, т.е. то, что захват (осаждение или сорбция) урана происходит не только на поверхности минералов (гетита, гумусовых кальцита) или поверхности природных кислот или недоокисленной низкомолекулярной органики, а именно на минеральных поверхностях, покрытых органикой. Этот вопрос постоянно обсуждается в зарубежной литературе, например, [Stockdale, Bryan, 2013] и находит теоретические и экспериментальные подтверждения. Более того, присутствие органических молекул в природных и техногенных водах способствует стабилизации и осаждению коллоидов, а возможность переноса радионуклидов из шламохранилищ в виде истинных (чисто урановые фазы) и природных коллоидов (уран на коллоидах силикагеля и других фаз) в настоящее время является доказанной [Runde, 2000].

Что касается глин, в которых до 10 % кальцита, то здесь, конечно, возрастает доля ионообменной фракции до 10,6 % и выше доля урана, связанного с карбонатами (до 62 %). Не нужно забывать, что в этих отложениях более чем на порядок (до 25 раз) урана меньше, чем в вышележащих органогенных осадках, а потому распределение его по фракциям предполагает большую ошибку. Тем не менее, нельзя не обратить внимания, что общим для отложений Качимовского озера является преобладание карбонатной фракции в обоих случаях, а именно более 60 % урана связано с ней.

Образе	Описание	РФ анализ	U,	лог К _р ,	Обменная,	Органи	Оксидная,
ц			г/т	л/мг	карбонатная	-ческая	силикатная
K-28	Органо- минеральные отложения, коэффициент озоления 0,393	Кальцит 80%, остальных фаз первые проценты–плагиоклаз, кварц, КПШ, пирит , цеолит, арагонит или сидерит.	288	1,63	3,4 56,7	11,8	24,8 3,1
K-2-4	Глина с высоким содержанием карбоната, коэффициент озоления 0,429	Кварц 30%, слюда мусковитового типа со смектитовой компонентой. 30-35%, плагиоклаз и КПШ 15- 20%, каолинит 5-15%, Mg-Fe хлорит 5-15%, кальцит 10%, следы амфибола, сидерита,	13,3	0	10,6 62,0	23,5	4,2 < 3

Таблица 78. – Сравнение ряда данных для образцов органоминеральных отложений и глин с высоким содержанием карбонатовдонных осадков Качимовского озера

В отложениях где доля кальцита более 10 % (К-2-4) и возможно еще его дополнительное осаждение, более вероятно образование твердых растворов состава $(Ca^{2+}UO_2^{2+}I_{-x})CO_{3(TB)}$. Эти твердые растворы не являются устойчивыми в связи с большой деформацией решетки кальцита, поскольку ионные радиусы кальция и уранил-иона значительно отличаются (1,0 и 1,7-1,8 Å соответственно). Ионообменный процесс в свою очередь может быть схематично записан в виде реакций (45, 46):

$$XH + Na^+ = XNa + H^+$$
(45)

$$2XNa + UO_2^{2+} = X_2UO_2 + 2Na^+$$
(46)

где X – это модельная ионообменная позиция глинистых минералов любого типа. Из реакции (46) становится очевидно, что в техногенных условиях, где значительную роль в составе растворов играет Na⁺(в частности в рассмотренном случае P-13 его содержание 88 мг/л при фоновых 6 -9 мг/л), ионный обмен затруднен.

Теперь вернемся к коэффициентам распределения между твердой фазой и раствором, экспериментально определенным при получении водной вытяжки из образцов. В случае К-2-4, лог $K_p \sim 0$ л/мг, а если быть точным, то в твердой фазе урана 13,6 г/т, а в растворе 16 мг/т. Более того, если рассмотреть изменение коэффициента распределения K_p вглубь по вертикальному разрезу (К-2-1 – К-2-3 – К-2-4), т.е. *от органоминеральных отложений к карбонатизированным слинам и преимущественно глинам*, то логарифм коэффициента распределения уменьшается, он равен 0,53-0,18-0 соответственно. Как этот факт, так и все вышесказанное по поводу природы изученных донных отложений свидетельствует о том, что уран будет устойчиво задерживаться верхним слоем органогенных донных осадков при взаимодействии с поверхностными водами, но

в случае подъема грунтовых вод и размыва нижних глинистых горизонтов он может вымываться. Однако еще раз повторимся, что в системе Качимовского озера на сегодняшний день глинистые отложения содержат незначительные количества урана – это первые десятки г/т. Для почвогрунтов нормируется только радиационная безопасность, а ограничения для химической токсичности нами не найдены.

Далее логично обратиться к рассмотрению проб P-12 (ниже слияния Пашенки и безымянного ручья, где происходит второе разбавление, pH 8) и P-11 (переливная труба из Гнилого озера после впадения Качимовского ручья, pH 7,8). Во-первых, эти воды можно отнести уже к сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридным кальциево-натриево-магниевым. Во-вторых, воды отвечают стандартам ПДК, при этом отличаются весьма заметным снижением содержаний основных ионов и минерализации от пробы P-12 до P-11 (например, сульфатов с 245 до 94,5 мг/л, натрия с 76 до 34 мг/л, а минерализации, соответственно, с 0.87 до 0.39 г/л). Как показали термодинамические расчеты равновесий в системе до и после озера Гнилого, при pH 8 и 7,8 из раствора могут осаждаться кварц, доломит с кальцитом или в случае P-11 просто кальцит, гетит, барит и хлорит (Таблица 79). В соответствие с расчетами из всех возможные формы нахождения урана в растворе преобладает Ca₂UO₂(CO₃)₃.

Таблица 79. – Равновесные твердые фазы, по отношению к которым пересыщены воды Р-12 и Р-11 при соответствующих рН

===== Индивидуальные фазы г-моль/л							
Проба	P-12		P-11				
Кварц	2,55E-04	9,82%	2,02E-04	15,88 %			
Гетит	9,66E-07	0,06 %	1,18E-06	0,14 %			
Кальцит	3,57E-04	22,90 %	0	0			
Доломит	5,61E-04	66,26 %	2,76E-04	66,57 %			
Барит	4,53E-07	0,07 %	1,49E-07	0,05 %			
Хлорит	2,51E-06	0,90 %	2,39E-05	17,38 %			
pН	7,99		7,86				

Результаты водных вытяжек из осадков озера Гнилого (Г-14-1, т.е. органоминеральные отложения с одной из высоких степеней озоления 0,851) свидетельствуют о том, что урана переходит в раствор немного, т.е. 0,5 % из имеющихся 60,3 г/т. Соответственно, коэффициент распределения логК_р равен 1,3 л/мг, что соответствует рассчитанному для подобных отложений озера Качимовского и, как будет показано ниже, осадков Фонового озера. Считаем, что усредненный коэффициент по всем озерам (в силу практического постоянства) может считаться показательным, т.е. служить индикатором обстановки изученного района Пашенского лога.

Донные осадки Гнилого озера не отличаются ярко выраженным горизонтом карбонатизированных отложений (см. разрез озера Качимовского), но минеральный состав образца Г-2-14 (глубокий глинистый горизонт) свидетельствует о том, что присутствует до 10 % кальцита при преобладающих слюдах мусковитового типа со смектитовой компонентой (30-35 %), кварце и плагиоклазах (суммарно до 50 %) и отмеченных следовых количествах гидраргиллита **х**-Al(OH)₃. Но выше этого слоя лежит органоминеральный слой, который представляет больший практический интерес.

Здесь нельзя не сказать, что из трех исследованных озер (Качимовское, Фоновое, Гнилое) именно последнее, наиболее удаленное от 2 секции и шламохранилища ТЭЦ, отличается наиболее высоким, а главное устойчивым коэффициентом озоления образцов верхнего слоя донных отложений (Рисунок 92).



Рисунок 92. – Коэффициенты озоления К – образцов донных отложений трех озер (данные 2014 г.), расположенных вниз по рельефу от второй секции. Коэффициент озоления определяется делением веса золы на вес анализируемой пробы

Этот факт свидетельствует о стабилизации обстановки и сохранении постоянного органоминерального состава донных отложений. Подробно проанализированы формы нахождения урана в образцах органоминеральных отложений озера Гнилого (7 шт.). Прежде всего, нужно сказать, что общее содержание урана в органоминеральных отложениях в среднем в 6,5 раз ниже, чем в таковых для Качимовского озера. Во-вторых, важной и характерной особенностью органоминеральных отложений Гнилого озера с высокой степенью озоления является высокая связь урана с (гидр)оксидами Fe, Al, Mn – это более 40 % и до 64 %, что вполне естественно. В осадках такого типа уран подвержен адсорбции на гидроксидах указанных элементов в степени окисления 3+. Адсорбция на гидроксидах может быть записана в виде реакций, приведенных ранее (38 и 39). Реакцию (38) нужно учитывать обязательно, поскольку уже доказано, что в гидрокарбонатных водах анион CO_3^{2-} может входить в структуру

поверхностного комплекса, усиливая захват урана [Geckeis et al., 2013]. Логически это можно объяснить тем, что если уран проявляет столь сильное сродство к карбонат-ионам в растворах электролитов, то оно должно проявляться и в процессе взаимодействия вода-порода (т.е. растворсорбент). Модель адсорбции уранил-иона на поверхности (гидроксидов) показана на Рисунке 93. При его рассмотрении становятся ясными те параметры, которые нужно контролировать, чтобы обеспечить устойчивость урана в донном осадке. Во-первых, не допускать неконтролируемого поступления большого объема свежих вод, поскольку если при соотношении сорбат/сорбент равном 1 г/л уран практически на 100 % связан с твердой фазой, то при соотношении 1 мг/л – он переходит обратно в раствор.



Рисунок 93. – Термодинамическая модель адсорбции урана гетитом при 25 °C в зависимости от pH и отношения сорбат/сорбент, отличающегося в 1000 раз. Исходная концентрация урана в системе около 1 мг/л (подобно образцу раствора в точке Р-6) ниже второй секции

Конечно, это крайние параметры, отличающиеся для наглядности в 1000 раз, а природнотехногенные ситуации будут находиться между ними. Далее, если при pH, измеренных в стоке озера, т.е. 7,8 (P-11) как раз 60 % урана сорбировано (гидр)оксидами, что в целом отвечает и данным ступенчатого выщелачивания, то повышение pH скажется катастрофическим образом. Уран будет переходить в раствор в виде карбонатных комплексов. Далее, поскольку проанализированные отложения органоминеральные, то остальная часть урана связана с органической (преимущественно) и карбонатной фракциями. Обменная и силикатная формы нахождения в твердой фазе донного осадка озера Гнилого играют малую роль (первые проценты).

Комплексная характеристика выделенных г/х зон

Принципиальная схема рассматриваемого участка состоит из следующих звеньев: I взаимодействие поступающих техногенных растворов, метеорных и грунтовых вод с накопленными шламами — II зона миграции с грунтовыми водами — IV русло Пашенки, которая на растоянии 5 км сливается с ручьём Качимовским. 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 III (Рисунок 94) [Богуславский и др., 2014а; Богуславский и др., 2016].



Рисунок 94. – Схема выделенных звеньев в техноприродной системе НЗХК

(I) Взаимодействие поступающих в шламохранилище вод с накопленными шламами. Как уже отмечалось НЗХК был перепрофилирован из предприятия по переработки рудного концентрата в комбинат по изготовлению ТВЭЛов из закиси-окиси урана, поступающей после обогащения. Поэтому в шламохранилище размещаются три типа отходов. Отходы первого поколения: рудные пески и хвосты гидратных кеков. Отходы второго поколения – карбонатно-сульфатные шламы. На ранних этапах работы комбината, по существующим нормативам допускалось использование рудных песков после выщелачивания урана в строительстве

производственных объектов. В частности, эти пески являются основанием дамб первой и второй секции хвостохранилища. Хвосты гидратных кеков локализованы и составляют основной объём шламов первой и второй секциях хвостохранилища. Современные отходы в виде перекрывающего слоя мощностью 1-3 метра перекрывают отходы первого поколения. Поступающие в хвостохранилище растворы имеют весьма непостоянный состав, поэтому имеет смысл в качестве отправного источника рассматривать непосредственно воды шламохранилища. По всей видимости, накопленные отложения первого и второго поколения имеют заметное влияние на его состав. Как показано в разделе 14 начальная концентрация урана в растворах взаимодействующих с отходами разных типов достигает 3 мг/л что сопоставимо с его содержанием в жидкой фазе шламохранилища. Основным фактором, контролирующим миграцию на этом участке будет растворение осадка. В первых порциях фильтрата концентрация сульфата достигает 4 г/л, кальция до 1 г/л концентрация урана достигает 2,6 мг/л. В существующих условиях в южной части хранилища происходит разгрузка грунтовых вод (см. 12), поэтому без проведения дополнительных мероприятий хранилище не пересохнет и после прекращения поступления сбросных вод. При этом происходит фильтрация загрязненных вод с грунтовым стоком. Поэтому основная экологическая нагрузка шламохранилища заключена в загрязнении грунтовых вод.

(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 Eh растворов находится в интервале 50-90 мВ при pH ~ 7,0. Минерализация вод на этом участке находится на уровне 10-12 г/л, состав воды очень схож с водами шламохранилища (NO₃⁻ >> SO₄⁻⁻ >>HCO₃⁻; Ca⁺⁺ >> Mg⁺⁺, Na⁺) по мере удаления от шламохранилища Eh растворов снижается до -50-50 мB при pH $\sim 6,5-$ 7,0. Минерализация вод падает 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 $(UO_2^{2^+})$, 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 алевритовой и алевролитовой фракций (U/U(Ra) < 1).

Ведущими факторами, контролирующими миграцию, будут разбавление грунтовыми водами. Сорбция урана на алюмосиликатных отложениях находится на довольно низком уровне,

так как подавляется высоким содержанием ионов в растворе и будет играть второстепенную роль. Биогенное накопление урана в грунтах фактически не фиксируется. В сформировавшихся условиях миграция грунтовых вод от шламохранилища до разгрузки вод в Пашенский ручей проходит за относительно короткое время, поэтому стимулирование микробиологической активности может оказаться неэффективной несмотря на существующие предпосылки для анаэробной обилие микрофлоры. использования этого метода 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, Parcubacteria, Sulfurimonas, Veillonellaceae, Verrucomicrobia, Xanthomonadaceae). При неглубоком расположении грунтовых вод как на территории НЗХК, (до 10 м) ввиду недостатка органического вещества и окислённой обстановки, природная денитрификация развивается слабо [Vodyanitskii, Mineev, 2015].

(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 в 10-19 раз, Mn в 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. Содержание урана в песках находится на уровне 0,04 %.

На этом участке наблюдается выщелачивание урана и других компонентов из отходов, условия для накопления урана на участке отсутствуют. Единственная возможность нейтрализовать этот процесс – 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 под русловым стоком, просачиваясь под существующим дренажем. Установить соотношение между

этими источниками не представляется возможным, более того очевидно, что это соотношение зависит от гидрологического сезона, водности года и других факторов и меняется в широких пределах. Условно можно принять, что в верховьях Пашенского лога имеется единый источник загрязнения, который относительно постоянно действует с начала поверхностного формирования хвостохранилища. Заметное воздействие на воды и донные отложения проявляется до озера Гнилое (~ 7.6 км от источника). Ручей Пашенка на этом участке перегорожен 2 земляными дамбами; первая образует Качимовский пруд, а вторая озеро «Гнилое». По мере движения поверхностных вод в водоток впадают природные и техногенные притоки, каждый из которых их разбавляет. Первое существенное разбавление отмечается на участке сброса вод со шламохранилища ТЭЦ (~ 1.5 км от источника), второе на участке впадения в р. Пашенка ручья Барлак (~ 5 км от источника). По мере миграции состав вод придлежается к фоновым (от $NO_3^- \sim Cl^- > SO_4 > HCO_3^-$ до $HCO_3^- > NO_3^- \sim Cl^- \sim SO_4 - и$ от $Na^+ \sim Ca^{++} >> Mg^{++}$ до $Ca^{++} > Mg^{++} > Na^{+}$). Минерализация снижается от 10 г/л (в капушах) до 1,2-0,4 г/л на выходе из системы. В соответствие с расчетными данными, уран в растворе находится в виде комплекса Ca₂UO₂(CO₃)₃, отмечается также и коллоидный перенос [Сафонов и др., 20226]. На органике происходит восстановление урана до UO_{2(тв)} (предельный случай, а также возможная сорбция на органике.

Основные факторы миграции – это разбавление поверхностного стока, а также сорбция на органическом веществе. На всем участке до выхода из Гнилого озера, за время работы предприятия сформировалась протяженная ~ 7000 геохимическая аномалия в русловых и пойменных отложениях Пашенского лога. Загрязнение в донных и пойменных отложениях фиксируется до глубины 2 метра, а на выходе из Качимовского озера загрязнение достигает глубины 4-х метров. Содержание урана в органоминеральных отложениях на участке примыкающем к дамбе, в отдельных точках достигает 0,1 %, в подстилающих алюмосиликатных отложениях до 0,05%. Средние содержания урана в органоминеральных отложениях Качимовского озера 72,8 г/т, Гнилого – 14,1 г/т, фракций (U/U(Ra) >> 1) Фонового – 2,94 г/т (U/U(Ra) < 1). В отложениях Гнилого озера уран преобладает в гидроксидной и органической фракциях, 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 циклов железа, азота и серы. Обнаружена высокая численность анаэробных микроорганизмов восстановительной ветви цикла азота и железа [Safonov et al., 2019]. 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.

(V) Фоновая скважина расположена к юго-востоку от шламохранилища на пологом склоне. Еh растворов находится в интервале -150-200 мВ при pH ~ 7,0. Воды гидрокарбонатнокальциевые, нейтральные, минерализация до 0,5 г/л. Содержание урана 1-2 мкг/л. Согласно модельным расчетам, для фоновой зоны основной формой урана в растворе являются гидроксокомплексы U^{4+} . Уран в грунтах находится в рассеянном виде и в виде примеси в акцессорных минералах.

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 FeOOH, CaCO₃. 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].

20 Мероприятия по выводу хранилищ из эксплуатации и дальнейшая эволюция сформировавшихся урановых аномалий

На сегодня наметилось понимание того, что без учета иммобилизационных свойств среды невозможно создать надежную систему захоронения, способную гарантировать изоляцию отходов, при этом наиболее надежными будут модели, реализованные природой. Для урановых отходов такими моделями являются гипергенные месторождения урана [Богуславский, Ковалев, 2009]. По данным Сибирского филиала «Берёзовгеология» (ФГУГП «Урангеологоразведка») на территории центральной Сибири выявлено 34 месторождения и свыше 150 рудопроявлений. Запасы в отдельных месторождених составляют от 1000 до 10000 и, в отдельных случаях, более тонн. Возраст оруденения может быть оценен по установлению векового равновесия между ураном и его дочерними элементами и исчисляется десятками и сотнями миллионов лет. Причем выход рудных тел на поверхность не приводит к угнетению находящейся поблизости флоры и фауны. Таким образом, сам факт продолжительного существования в приповерхностных условиях урановых месторождений, которые по сути являются природными аналогами могильников урана и дочерних элементов, доказывает возможность при соблюдении необходимых условий долгосрочной надежной консервации. Важным фактором будет являться формирование вокруг хранилищ условий, препятствующих формированию миграционноактивных форм [Богуславский, Ковалев, 2010, 2012].

Снятия экологически опасных последствий при захоронении РАО в почвенноэлювиальных покровах, относящихся к современной зоне гипергенеза, можно достичь только в том случае, если при любых сценариях развертывания в ближайшем и отдаленном будущем процессов трансформации вмещающего вещества и самого вещества отходов будет полностью исключаться вынос урана и других элементов в концентрациях, заметно превышающих существующий геохимический фон. Главным агентом переноса вещества в растворенном и взвешенном состояниях в приповерхностных условиях выступает вода. Миграционная активность элементов зависит от геохимических условий, формирующихся на путях миграции вещества. Наличием и отсутствием геохимических барьеров объясняется концентрирование и рассеяние многих малораспространенных химических элементов в геосферах Земли.

Создание захоронений с изолирующими экранами несомненно является первым необходимым условием, предваряющим согласование ксеногенного вещества отходов с геологическими образованиями зоны гипергенеза в ходе неизбежного развертывания процесса выветривания. Это согласование состоит в уменьшении взаимодействий между сложно организованными природными системами (в которых сходятся газы, вода, биота и продукты её жизнедеятельности, минеральное вещество), и внедряемыми в эти реакторы химически

чужеродными техногенными образованиями. Хотя внедрение ксеногенного вещества производится в наиболее пассивную в химическом отношении минеральную часть естественных реакторов, вполне очевидно, что на этом внедрении процесс сопряжения не замыкается. С самого размещения, в РАО начнутся процессы выравнивания энергопотенциалов и градиентов состава, которые будут направлены в сторону большей гомогенизации вещественных неоднородностей, к образованию максимально устойчивых в данных условиях соединений. Поскольку в составе образуемых масс изначально будет присутствовать мало газов и воды, а реакции между присутствующими твердыми фазами посредством механизмов диффузии будут черезвычайно замедлены, то подобные изменения (при длительном сохранении существующих климатических и геодинамических условий) в обозримом времени не достигнут заметного масштаба [Ковалев и др., 19966]. Между тем, длительное сохранение отходов в их первозданном экологически небезопасном виде не должно являться конечной целью захоронения. Целью захоронения должно служить приведение их к природным формам. Чем быстрее будет достигнута эта цель, тем лучше. Этого требует вполне реальная, хотя и отдаленная возможность опережения химического выветривания выветриванием физическим. Ускоренная эрозия может привести к раскрытию могильника, в результате чего может сформироваться поверхностная аномалия с повышенной концентрацией загрязняющих элементов [Богуславский, Ковалев, 2009, 2010].

Поскольку глинистые минералы являются наиболее устойчивыми соединениями зоны гипергенеза (в широком интервале существующих здесь Eh и pH), постольку именно экраны из глин вокруг TPO должны быть наиболее предпочтительными. Разумеется, пригодными для целей захоронения должны считаться не любые глины, а только те, которые обладают высокими ёкмостями катионного обмена щелочных и щелочноземельных породообразующих металлов на тяжелые металлы (и в их числе на уран). На первой стадии захоронения глиняные экраны должны исключать установление промывного режима в могильнике. Некоторое время после запечатывания могильника они будут исполнять роль гидравлического затвора. В дальнейшем они благодаря высокой сорбционной ёмкости окажутся первым из череды геохимических барьеров препятствующих распространению радионуклидов [Ревердатто и др., 2006, 2007].

Вторым необходимым условием безопасного захоронения РАО будет выстраивание многоуровневой системы геохимических барьеров, каждый из которых будет последовательно снижать в грунтовой воде концентрации растворенных радионуклидов и тяжелых металлов. В идеале, после прохождения через такую систему барьеров содержание загрязняющих элементов в грунтовых водах не должно превышать фоновые концентрации для района размещения могильника [Ковалев, Богуславский, 2005]. Среди наиболее эффективных для урана барьеров можно выделить сорбционные и восстановительные. В первом случае очистка производится в следствие процесса сорбции, при котором содержащиеся в растворе элементы встраиваются в

структуру хемосорбента. Во-вторых, за счет переведения урана из шести- в четырехвалентную форму, в которой он практически не способен к миграции в водных растворах. В отдельных случаях сорбционной ёмкости вмещающих отложений уже достаточно для эффективного и надежного осаждения загрязняющих веществ. Для установления надежности создаваемой защиты, предусматривающие в том числе и внезапные изменения условий хранения, требуется устанавливать буферные характеристики самих грунтов, в которых сооружается могильник. Не все грунты почвенно-элювиальных рыхлых покровов обогащены хемосорбентами – минеральными катионообменниками. Во многих случаях грунты вообще лишены их и тогда воды могут выносить растворенный груз в места разгрузки, загрязняя воды, донные осадки и почвы. В таких случаях необходимо создавать искусственные хемосорбционные барьеры, на которых совершается аккумуляция [Богуславский и др., 2015].

Конечно, вопросами сопряжения РАО с окружающей средой предпочтительнее заниматься на стадии проектирования, однако это не всегда возможно. Большинство из сформированных и, используемых в настоящее время, шламохранилищ имеет полувековую историю, к сожалению, при их создании вопросы экологической безопасности не входили в число приоритетных. Поэтому сейчас среди практических реализаций шламохранилищ есть как удачные примеры, в которых вмещающие среды успешно справляются с предотвращением распространения загрязнений, так и неудачные, когда системы защиты сами являются источником дополнительного загрязнения. Однако даже и в этом случае возведение мультибарьерной геохимической зашиты предпочтительнее извлечению PAO и перезахоронению в другом месте.

Понимание закономерностей миграции вещества позволяют разработать мероприятия для снижения/предотвращения миграции урана и других загрязнителей. Так как процессы, контролирующие миграцию, различаются то и перечень мероприятия для отдельных объектов будет уникальным. Сформировавшиеся геохимические барьеры в ряде случаев привели к формированию вторичных урановых аномалий, помимо РАО, непосредственно накопленных в шламохранилищах. Ниже для каждой из обследованных площадок приводится перечень мероприятий для того чтобы максимально приблизить изученные объекты по интенсивности воздействия на окружающую среду к природным аналогам.

Общим требованием для консервации хранилищ из эксплуатации будет их вывод из зоны активного водообмена. Техногенные и природные воды являются ведущим фактором миграции, при эксплуатации и после их консервации. Пока хранилица функционируют опасность ветрового переноса можно рассматривать только как аварийный сценарий, связанный с их пересыханием. Отсутствие мероприятий по консервации, как показывает опыт рудных хвостохранилищ, может быть причиной формирования биогеохимических аномалий. Однако для хвостохранилищ предприятий ЯТЦ этот сценарий остаётся все же гипотетическим так как, а) по сравнению с рудными хвостохранилищами рассматриваемые объекты обладают существенно меньшей площадью, б) поверхность пляжей будет находится на уровне ниже поверхности земли, в) государственный контроль в области обращения с РАО не позволяет предположить появления «бесхозных» пунктов хранения и захоронения РАО.

Собственно, прекращение поступления техногенных и природных растворов приведет: а) к изменению гидрогеологического режима участка, выражающегося пересыханием шламов и снижению уровня зеркала подземных вод; б) изменению гидрохимического режима участков связанного с постепенным вымыванием ионов, не вступающих в геохимическое взаимодействие (Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺); частичной биодиструкции соединений, входящих в биологические циклы (NO₃⁻, SO₄⁻⁻, PO₄⁻⁻). В зависимости от конструктивных особенностей хранилищ, геологического строения участка размещения отдельных объектов, их геоморфологического положения, подходы к консервации отдельных объектов будут различаться. В отдельных случаях достаточным конструктивным решением будет перекрытие их сверху водонепроницаемым экраном, для исключения просачивания метеорных вод. В других, необходимо предпринять дополнительные мероприятия для исключения возможности их подтопления грунтовыми водами.

Вывод из эксплуатации шламового хозяйства АЭХК

Реализация проекта вывода карты шламохранилища из зоны активного водообмена проведена для первой и второй карт АЭХК по проекту консервации выполненному ФГУП НГПИИ «ВНИПИЭТ» [Бобоедов и др., 2004а]. Этот проект разработан по ГОСТу 52037-2003 «Могильники приповерхностные для захоронения радиоактивных отходов. Общие требования». На основании этого документа для консервации сооружений сформирован покрывающий экран, обволакивающий шламохранилища различными слоями-элементами. РАО закрываются и выравниваются слоем из местного грунта, который заполняет пустоты между слоями. Поверхность выравниваемого слоя запроектирована с уклоном от 0,0003 до 0,13 в сторону понижения рельефа площадки. Толщина слоя колеблется от 0,5 метра до 1,5 метров. Устройство выравнивающего слоя предусматривает его уплотнение, коэффициент уплотнения – Купл.=1,3.

Для обеспечения гидроизоляции от поверхностных вод, а также противоэрозионной защиты выполнен глиняный «замок» толщиной 0,5 метра из глины Трошковского месторождения. На основании п. 6.13 СНиП 2.01.28-85 гидроизолирующий слой должен выходить за габариты шламохранилищ не менее, чем на 2 метра. Над поверхностью гидроизолирующего слоя запроектирован слой рекультивации толщиной 0,5 метра, необходимый для развития корневой системы трав, пример законсервированного участка показан на рисунке 94.

До принятия закона ФЗ № 190 "Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации" от 11.07.2011 с РАО 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*.



Рисунок 94. – Вид хранилища РАО с возведенным над ним многофункциональным защитным покрытием (использовано изображение с типовым покрытием, по материалам ГУП МосНПО «Радон»)

Консервация этого участка осложняется отсутствием в подножье шламохранилищ барьеров, отделяющих РАО от грунтовых вод, исходные физические барьеры состояли из бетона и битумного слоя и на текущий момент не выполняют изолирующей функции. Подстилающие карты супеси также не являются надежным барьером [Богуславский и др., 2012].

Перекрытие карт сверху водоупором, как как это было выполнено для первой и второй секций шламохранилища, является достаточным мероприятием, способным оградить РАО от контакта с метеорными водами [Богуславский и др., 2011].

Однако перекрывающий экран не сможет предотвратить распространения загрязнения в случае подтопления хранилища при подъёме грунтовых вод. Величина существующей зоны аэрации составляет 1-2,5 м (2012 г.). С учетом исчезновения купола поднятия в отдельных точках расстояние от РАО 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 6) для отвода потока грунтовых вод (Рисунок 95).



Рисунок 95. – Мероприятия для предотвращения подтопления шламохранилищ АЭХК

Разубоживание подстилающей гидрохимической аномалии фоновыми грунтовыми водами приведет к её постепенному исчезновению: сдвиг pH в сторону нейтрального, и общее снижение минерализации, эти закономерности можно фиксировать, сравнивая данные мониторинга 2011 и 2017 годов (Рисунок 96).

Состав вод участка постепенно приблизится к составу фоновых вод. Для детального гидрогеологического моделирования скорости этого процесса недостаточно имеющихся данных. Однако порядок скоростей можно определить, экстраполируя имеющиеся данные мониторинга. За пять лет после прекращения высокоминерализованных стоков составы вод заметно изменились и по минерализации, и по значениям Eh (Рисунок 96), поэтому приближение этих вод по составу к фоновым произойдет в течение первых десятков лет после консервации шламохранилищ. Ускорить процесс восстановления составов грунтовых вод можно в результате стимуляции деятельности микроорганизмов. Необходимые денитрификаторы И сульфатредукторы в водах участка находятся в 10²-10³ клеток/мл даже в сильно загрязненных водах, в водах с минерализацией 5-7 г/л их концентрация возрастает до 10⁵ клеток/мл для сульфатредукторов [Boguslavsky et al., 2023].



Рисунок 96. – Диаграмма Пурбэ. Темные точки – пробы воды, красная точка – проба жидкой фазы из шламохранилища (2011 г.) Зеленые точки – пробы воды (2017 г.) Стрелкой показано направление эволюции состава вод после консервации шламохранилищ.

С 2005 по 2016 год, по данным наблюдения за уровнями грунтовых вод, среднегодовой уровень на участке купола поднятия снизился на 2-2,5 метра. Таким образом, восстановление естественной поверхности грунтовых вод произойдет через 10-20 лет после осушения шламохранилищ.

В настоящее время дальнейшая судьба хранилищ РАО четко не определена, в связи с нюансами существующей нормативной базы. Принятая на данный момент стратегия направлена на извлечение и перезахоронение накопленных РАО, однако есть сомнения в реализуемости и целесообразности такого решения. Более правильным, по мнению авторов, является перевод шламохранилищ в категорию ОНАО и консервация на месте путем перекрытия оставшихся карт шламохранилищ глиняными замками, так как это выполнено для первой и второй карт и в соответствии с предложенными рекомендациями провести мероприятия для снижения уровня первого водоносного горизонта. Законодательное ограничение на такой перевод имеет административную природу и может быть ликвидировано путем корректировки городской черты Ангарска.

Вывод из эксплуатации шламового хозяйства ЭХЗ

Вывод из эксплуатации Шламохранилищ ЭХЗ будет заключаться в перекрытии отстойника сверху гидроизоляцией – создание «глиняного замка». Прекращение эксплуатации шламового хозяйства приведет к постепенному снижению концентрации загрязнителей в водоносном горизонте. По экспериментальным данным однократное замещение загрязненных грунтовых вод в водоносном горизонте на фоновые снизит содержание макроионов до 14 % от исходного, трехкратное до 1,5 % и пяти кратное 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 10^5 (сульфатредукторы) – 10^7 (денитрификоторы) клеток/мл даже в сильно загрязненных водах [Boguslavsky et al., 2023].

Урановая аномалия, сформировавшаяся в пойме Сыргильского ручья не представляет экологической угрозы, так как: a) содержит невысокие содержания урана; б) торфы недосыщены ураном (их сорбционная емкость не достигнута) и десорбция урана в сформировавшихся условиях не предвидится, после вымывания из пойменных отложения нитрат-иона, Eh растворов понизится, что еще более затруднит вынос урана.

Существующие на комбинате хранилища твердых РАО в ходе изучения не выявили существенных экологических угроз. Как показали результаты лабораторного и термодинамического моделирования, а также результаты многолетних мониторинговых исследований, миграция урана за пределы шламохранилищ не произойдёт даже в результате подтопления отходов грунтовыми водами, поэтому дополнительные природоохранные мероприятия не требуются.

Вывод из эксплуатации шламохранилища НЗХК

Консервация этого объекта осложняется размещением в тальвеге лога, ниже уровня местного водоносного горизонта. Даже если произвести полное откачивание осветленной части жидкости и осушить шламы, без гидроизоляции дна и бортов невозможно предотвратить поступление в шламохранилище грунтовых вод. Поступающие 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 грунтовых вод. Создание гидроизоляции в районе дамбы второй секции технически осуществимо, однако неизбежно

приведет к подтоплению и заболачиванию участка второй секции. В этих условиях возможны три варианта решения проблемы: создание дренажа ниже дамбы второй секции для сбора фильтратов с последующей очисткой; создание системы скважин для откачки грунтовых вод с целью локального понижения уровня грунтовых вод и третий путь – отвод незагрязненных грунтовых вод от участка хранения РАО [Богуславский, 2016].

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 шпунтовой завесы 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 на протяжении сотен и тысяч лет и 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 подстилающее ложе второй секции суглинки нижней пачки краснодубровской свиты. Подстилающие отложения имеют низкий коэффициент фильтрации, что исключит просачивание вод под шпунтовой завесой. На разных участках глубина проектируемого барьера изменяется от 13 метров (с восточной стороны) и 15-16 метров (на южной границе) до 20 метров (в западной части участка) (Рисунок 97). Стенка должна быть выполнена из материала с Кф < 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, стала 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. Эту задачу можно решить перекрытием карты сверху водоупорным слоем. В результате создания шпунтовой стенки вокруг хвостохранилища 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 [Богуславский и др., 2014в].

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, 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 шламохранилища 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.



Рисунок 97. – Расположение шпунтовой завесы для отвода незагрязненных грунтовых вод от первой и второй секций хвостохранилища НЗХК [Богуславский и др., 2014в]

Отдельной задачей является нейтрализация радиоактивной аномалии, сформировавшейся в пойме Пашенского лога. Сейчас этот участок оснащен физической защитой, дополнительные

мероприятия не проводятся. наличие доли водорастворимого урана в отложениях способствует частичному загрязнению поверхностного стока, однако сброс шламохранилища ТЭЦ разубоживает эту гидрохимическую аномалию ниже нормируемых уровней (см раздел 13) [Naymushina, Boguslavsky, 2020].

Как уже отмечалось содержание урана в отложениях Пашенского болота на участке, контактирующим с дамбой, достигает 0,1 % причём от 10 до 30 % этого урана находятся в водорастворимой и ионообменной фракциях. На наиболее загрязнённых участках представляется целесообразным проведение модификации торфа путем добавки металического железа и гуминовых препаратов. Как показали наши исследования оптимальным является совокупность этих двух добавок результатом их внесения является осаждение урановых фаз, а также сорбции на гидрооксидах железа. При этом подвижность урана снижается почти в 2 раза. Результаты ступенчатого выщелачивания фиксируют, снижение содержание урана в карбонатной фракции с одноврименным возрастанием в органической фракции [Shvartseva et al., 2022].

После осушения второй секции можно ожидать частичное осушение пойменных отложений, для ослабления неблагоприятного влияния желательно проведение мероприятий по перекрытию этой аномалии слоем краснодубровских суглинков ~ 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. Альтернативным вариантом является извлечение с последующим захоронением всего загрязненного грунта поймы Пашенского лога. Более рациональным путем представляется присоединение этого участка к шламохранилищу и перевод его в OHAO.

Геохимическая эволюция аномалий после консервации

В дальнейшей эволюции сформированных геохимических аномалий можно условно выделить два этапа. Первый ближнесрочный будет связан с постепенной нейтрализацией сформированных гидрохимических аномалий и постепенным выходом из отложений свободной воды. Отсутствие высоких концентрации 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 и визуально они практически не отличаются от шламов, извлекаемых из действующих шламохранилищ. Дальнейшее загрязнения 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 [Богуславский и др., 2023].

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

Изменением радионуклидного состава связано с постепенным накоплением дочерних продуктов родоначальных изотопов U-235, U-238. Учитывая период полураспада урана, опасность увеличения гамма фона над законсервированными участками носит гипотетический характер. Наличие изотопа U-234 может в обозримой перспективе привести к генерации радона, как показано в работе по исследованию законсервированных хранилищ даже при наличии в отложениях высоких концетраций радия в условии глинистых барьеров установленный в США предельно допустимый уровень 0,74 Бк/м²с был превышен в ~ 1,5раза превышен только в отдельных точках (при следнегеометрическом значении для этого участка 0,25 Бк/м²с), что исследователи связали с древесной растительностью [Fuhrmann et al., 2021].

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].

При разработке долгосрочных прогнозов авторы неизбежно сталкиваются с массой неопределенностей, поэтому они неизбежно несут вероятностный характер. Тем не менее можно в общих

чертах определить направление развития системы и оценить скорость возможных трансформаций. Миграция вещества может происходить вследствие подземной денудации, возникающей при растворении соединений грунтовыми водами с последующим их выносом в растворенной форме, и поверхностной эрозии при которой происходит вынос твердых частиц поверхностным стоком. В природе эти процессы, как правило, действуют однонаправлено, вызывая преобразование исходных грунтов. Но их скорости могут существенно различаться. В условиях современного климата время понижения земной поверхности на 1 м за счет выноса вещества с подземным стоком составит для Алтае-Саянского региона в среднем 160 тыс. лет. Поверхностная эрозия при тех же условиях существенно выше. Ежегодно суша теряет примерно 10-12 км³ горной массы, сносимой примерно 10 тыс. км³ воды. В настоящее время годовой расход взвешенных частиц в створах рек Оби и Енисея, оцениваемый в тоннах, приходящихся на 1 км² площади их водосборных бассейнов, составляет соответственно 6 и 4 т/км². В послеледниковые эпохи твердый сток возрастал многократно, однако на предстоящее тысячелетие такой кульминации не предвидится. Активность эрозионных процессов контролируется не только интенсивностью водного круговорота, но и направлением тектонических движений поверхности. По опыту изучения скорости новейших движений земной поверхности в Западной Сибири, можно отметить, что скорости находятся в пределах от -6 до 2 мм/год [Колмогоров, Колмогорова, 1990]. В горных областях северного полушария механический сток сейчас превосходит химический. Все эти области в альпийскую эпоху представляли главные ареалы питания осадочных бассейнов нерастворенным минеральным веществом [Ковалев, 2014].

Гидросеть плейстоценового времени характеризовалась резкими изменениями водности и режима стока, особенно в максимумы разрастания ледников и в сменявшие их максимумы таяния. В перигляциальных областях Восточной Сибири изменение величины осадков сейчас принято оценивать в 100-200 мм/год для эпох похолодания и всего в 300-400 мм/год для эпох потепления, то есть как 2-3-кратные. Согласно этому модули стока определяются в 1-2 л-сек/км² при похолоданиях и примерно в 5 л-сек/км² при потеплениях. Но в периоды быстрого таяния ледниковых покровов величина стока определяется не количеством среднегодовых осадков, а количеством запасенных в ледниках водных масс. В эти периоды объемы стока возрастают не в 2-3 раза, а в десятки и сотни раз. Так, на склонах береговых гор оз. Байкал насчитано до 14 террас на высотах от 3 до 600-700 м. Нижние семь террас (до высоты 80 м) аллювиальные, тогда как более высокие явно эрозионные (волноприбойные). Самые низкие террасы (до 20 м) принадлежат эпохе последнего оледенения, террасы от 20 до 80 м относят к эпохам недавних предшествующих оледенений, а эрозионные к еще более ранним плейстоценовым. Это доказывает существование стадий стремительных переполнений водой чаши озера на фоне идущих воздыманий ее бортов и проседаний дна. При этом движения были шарнирными. На берегу Малого моря и р. Иркут самые верхние террасы сейчас прослеживаются на высоте 400-450 м, а на севере озера - на

высоте 600-700 м. Поднятие бортов и опускание дна с того времени были неравномерными [Ковалев и др., 1996а].

Об условиях, в которых будет находиться могильник в долгосрочной перспективе, можно судить на основе реализовавшихся смен климата в течение голоцена. Исследователями выделены в интервале голоцена следующие периоды смены климата: предбореальное время (10,3-9,5 тыс. лет), соответствующее интенсивному таянию ледников, бореальное время (9,5-8,0 тыс. лет), атлантическое время (8-5,2 тыс. лет), суббореальное время (5,2-2,5 тыс. лет) и субатлантическое время (2,5 тыс. лет – наши дни) [Волков, Волкова, 1987]. С этими периодами связаны колебания уровня Мирового океана, таяние и образования морских льдов, отступления и наступления границ материковых льдов. Как установлено исследователями после вюрмского оледенения в результате быстрого потепления наступил теплый климат, названный климатическим оптимумом. Северный Ледовитый океан тогда освободился ото льда. Места современных центральноазиатских пустынь, обводненных реками того времени, обживались человеком. В период климатического оптимума в Исландии росли березовые леса. На месте современной тундры существовала темно- и светлохвойная тайга. Средняя температура на территории Восточной Сибири была на 4 °C выше современной. Однако уже 8 тыс. лет назад уровень моря в Нидерландах снизился на 20 м ниже современного из-за предшествующего похолодания. К настоящему времени он снова поднялся на 12 метров – океан до сих пор в основном наступает на континент [Концепции современного естествознания, 2001].

Ожидаемое потепление и увлажнение может на юге Сибири сопровождаться сокращением аридности климата. Поэтому имеет смысл посмотреть на то, как это изменение может сказаться на захораниваемых отходах и их окружении. Вероятно, возрастет количество атмосферных осадков, снизятся температурные контрасты между летними и зимними сезонами, увеличится подземный сток. К концу третьего тысячелетия можно ожидать максимального потепления и увлажнения и наивысшего для района химического преобразования существующего почвенно-элювиального покрова и подстилающих их пород. Постоянно будет нарастать количество фильтрующихся метеорных вод и подъем зеркала грунтовых вод. В условиях гумидного климата почва станет максимально обогащаться гумусом. В его основании почвенных профилей начнет преобладать вынос кислыми водами не только катионов, но и кремния. При промывном режиме будет постоянно сокращаться количество карбоната в лессовидных суглинках вследствие его растворения и выноса [Орлов, 1985]. Удаление этого цементирующего лессы минерала повлечет их уплотнение и проседание вышележащих напластований. Как указывают исследователи, в зонах умеренного увлажнения и водообмена, когда количество SiO₂ в растворе больше 5 мг/л, водами уносится с подземным стоком до 20 % объема выветриваемых пород, а 80 % остается на месте [Ковалев, 2014]. Таким образом на участках захоронения за тысячу лет глубина выветривания вряд ли превысит по мощности 1 м.

Современная кора выветривания на скальном грунте, сформировавшаяся в зоне умеренного климата, после вюрмского оледенения в течение 15-12 тыс. лет достигает мощности всего 1-2 м. Уже в четвертичное время кора выветривания мощностью 2 м образовалась за 5 тыс. лет на вулканических пеплах тропической Индонезии. Это означает, что скорость непрерывного выветривания пород в тропиках примерно в 6 раз быстрее, чем в гумидном умеренном поясе северного полушария. Для подземного стока это соотношение также находится в пределах одного порядка. Это и есть тот искомый диапазон условий, в которых следует предполагать вероятные вариации действия разрушающих климатических факторов в закладываемом могильнике в предстоящем тысячелетии. Впрочем, на юге Восточной Сибири наступления длительных субтропических обстановок ожидать в будущем тысячелетии все-таки затруднительно. Скорее всего, юг Восточной Сибири в ближайшее время ожидает теплый засушливый климат и только потом он может смениться умеренно теплым и влажным. Очередное оледенение должно наступить на рубеже IV-V тысячелетий (то есть через 2 тыс. лет). Оледенению будет предшествовать существенное потепление и максимальное увлажнение климата с уменьшением контрастных различий между климатическими поясами. Только вслед за этим начнется рост ледовых шапок и покрытие полярных акваторий многолетними льдами. В виду этого в ближайшие два тысячелетия можно ожидать в Центральной Азии доминирования умеренного и теплого гумидного климата. Следовательно, можно прогнозировать в этом интервале времени опережение подземной химической денудации в зоне выветривания денудации поверхностной, механической [Ковалев, 2014]. Такое развитие событий рано или поздно приведет к формированию на месте захоронения урансодержащего элювия, во всем подобного элювию, формирующемуся над выходами урановых месторождений, залегающих в алюмосиликатных породах. Процессы химического преобразования в первую очередь затронут кровлю и обкладку ТРО, а также сами отходы. На месте отходов будет постепенно формироваться урановая аномалия. Успеет ли этот процесс начаться до ледникового периода или будет проходить в следующее межледниковье, ответить не представляется возможным.

Преобразование залежи в результате поверхностной эрозии может привести к частичной потере урана, который будет постепенно переходить в поверхностный и подземный сток. Уран, выходящий в грунтовый сток, будет накапливаться на возникающих по пути миграции геохимических барьерах. Уран, мигрирующий с поверхностным стоком, будет перемещаться в сторону океана. Чтобы понять какие последствия это может вызвать, стоит рассмотреть геохимические аномалии возникающих при выветривании урановых месторождений, а также сравнить с масштабами миграции урана в фоновых условиях. Концентрация урана в поверхностных водотоках в районе месторождений колеблется от п до 0,0n мг/л. Падение концентрации в два – три раза может происходить на расстоянии первых сотен метров, а уменьшение концентрации на порядок отмечено на расстоянии первых км от рудных залежей

[Гараев и др., 1986]. Такая высокая контрастность связана с неравномерностью выхода рудных тел. Соответственно ручьи, дренирующие рудные тела, смешиваются с ручьями, выходящими на поверхность в безрудных участках, и концентрации урана снижаются до фоновых значений. В редких случаях гидрохимические аномалии могут быть более протяженными. Для примера можно привести содержания урана в водах на участке месторождений, поднятых на поверхность. Концентрация урана в поверхностных водотоках в районе приморского месторождения по сравнению с фоном возрастает в 3-4 раза по сравнению с фоном и прослеживается на расстоянии 35 километров до впадения этого водотока в красноярское водохранилище. Максимальная отмеченная концентрация 25 мкг/л [Долгушин и др., 1990]. В районе месторождений Скалистого и Солнечного основная масса водных проб содержит концентрации урана менее 1*мкг/л, что вполне сопоставимо с фоном района. Только в одной пробе из скважины концентрация достигает 97,5 мкг/л [Колбасин и др., 1977].

Локальное увеличение концентрации урана в воде на один – два порядка не являются исключительными аномалиями. Даже для участков гумидной зоны, отмечены содержания урана n*10 мкг/л. В бассейне стока Оби в пределах листа N-44 отмеченные концентрации урана колеблются в пределах n – 0,n мкг/л, однако в отдельных случаях встречаются как пониженные значения – 0,0n мкг/л, так и повышенные – n*10 мкг/л. Концентрации выше n*10 мкг/л отмечены в нескольких точках в бассейне реки Ордынка (17,4 мкг/л), в речке Каменка (в 15 км к северу от райцентра Сузун) (10,5 мкг/л), речка Улыберсь около Огневой заимки в 60 км на восток от Черепаново (27 мкг/л), приток Оби – река Кудриха в Алтайском крае (10,3 мкг/л), один из притоков Чарыша (11 мкг/л) [Долгушин и др., 1990]. Количество проб с такими аномально высокими значениями не превышает 1,5 % от всей выборки. Фоновые концентрации урана в бассейне Ангары несколько ниже. Концентрация урана в Ангаре относительно низкая, в створе Ангарска она сопоставима с Байкалом (0,45 мкг/л). Однако, несмотря на это, благодаря высокому расходу, современная Ангара ежегодно выносит от 27 (в створе Иркутска) до 65 (при слиянии с Енисеем) тонн только растворенного урана.

Концентрация урана в донных отложениях изменяется в меньших пределах, как показали наши исследования для фоновых участков гумидной зоны концентрации урана в донных отложениях находится в интервале 0,64-6,79 (среднее 1,84) г/т [Богуславский, Ковалев, 2003]. На участках месторождений максимальные концентрации могут быть на порядок выше. Так на Кемчугском месторождении максимальное содержание достигает 30 г/т. Большая часть проб находится в интервале от 1 до 15 г/т [Колбасин и др., 1977].

На территории средней Сибири в отдельных точках концентрация урана в донных отложениях может достигать 300 г/т (участок в бассейне Узун-Тытынгем) [Долгушин и др., 1990]. Подобные концентрации отмечены и в других регионах. Так на отвалах, сформированных

при разведке золотоурановых месторождений Эльконского горста (Южная Якутия) нами были отмечены концентрации урана в донных отложениях до 190 г/т, при максимальной концентрации в руде ~ 1 %. Уран, мигрирующий по устью ручья, перемещается с твердым стоком, а не в растворенной форме, о чем свидетельствует его равновесие с дочерними элементами в донных отложениях. В воде, дренирующей отвалы месторождений, 0,8-1,2 * 10⁻⁶ г/л, на расстоянии одного километра при впадении в водоток более крупного порядка концентрация падает в два – три раза до фоновых концентраций.

Исходя из изучения месторождений, подвергающихся выветриванию, можно сделать следующие выводы: 1) концентрации урана в литохимических аномалиях донных отложений на один – два порядка ниже концентрации в исходных рудах. Это происходит вследствие разубоживания выносимых частиц руд отложениями вмещающих пород, содержащими существенно более низкие концентрации, 2) концентрации урана в воде могут на один – два порядка превышать фон, однако на расстоянии первых километров это превышение сходит на нет, либо составляет не более 3-4 кратного превышения фона. Подобные аномалии не являются уникальными для гумидной зоны Сибири, и зачастую встречаются вне урановых рудопроявлений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные техноприродные системы имеют длительную историю, исчисляемую десятками лет, за это время их воздействие на вмещающие ландшафты вышло на квазистационарный уровень, который при стабильных объёмах сбросов может поддерживаться без особых изменений в течение продолжительного времени. Среди закономерностей миграции урана в этих системах есть такие, которые встречаются в природных обстановках, а есть связанные с техногенезом аналоги, которых в природе отсутствуют (Таблица 78). Эффекты, наблюдаемые в природных аналогах урановых аномалий, рассмотрены в главе 1, здесь кратко остановимся на техногенных закономерностях.

Отделение урана от дочерних и сопутствующих элементов приводит к тому, что на данных участках нужно с осторожностью относиться к геохимическим индикаторам, в частности широко используемое торий-урановое отношение, или отношения между изотопами, используемые для оценки векового равновесия. Экологическое следствие этого заключается в том, что отделенные от дочерних изотопов, эти отложения не являются гамма излучателями и не являются источниками радона. Эти эффекты в отложениях будут развиваться через тысячи лет по мере накопления дочерних элементов урана.

Таблица 80. – Закономерности миграции урана в техно-природных системах

Природные	Техногенные			
Миграция U в форме уранил-карбонатных	Технологическое отделение U от дочерних и			
комплексов: $UO_2(CO_3)_2^{2-} UO_2(CO_3)_3^{-4}$ и др.	сопутствующих элементов			
Сорбция урана на органике, алюмосиликатах	Высокие концентрации NO3 приводят к			
(глинах), оксидах и гирооксидах Fe, Mn, Al	увеличению редокс потенциала Eh до 100 -			
	300 мВ даже в болотных системах			
Осаждение урана в виде U(OH)4 в	Наличие в шламах растворимых U-фаз,			
восстановительных условиях	которые легко переходят в раствор при			
	контакте с природными водами			
Образование минеральных фаз в виде	Миграция элементов в условиях			
арсенатов, фосфатов в восстановительных	высокоминерализованых растворов (NO ₃ -,			
условиях	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻)			

Наличие в водах нитрат-иона приводит к опосредованному влиянию на уранил ион, путем смещения Eh в окислительную область, даже в условиях низинных болот богатых органникой. Относительно фоновых обстановок увеличение Eh может достигать 400 и более мВ. Схожие эффекты наблюдаются и в грунтовых водах. Это препятствует формированию востановительных геохимических барьеров.

Растворимость непосредственно шламов грунтовыми водами может достигать 60 вес.%, при этом доля легкоподвижного урана достигает 26 вес%. Контакт этих отложений с грунтовыми или метеорными водами приведет к активному выщелачиванию урана.

Миграция элементов в условиях высокоминерализованых растворов до десятков грамм на литр (NO₃⁻, SO₄²⁻) приводит к метаморфизации вмещающих грунтов, вплоть до замещения смектитов иллитами, что отражается на их барьерных характеристиках [Krupskaya V. et al, 2020]. Высокая минерализация влияет также на устойчивость коллоидов, что снижает возможность миграции урана в коллоидной форме [Ballini M. et al, 2020].

Эти закономерности позволяют вынести низкоуровневые урановые хранилища в особый тип техно-природных систем, имеющих собственную уникальную специфику, требующих особых подходов для предотвращения неконтролируемой миграции, а также построения прогностических моделей.

Подытоживая проделанную работу, можно сделать следующие выводы:

Для существующих хранилищ РАО изучено геологическое строение, химический и минеральный состав отходов, показаны пути миграции загрязняющих компонентов, выявлены сформированные геохимические барьеры и соответствующие геохимические аномалии элементов. Определены иммобилизационные характеристики пород, в которых размещаются хранилища РАО.

Проведено определение химического минералогического состава РАО, 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.

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 снято путем простой корректировки административной границы. В

соответствии с научно-техническим пособием по подготовке обосновывающих материалов для принятия решения об отнесении радиоактивных отходов к особым радиоактивным [Аракелян и др., 2022], 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: 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: неизмененные 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 ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. 627 с.
- Андерсон Е.Б., Рогозин Ю.М., Смирнова Е.А., Брызгалова Р.В., Андреева Н.Р., Малимонова С.И., Шабалев С.И. Сорбционно-барьерные свойства гранитоидов и андезитобазальтовых метавулканитов относительно америция(III) и плутония(IV): Труды Радиевого института им. В.Г. Хлопина. Спб., 2007. Т XII. С. 169-191.
- Андреев А.Г., Гавшин В.М., Найденов Б.М. Эманирование радона как причина несходящихся оценок возраста стратиформного уранового оруденения//Геохимия. – 1981. – № 10. – С. 1554-1560.
- Андроханов В.А., Богуславский А.Е., Соколов Д.А., Филонова Ю.О., Ужогова А.А. Почвенно-экологическая оценка рекультивации отвалов угольных месторождений // Химия в интересах устойчивого развития. – 2023. – Т. – № 31. – С. 1-12. <u>https://doi.org/10.15372/KhUR2023433</u>
- Аракелян А.А., Болдырев К.А., Бурякова А.А. Научно-техническое пособие по подготовке обосновывающих материалов для принятия решения об отнесении радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам. – Версия 3 – М.: ИБРАЭ РАН, 2022. – 200 с.
- Арбузов С.И., Ершов В.В. Поцелуев А.А., Рихванов Л.П. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. Кемерово, 1999. – 248 с.
- Арбузов С.И., Рихванов Л.П. Геохимия радиоактивных элементов: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2010. –300 с.
- Архипов С.А., Астахов В.И., Волков И.А. Палеогеография Западно-Сибирской равнины в максимум позднезырянского оледенения. – Новосибирск: Наука, 1981. – 109 с.
- АЭХК. Отчёт по экологической безопасности за 2015 год. 2022. 40 с. [Электронный pecypc]. URL: <u>http://www.aecc.ru/attachments/article/1403/%D0%9E%D0%AD%D0%91%</u>20%20%D0%90%D0%AD%D0%A5%D0%9A%20%D0%B7%D0%B0%202022.pdf.
- Бабушкин А.В. Результаты объектного мониторинга состояния недр в ОАО «НЗХК» за 2008-2009 гг. (гидрогеологические и гидрологические наблюдения) / Рук. Бабушкин А.В., исполн.: Буланов В.В. [и др.]. // Первичный отчет ОАО «НЗХК». – Новосибирск, 2010. – 155 с.
- Баженов В.А., Булдаков Л.А., Василенко И.Я. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества: Справ. изд. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.
- 12. Балукова В.Д., Егоров Н.Н., Каймин Е.П., Косарева И.М., Костин П.П., Курочкин В.М., Микерин Е.И., Носухин А.В., Пименов М.К., Рыбальченко А.И. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. – М.: Изд-во ИздАТ, 1994. – 256 с.
- 13. Баранов В.И., Титаева Н.А. Радиогеология. М.: Изд-во МГУ, 1973. 242 с.

- 14. Барышев В.Б., Колмогоров Ю.П., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. Рентгенофлюоресцентный элементный анализ с использованием синхротронного излучения // Журнал аналитической химии. 1986. Т. 41. С. 389-401.
- 15. Белов С.В., Морозов В.Н., Татаринов В.Н. Изучение строения и геодинамической эволюции Нижнеканского массива в связи с захоронением высокоактивных радиоактивных отходов // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2007. – № 3. – С. 248-266.
- 16. Биогеохимический мониторинг в районах хвостохранилищ горнодобывающих предприятий с учетом микробиологических факторов трансформации минеральных компонентов / Л. П. Рихванов, Н. А. Абросимова, Н. В. Барановская [и др.]; Национальный исследовательский Томский политехнический университет [и др.]. - Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2017. - 426, [10] с. : ил. - Библиогр.: с. 385-424. - ISBN 978-5-7692-1558-2.
- 17. Бобоедов С.М. Консервация шламоотстойников (сооружения 311/3,4) химического завода ФГУП «АЭХК» / Рук. Бобоедов С.М. // Общая пояснительная записка к отчету Инв. № 92996 пф. – Новосибирск: ФГУП НГПИИ «ВНИПИЭТ», 20046. – Т. 1. – 407 с.
- 18. Бобоедов С.М. Рабочий проект консервации шламоотстойников (сооружения 3113-4) химического завода ФГУП «АЭХК» / Рук. Бобоедов С.М., исполн.: Бобоедов С.М. [и др.]. // Отчет Инв. № 92996 пф. Новосибирск: ФГУП НГПИИ «ВНИПИЭТ», 2004а. 103 с.
- Богуславский А.Е. Вынос урана из ландшафтов юга Западной Сибири в течении голоцена: Тезисы докладов международной конференции «Экология Сибири, Дальнего Востока и Арктики». – 2003. – С. 163-164.
- 20. Богуславский А.Е. Динамика накопления урана в донных отложениях озерных котловин Кулундинской равнины // Сибирский экологический журнал. – 2004. – № 1. – С. 119-127.
- 21. Богуславский А.Е. Ковалев В.П. Использование природных моделей консервации радионуклидов для снижения угрозы загрязнения среды радиоактивными элементами. Проблемы снижения природных опасностей и рисков: Материалы Международной научно-практической конференции "ГЕОРИСК-2009". 2009. Т. П. С. 260-265.
- 22. Богуславский А.Е. Определение состава низкоуровневых отходов предприятий уранового производства. Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы IV Международной конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С. 574-576.
- 23. Богуславский А.Е. Формирование вторичных геохимических аномалий в зоне воздействия пунктов хранения РАО (на примере хвостохранилища ПАО НЗХК). Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы V Международной конференции. – 2016. – С. 129-132.
- 24. Богуславский А.Е., Гаськова О.Л. Проведение прогнозной оценки экологической безопасности системы хранения твердых радиоактивных отходов // Известия Алтайского

отделения Русского географического общества. – 2019. – № 3. – С.105-115. https://doi.org/10.24411/2410-1192-2019-15412

- 25. Богуславский А.Е., Гаськова О.Л., Сурнин А.И., Гаджиев И.М. Построение прогнозной модели влияния хвостохранилища РАО на окружающую среду при выводе из эксплуатации: Тезисы докладов VIII Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2015". –2015. С. 353-353.
- 26. Богуславский А.Е., Гаськова О.Л., Сурнин А.И., Носов С.Ю. Определение надежности естественных барьеров безопасности при консервации РАО // Известия Алтайского отделения Русского географического общества. 2014. № 35. Р. 35-39.
- 27. Богуславский А.Е., Гаськова О.Л., Шварцева О.С., Сафонов А.В. ИЗ Эксплуатации низкоуровневых хранилищ РАО, подходы, риски, прогнозные модели: Сборник тезисов Х Российской конференции с международным участием Радиохимия-2022. – Спб.: ИФХЭ РАН, 2022. – С. 191.
- 28. Богуславский А.Е., Гаськова О.Л., Шемелина О.В. Миграция урана в грунтовых водах района шламохранилищ Ангарского электролизного химического комбината // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 5(20). С. 515-529.
- 29. Богуславский А.Е., Гаськова О.Л., Шемелина О.Л. Геохимическая модель влияния шламохранилищ низкоактивных РАО на окружающую среду при выводе из эксплуатации // Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – № 3. – С. 279-283.
- Богуславский А.Е., Зольников И.Д., Лямина В.А., Сысо А.И. Геохимическая характеристика территории. В кн: Динамика экосистем Новосибирского Академгородка. – Новосибирск: Издво СО РАН, 2013. – С. 44-55.
- 31. Богуславский А.Е., Ковалев В.П. Использование геохимических барьеров для консервации радиоактивных отходов. Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: Материалы VI международной научной конференции. Семипалатинск, 2010. – Т. 1. – С. 111-114.
- 32. Богуславский А.Е., Ковалев В.П. Оценка безопасности хранилищ отходов уранового производства: Тринадцатая международная конференция "Физико-химические и петрофизические исследования в науках о земле". – 2012. – С. 43-46.
- 33. 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.
- 34. Болсуновский А.Я., Горяченкова Т.А., Черкезян В.О., Мясоедов Б.Ф. Горячие частицы в Красноярском крае // Радиохимия. 1998. Т. 40. № 3. С. 271-274.

- 35. Болсуновский А.Я., Черкезян В.О., Барсукова К.В., Мясоедов Б.Ф. Исследование высокоактивных проб почв и горячих частиц поймы реки Енисей // Радиохимия. – 2000. – Т. 42. – № 6. – С. 560-564.
- 36. Бондарева Л.Г., Болсуновский А.Я. Изучение взаимодействия техногенных радионуклидов с частицами пойменных почв методов химического фракционирования // Радиохимия. – 2002. – Т. 44. – № 6. – С. 542-544.
- 37. Бондарева Л.Г., Болсуновский А.Я., Сухоруков Ф.В. Оценка миграционной способности трансурановых радионуклидов (²⁴¹Am, изотопов Pu) и ¹⁵²Eu в донных отложениях р. Енисей методом химического фракционирования: модельные эксперименты // Радиохимия. – 2005. – Т. 47. – № 4. – С. 379-384.
- 38. Булатов В.И. Россия радиоактивная. Новосибирск: ЦЭРИС, 1996. 272 с.
- 39. Варлаков А.П., Германов А.В., Маряхин М.А., Варлакова Г.А. Технология дезактивации радиоактивно загрязнённого грунта // Аналитика. 2018. № 1/2018(38). С. 46-50. <u>https://doi.org/10.22184/2227-572X.2018.38.1.46.50</u>
- 40. Варлаков А.П., Германов А.В., Маряхин М.А., Варлакова Г.А., Калмыков С.Н., Петров В.Г., Власова И.Э., Романчук А.Ю. Дезактивация грунта, загрязненного ураном, с использованием метода гидросепарации с последующей реагентной обработкой фракций // Радиоактивные отходы. – 2019. – № 4(9). – С. 85-90. <u>https://doi.org/10.25283/2587-9707-2019-4-85-90</u>
- 41. Варлаков А.П., Жеребцов А.А., Петров В.Г., Капустин В.В., Варлакова Г.А., Власова И.Э., Харитонов И.Д., Калмыков С.Н. Оценка радиационных и температурных нагрузок на цементный компаунд, содержащий имитаторы радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. – 2020. – № 1(10). – С. 66-72. https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-1-66-72
- 42. Величкин В.И., Полуэктов П.П., Строганов А.А., Шарафутдинов Р.Б. Критерии долговременной безопасности хранилищ радиоактивных отходов и отработавшего ядерного топлива // Вести госатомнадзора России. 1999. № 4. С. 2-21.
- 43. Величкин В.И., Чуднявцева И.И. Ландшафтно-геохимические исследования при оценке радиоэкологического состояния окружающей среды в зоне влияния урандобывающего и перерабатывающего комплекса (на примере Стрельцовского Мо-U рудного поля) // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2009. – № 2. – С. 99-115.
- 44. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 238 с.
- 45. Винокуров С.Ф. Типизация гидрогенных месторождений урана // Геология рудных месторождений. 2022. Т. 64. № 1. С. 113-134. https://doi.org/10.31857/S0016777022010099

- 46. Владимиров А.Г., Кривенко А.П. Инженерно-геологические работы по исследованию грунтов с целью определения места захоронения ртутьсодержащих отходов. – Новосибирск: Институт геологии ООО «Сибирский геологический центр», 2006. –154 с.
- 47. Волков И.А., Волкова В.С. Циклиты субаэральной толщи и континентальное плейстоценовое осадконакопление в Западной Сибири. В кн: Цикличность новейших субаэральных отложений. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 49-61.
- 48. Гаврилов П.М., Меркулов И.А., Мацеля В. И., Друзь Д.В., Опыт и проблемы переработки ЖРО сложного химического состава ФГУП «ГХК» // Радиоактивные отходы. – 2019. – № 1(6). – С. 62-68.
- 49. Гавшин В.М., Сухоруков Ф.В., Маликова И.Н. Распределение радионуклидов на территории Алтайского края. Ядерные испытания, окружающая среда, и здоровье населения Алтайского края. Материалы научных исследований. – Барнаул: 1993. – Т. 1. – Кн. 1. – С 34-72.
- 50. Галицкая И.В. Путилина В.С., Юганова Т.И. Роль микроорганизмов в поведении урана в системе вода-порода // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2016. № 4. С. 320-334.
- 51. Гараев Н.С. О результатах прогнозно-поисковых работ на Солгонской площади по геологическому заданию 15-28 за 1983-1986 гг. / Рук. Гараев Н.С., исполн.: Саратовкин А.М. [и др.]. // Отчет НИР: Инв.№ 1837 с. Новосибирск: Всесоюзное геологоразведочное объединение. Березовское производственное геологическое объединение, 1986. 173 с.
- 52. Гаськова О.Л. Геохимические особенности и физико-химические параметры гипергенных процессов в зонах техногенеза. Докт. дисс. геол.-минер. наук. –Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2005. – 267 с.
- 53. Гаськова О.Л. Полуэмпирическая модель описания сорбционных равновесий на поверхности глинистых минералов // Геохимия. 2009. № 6. С. 647-659.
- 54. 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
- 55. Геология и радиогеохимия Средней Сибири. Новосибирск: Наука, 1985. –194 с.
- 56. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2016 году. Иркутск: ООО «Мегапринт», 2017. 274 с.
- 57. Грачев М.А. Проведение экологического аудита ФГУП «Ангарский электролизный химический комбинат» / Рук. Грачев М.А., исполн.: Сутурнин А.Н. [и др.]. // Отчет НИР Иркутск: ЛИН СО РАН, 2007. 229 С.

- 58. Гребенщикова В.И., Китаев Н.А., Лустенберг и др. Распределение радиоактивных элементов в окружающей среде Прибайкалья. Сообщение І. Уран // Сибирский экологический журнал. – 2009. – № 1. – С. 17-28.
- 59. Грицай С.В. Результаты исследований и научное обоснование создания барьеров безопасности при выводе из эксплуатации хранилищ РАО и ПУГР / Рук. Грицай С.В., исполн.: Доильницына В.В. и др.]. // Отчет НИР Инв № ТЛ-5350/90. Северск: ОАО СХК, 2011.– 198с.
- 60. Грицко П.П. Распределение тория, урана и 137Сs в почвах городов Иркутск и Ангарск (Прибайкалье). Дисс. к.г-м.н. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2018. 160 С.
- 61. Гусев И.В., Романчук А.Ю., Власова И.Э., Захарова Е.В., Волкова А.Г., Калмыков С.Н. Поведение U(VI) в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 4. С. 376-379.
- 62. Данилов В.В., Носков М.Д. Истомин А.Д. Многоуровневая цифровая модель осадочной толщи района расположения Сибирского химического комбината // Вестник ТГУ. 2009 № 4. С. 256-261.
- 63. Дегерменджи А.Г., Косолапова Л.Г., Болсуновский А.Я. Моделирование биологических и гидрофизических механизмов переноса и распределения радионуклидов в речной системе (на примере р. Енисей). Интеграционные программы фундаментальных исследований. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998. С. 121-134.
- 64. Долгушин П.С. Сравнительная оценка перспектив ураноносности различных районов юга западной и средней Сибири по данным гидролитохимического опробования стока малых рек и радиогеохимии геологических формаций / Рук. Долгушин П.С. исполн.: Пахомов В.Г. [и др.]. // Отчет Центральной экспедиции № 56 о результатах прогнозно-геологических работ № ГР 213 Инв.№ 2100. – Новосибирск: Концерн «Геологоразведка» Березовское производственное геологическое объединение, 1990. – 251 с.
- 65. Дробышевский Н.И., Моисеенко Е.В., Бутов Р.А., Ю.Н. Токарев Трехмерное численное моделирование теплового состояния пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве горных пород // Радиоактивные отходы. 2017. № 1. С. 66-75.
- 66. Евдокимова М.Ю., Осипов Ю.Б. Оценка состояния экологического мониторинга геологической среды на предприятии атомной отрасли (на примере УЭХК). Сергеевские чтения. Фундаментальные проблемы и прикладные задачи: Юбилейная конференция, посвященная 25-летию образования ИГЭ РАН. Отв. ред. Осипов В.И. – М.: РУДН, 2016. – Вып. 18. – С.283-288.
- 67. Евсеева Л. С., Перельман А.И. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М.: Атомиздат, 1962. 239 с.
- 68. Евсеева Л.С., Перельман А.И., Иванов К.Е. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М.: Атомиздат, 1975. – 280 с.
- 69. Ершов Э.Д., Пармузин С.Ю., Лисицина О.М. Проблемы захоронения радиоактивных отходов в криолитозоне // Геоэкология. – 1995. – № 5. – С. 20-36.
- 70. Зольников И.Д., Богуславский А.Е., Лямина В.А. Геолого-геоморфологическая основа ландшафтов Академгородка. В кн: Динамика экосистем Новосибирского Академгородка. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. – С. 33-44.
- 71. Зыкина В.С., Вотков И.А., Семенов В.В. Реконструкция климата неоплейстоцена Западной Сибири по данным изучения опорного разреза Белово: Проблемы реконструкции климата и природной среды голоцена и плейстоцена Сибири. – Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2000. – Вып. 2. – С. 229-250.
- 72. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник в 6 кн. Под ред. Буренкова Э.К. М.: Недра, 1994, кн. 1: s-элементы. 304 с.: ил.
- 73. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: Под ред. Буренкова Э.К. М.: Экология, 1997. – Кн. 6: Редкие f-элементы. – 607 с.: ил.
- 74. Ильина О.А., Лундин Д.С. Проскурин Д.В., Ведерникова М.В., Бирюков Д.В. Материалы и технологии для радикального улучшения гидроизолирующих характеристик хранилищ РАО // Радиоактивные отходы. 2021. № 1(14). С. 51-62. <u>https://doi.org/10.25283/2587-9707-2021-1-51-62</u>
- 75. Информационный бюллетень об экологической и радиоэкологической ситуации в приграничных районах трансграничных рек Республики Казахстан за 2011 год. – Астана, 2012. – 173 с.
- 76. Искра А.А., Бахуров В.Г. Естественные радионуклиды в биосфере. М.: Энергоиздат, 1981.
 124 с.
- 77. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. .: Мир, 1989. 439 с.
- 78. Калмыков С.Н. Роль коллоидных частиц в миграции актинидов с подземными водами. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. д.х.н. М.: МГУ, 2008. 49 с.
- 79. Карбонаты: минералогия и геохимия. Под ред. Р.Д. Ридера. М.: Мир, 1987. –494 с.
- 80. Карлин Ю.В. Применение модульных установок для очистки ЖРО // Безопасность окружающей среды. 2009. № 2. С. 89-92.
- 81. Карлин Ю.В., Чуйков В.Ю., Адамович Д.В., Сластенников Ю.Т., Ильин В.А., Суменко А.В., Флит В.Ю., Дмитриев С.А., Соболев И.А. Переработка ЖРО с помощью мобильных модульных установок // Атомная энергия. – 2001. – Т. 90. – № 1. – С. 65-69.

- 82. Карманова Н.Г., Карманов Н.С. Универсальная методика рентгенофлуоресцентного силикатного анализа горных пород на спектрометре FRL-9900XP: Тезисы VII всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу. – Новосибирск, 2011 г. – С. 126.
- 83. Карта отложений четвертичной системы Западной Сибири и сопредельных территорий. Масштаб 1:2500000. Объяснительная записка. Под ред. Яковлева С.А., Яковлевой С.В. – М.: Министерство геологии и охраны недр СССР, 1964. – 76 с.
- 84. Каулина Т.В., Афанасьева Е.Н., Ильченко В.А., Аведисян А.А., Нерович Л.И., Лялина Л.М., Ниткина Е.А., Мокрушина О.Д Лицевский урановорудный район. М.: – ГЕОС, 2021. 136с.
- 85. Квасникова Е.В., Керцман В.М., Назаров И.М. Исследование долины и водосбора р, Енисей аэроспектральным методом. Радиоактивность при ядерных взрывах и авариях. СПб.: Гидрометеоиздат, 2000. С. 549-554.
- 86. Келлер К. Химия трансурановых элементов. М.: Атомиздат, 1976. 438 с.
- 87. Климова Т.И. Обследование загрязнённых территорий, находящихся в пределах зон наблюдения предприятий, и создание геоинформационной системы. Книга 1: Обследование и анализ существующего состояния системы ОМСН, методики первичной обработки получаемых данных и их экспертная оценка на 2-х предприятиях. Часть 1 ОАО «ЭХЗ» / Рук. Климова Т.И., исполн.: Маркевич С.С. [и др.]. // Отчет о работе Инв. № 5/10/2013. М.: ФГУГП «Гидроспецгеология», 2013. 56 с.
- 88. Ковалев В.П. Герцинский М.П. Магматизм редсаянья (радиохимия, петрология, реконструкции). Новосибирск: Наука, 1980. 424 с.
- Ковалев В.П. Устойчивые вариации химизма в петро- и магмогенезе. Новосибирск: Наука, 1986. – 255 с.
- 90. Ковалев В.П., Мельгунов С.В., Пузанков Ю.М., Раевский В.П. Предотвращение неуправляемого распространения радионуклидов в окружающую среду. Геохимические барьеры на смектитовой основе. – Новосибирск: Изд-воСО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1996а.–162 с.
- 91. Ковалев В.П. Научное и инженерно-технологическое обоснование бесконфликтного сопряжения ЖРАО со средой / Рук. Ковалев В.П., исполн.: Птицын А.Б. [и др.]. // Отчет по хоздоговору № 97-94/2/6168 «О создании улавливающего и аккумулирующего уран геохимического сорбционного барьера на участке сброса технических вод НЗХК». Рег. № 01930010744. Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 1996б. 240 с.
- 92. Ковалев В.П., Росляков Н.А., Калинин Ю.А., Мельгунов С.В., Анцырев А.А., Пахомов В.Г. Геофон тяжелых и радиоактивных металлов в ландшафтах Новосибирской области // Обской вестник. – 1999. – №3-4. – С 18-26.

- 93. Ковалев В.П. Современные проблемы радиоэкологии в свете некоторых фундаментальных данных наук о Земле, в частности геохимии // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С .819-825.
- 94. 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.
- 95. Ковалев В.П. Лучший из возможных миров (его восприятие и преобразование человеком) / отв.ред. чл.-корр. Г.В. Поляков. Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева. Новосибирск: Параллель, 2014. 269 с.
- 96. Колбасин А.В. Отчет Минусинской партии № 15 по работам на Приморском месторождении урана в 1971-74 гг. с оперативным подсчетом запасов по состоянию на 1 мая 1974 года / Рук. Колбасин А.В., исполн.: Лещенко В.В. // Отчет Инв.№ 1420 с Новосибирск: Первое Главное геологоразведочное объединение. Березовская экспедиция, 1977. 223 с.
- 97. Колмогоров В.Г., Колмогорова П.П. Современная кинематика земной поверхности юга сибири. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. 152 с.
- 98. Концепции современного естествознания: Под ред. Профессора С.И. Самыгина. Ростов на Дону: «Феникс», 2001. 576с.
- 99. Копылова Ю.Г., Лосева З.В., Дутова ЕМ. и др. Распространенность урана в природных водах юга Западной Сибири. Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы международной конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 1996. – С. 124-126.
- 100. Кочкин Б.Т. Оценка гидрогеологических условий при выборе места для захоронения отвержденных радиоактивных отходов // Геоэкология. 1997. № 3. С. 68-78.
- 101. Кочкин Б.Т. Геологические неопределенности в оценке безопасности систем захоронения отходов // Геоэкология. 2004. № 2. С. 1-12.
- 102. Кочкин Б.Т. Геологический подход к выбору районов захоронения радиоактивных отходов. – М.: Наука, 2005. – 115 с.
- 103. Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект) - М.: ИГЕМ РАН, 2017. – 384 с.
- 104. Кочкин Б.Т. Особые условия формирования крупных экзогенных эпигенетических месторождений урана // Геология рудных месторождений. – 2022. – Т. 64. – № 1. – С. 135-150. <u>https://doi.org/10.31857/S0016777022010038</u>.
- 105. Крайнов С.Р., Закутин В.П. Геохимико-экологическое состояние подземных вод России (причины и тенденции изменения химического состава подземных вод) // Геохимия. – 1994.
 – № 3. – С. 312-329

- 106. Краснова Н.И., Петров Т.Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. Спб: Невский курьер, 1997. 228 с.
- 107. Кригер Н.И. Причины цикличности процесса лессообразования: Цикличность формирования субаэральных пород. Труды ин-та геологии и геофизики. – Новосибирск: Наука, 1980. – Вып. 457. – С. 34-42.
- 108. Крупская В.В., Закусин С.В., Лехов В.А., Доржиева О.В., Белоусов П.Е., Тюпина Е.А. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве // Радиоактивные отходы. – 2020. – № 10. – С. 35-55.
- 109. Кузин А.М. Природный радиоактивный фон и его значение для биосферы земли. М.: Наука, 1991. – 117 с.
- 110. Кузнецов В.А., Шимко Г.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. – Минск: Навука і тэхніка, 1990. – 88 с.
- 111. Кузнецов В.М. Ядерная опасность. Основные проблемы и современное состояние безопасности предприятий ядерного топливного цикла Российской Федерации. – М.: Яблоко апрель, 2003. – 259 с.
- 112. Кузнецов П.В., Гребенщикова В.И., Айсуева Т.С. Оценка содержаний урана и тория в почвах г. Черемхово (Иркутская область) и его окрестностей в связи с добычей и сжиганием каменного угля // Биосфера. – 2013. – Т. 5. – № 2. – С. 175-181.
- 113. Кузнецов П.В., Гребенщикова В.И., Бутаков Е.В., Айсуева Т.С. Площадное распределение урана и тория в почвенном покрове и их отношение в зоне влияния отстойников ТЭЦ-9 и АЭХК (г. Ангарск, Иркутская область). Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: Материалы VI международной научо-практической конференции. – Семей, 2010. – Т. 1. – С. 204-206.
- 114. Кузнецов Ю.В., Ревенко Ю.А., Легин В.К. К оценке вклада реки Енисей в общую радиоактивную загрязненность Карского моря // Радиохимия. 1994. Т. 36. №. 6. С. 546-559.
- 115. Кузнецов Ю.В., Легин В.К., Шишлов А.Е. и др. Изучение поведения ^{239,240}Pu и ¹³⁷Cs в системе река Енисей-Карское море // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 2. С. 181-186.
- 116. Кузнецов Ю.В., Легин ВЛ., Шишлов А.Е. Трансурановые элементы в пойменных отложениях реки Енисей // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 5. С. 470-477.
- 117. Лаверов Н.П., Омельяненко Б.И., Величкин В.И. Геологические аспекты проблемы захоронения радиоактивных отходов // Геоэкология. 1994. № 6. С. 3-20.
- 118. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омельяненко Б.И. Изоляционные свойства кристаллических пород в связи с проблемой захоронения высокоактивных отходов // Геология рудных месторождений. – 2001. – Т. 43. – № 1. – С. 6-23.

- 119. Лаверов Н.П., Петров В.А., Величкин В.И., Полуэктов В.П., Жариков А.В., Насимов Р.М., Дьяур Н.И., Бурмистров А.А., Петрунин Г.И., Попов В.Г., Сигбатулин В.Г., Линд Э.Н. Петрофизические свойства гранитоидов Нижнеканского массива: к вопросу о выборе участков для изоляции ВАО И ОЯТ // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2002. – № 4. – С. 293-310.
- 120. Лаверов Н.П., Петров В.А., Полуэктов В.В., Насимов Р.М., Хаммер И., Бурмистров А.А., Щукин С.И. Урановое месторождение Антей - природный аналог хранилища ОЯТ и подземная геодинамическая лаборатория в гранитах // Геология рудных месторождений. – 2008. – Т. 50. – № 5. – С. 387-413.
- 121. Лаверов Н.П., Дмитриев С.А., Величкин В.И., Омельяненко Б.И. Условия безопасной изоляции жидких отходов низкого и среднего уровней радиоактивности // Геоэкология. 2009. № 3. С. 195-213.
- 122. Лессовые породы СССР. М.: Недра, 1986. Т. 2. 232 с.
- 123. Лисицин А.К. Гидрогеохимия рудообразования (на примере экзогенных эпигенетических урановых руд). М.: Недра, 1975. 248 с.
- 124. Лисицин А.К., Мыскин В.И., Ганина Н.И. Оценка защитных свойств геологической среды в районе ПО «Маяк» // Геоэкология. 1997. № 2. С. 51-62.
- 125. Маликова И.Н., Страховенко В.Д. Уран, торий и Th/U отношение в почвах юга Западной Сибири//Проблемы биогеохимии и геохимической экологии.–2011.–Т. 15. № 1. С. 26-39.
- 126. Мальковский В.И., Пэк А.А., Величкин В.И. Перенос радионуклидов из могильника ВАО региональным потоком подземных вод // Вопросы радиационной безопасности. 1997. № 4. С. 9-15.
- 127. Мальковский В.И., Пэк А.А., Кочкин Б.Т., Озерский А.Ю. Оценка потенциального загрязнения геологической среды при подземном захоронении радиоактивных отходов на участке «Енисейский» Нижнеканского массива (Красноярский край) // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2013. – № 6. – С. 483-490.
- 128. Маркевич С.С., Кальк В.Р., Наливайко А.В. Особенности формирования и транзита подземного и поверхностного стока и его влияние на подтопление территории ОАО "УЭХК" // Разведка и охрана недр. – 2013. – №10. – С. 43-47.
- 129. Маряхин М.А., Карлин Ю.В., Сластенников Ю.Т., Мясников Ю.Г. Опыт работы установки концентрирования солевых растворов методом испарения воды с поверхности пористых пластин в составе мобильной установки для очистки жидких радиоактивных отходов. Актуальные вопросы ядерно-химических технологий и экологической безопасности: Сборник статей по материалам научно-практической конференции – Севастополь: ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», 2016. – С. 149-154.

- 130. Маряхин М.А., Варлакова Г.А., Германов А.В., Варлаков А.П., Власова И.Э., Петров В.Г., Калмыков С.Н. Стадия реагентной обработки в технологии очистки радиоактивно загрязнённого грунта АО "АЭХК" от урана // Вопросы радиационной безопасности. – 2020. – № 1(97). – С. 14-20.
- 131. Маряхин М.А., Власова И.Э., Варлакова Г.А., Германов А.В., Варлаков А.П., Калмыков С.Н., Петров В.Г., Романчук А.Ю., Япаскурт В.О., Тригуб А.Л. Формы нахождения урана в грунте на территории сублиматного производства АО "АЭХК" // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 1. С. 93-100.
- 132. Матвеева И.В. Оценка фильтрационных свойств вмещающих пород и комплексная гидрогеологическая оценка территории промплощадки и отстойников ФГУП АЭХК для обоснования регламента гидрогеологического мониторинга / Рук. Матвеева И.В., исполн.: Шенькман Б.М. [и др.]. // Отчет НИР Арх. № 0284-ИЭ. Иркутск: ИрГТУ, 2005. 88 с.
- 133. Матвеева И.В. Оценка фильтрационных свойств вмещающих пород и комплексная гидрогеологическая оценка территории промплощадки и отстойников ФГУП АЭХК для обоснования регламента гидрогеологического мониторинга / Рук. Матвеева И.В., исполн.: Шенькман Б.М. [и др.]. // Отчет Арх. № 0284-ИЭ. Иркутск: ИрГТУ, Центр геолого-экологических исследований, 2009. 205 с.
- 134. Махатков И.Д., Ермолов Ю.В. Особенности температурного режима лесных почв северной тайги Западной Сибири // Почвы и окружающая среда. – 2019. – Т. 2. – № 4:e105. <u>https://doi.org/10.31251/pos.v2i4.105</u>
- 135. Машкова Д.М., Гаськова О.Л., Шварцева О.С., Богуславский А.Е. Термодинамическое моделирование форм нахождения урана в природно-техногенной системе хвостохранилища ПАО «Новосибирский завод химических концентратов»: Сборник тезисов Х Российской конференции с международным участием Радиохимия-2022. – Спб.: ИФХЭ РАН, 2022. – С. 222.
- 136. Международные медико-санитарные правила. ВОЗ, 2005. 92 с.
- 137. Меркулов С.А., Паршуткин С.В., Светашев Г.О. Переработка урансодержащих технологических растворов и технологии обращения с очень низкоактивными радиоактивными отходами, образующимися в АО «ПО ЭХЗ» // Радиоактивные отходы. 2019. № 4 (9). С. 101-105. <u>https://doi.org/10.25283/2587-9707-2019-4-101-105</u>.
- 138. Методика выполнения измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в природных водах титриметрическим методом РД 33-5.3.07 -96: утв. ком. РФ по водному хозяйству 28.06.96. – М., 1996а. – 15 с.

- 139. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в природных и очищенных сточных водах титриметрическим методом с солью серебра РД 33 – 5.3.04-96: утв. ком. РФ по водному хозяйству 28.06.96. – М., 1996б. – 15 с.
- 140. Методика измерений массовой концентрации сульфатов в водах турбидиметрическим методом РД 52.24.405-95: утв. ГУЭМЗ Росгидромета 21.07.94. Ростов-на-Дону, 1995. 10 с.
- 141. Методы изучения осадочных пород. Ред. коллегия: акад. Страхов Н.М. (отв. ред.) и др. –
 М.: Госгеолтехиздат, 1957. 2 т. Т. 1. 611 с. Т. 2. 564 с.
- 142. Миловидов В.Л. Оценка инженерно-геологических условий Нижнеканского массива для сооружения могильника РАО. Исследования гранитоидов Нижнеканского массива для захоронения РАО: Материалы КНТС. – СПб.: 1999. – С. 65-73.
- 143. Морозов В.Н., Колесников И.Ю., Белов С.В., Татаринов В.Н. Напряженнодеформированное состояние Нижнеканского гранитоидного массива района возможного захоронения радиоактивных отходов. // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2008. – № 3. – С. 232-243.
- 144. Морозов В.Н., Татаринов В.Н. Методика выбора участков земной коры для размещения экологически опасных отходов // Геоэкология. 1996. № 6. С. 109-119.
- 145. Морозов В.Н., Татаринов В.Н., Колесников И.Ю., Каган А.И., Татаринова Т.А. Геодинамическая безопасность подземной изоляции высокоактивных радиоактивных отходов в нижнеканском массиве // Экология промышленного производства. – 2013. – № 1(81). – С. 12-18.
- 146. Назаров Х.М., Эрматов К.А., Бахронов С.М., Мухамедова С.Г., Мирсаидов У.М. Оценка потенциальной радиационной опасности хвостохранилища Дигмай (Таджикистан) для населения, проживающего вокруг него // Радиационная гигиена. – 2019. – Т. 12. – № 1. – С. 115-121. <u>https://doi.org/10.21514/1998-426X-2019-12-1-115-121</u>.
- 147. Никитенко Ф.А., Арефьев В.С. Цикличность в формировании лессовых пород верхнего Приобья: Цикличность формирования субаэральных пород. Труды ин-та геологии и геофизики. – Новосибирск: Наука, 1980. – Вып. 457. – С. 120-139.
- 148. Новиков А.П., Калмыков С.Н., Горяченкова Т.А., Казинская И.Е., Барсукова К.В., Лавринович Е.А., Кузовкина Е.В., Мясоедов Б.Ф. Связь радионуклидов с коллоидным веществом подземных вод, отобранных из наблюдательных скважин в зоне воздействия озера Карачай // Радиохимия. – 2009. – Т. 51. – № 6. – С. 560-563
- 149. Новиков А.П., Калмыков С.Н., Горяченкова Т.А., Мясоедов Б.Ф. Поведение радионуклидов в окружающей среде // Российский химический журнал. – 2010. – Т. LIV. – № 3. – С. 111-119.

- 150. Новиков Д.А., Дульцев Ф.Ф., Сухорукова А.Ф., Максимова А.А., Черных А.В., Деркачев А.С. Радионуклиды в природных водах Новосибирской городской агломерации: Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Сборник материалов четвертой Всероссийской научной конференции с международным участием. 2020. Улан-Удэ: Бурятский научный центр Сибирского отделения РАН. С. 134-138.
- 151. Нойман В. Утилизация ядерных отходов в Европейском союзе: Рост объемов и никакого решения. – Воронеж, 2011. – 68 с. <u>https://gef.eu/wp-content/uploads/2017/01/GEF-11-</u> <u>12_RU_Nuclear_waste_management_web.pdf</u>
- 152. Носкова Л.М. Динамика миграции U, Ra и Th в компонентах экосистем, нарушенных в результате радиевого производства. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. к.б.н. Сыктывкар, 2010. 25 с.
- 153. Носов А.В., Ашанин М.В., Иванов А.Б., Мартынова А.М. Радиоактивное загрязнение р. Енисей, обусловленное сбросами Красноярского горно-химического комбината // Атомная энергия. – 1993. – Т. 74. – Вып. 2. – С. 144-150.
- 154. Носов А.В., Мартынова А.М. Анализ радиационной обстановки на р. Енисей после снятия с эксплуатации прямоточных реакторов Красноярского ГХК // Атомная энергия. – 1996. – Т. 81. – Вып. 3. – С. 226-232.
- 155. Носов А.В., Мартынова А.М. Оценка вторичного загрязнения воды Енисея // Атомная энергия. 1997. Т. 82. Вып. 5. С. 372-378.
- 156. Овчинников Л. Н. Прикладная геохимия. М.: Недра, 1990.
- 157. Орлов Д.С. Химия почв: Учебник.-М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1985.-376с.
- 158. Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия. Отв. ред. Шварцев С.Л. Новосибирск: Наука, 1982. – Т. 2. – 286 с.
- 159. Особые радиоактивные отходы. Под общей редакцией И.И. Линге. М.: ООО «САМ Полиграфист», 2015. 240 с.
- 160. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Шпак А.А. Гальванохимическая обработка жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. 1999. Т.41. № 4. С. 364-367.
- 161. Островский Ю.В. Заборцев А.Б. Александров А.В. Бабушкин А.Л. Хлытин Н.Б. Егоров Ю.В Реабилитация техногенных водоемов урановых производств // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. – № 3. – С. 260-263.
- 162. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Цивелев В.В., Бабушкин А.В., Островский Д.Ю., Егоров Н.Б., Чегринцев С.Н. Использование углегуминовых препаратов для локализации урана и ртути в жидких и твердых производственных стоках предприятий ГК "Росатом" // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. – № 6. – С. 781-787.

- 163. Островский Д.Ю. Разработка способов переработки уран- и ртутьсодержащих отходов. Автореф. дис. к.т.н. – Томск: ТПУ, 2022. – 22 с.
- 164. Отчёт по экологической безопасности ПАО «НЗХК» в 2021 г. Новосибирск, 2022. 24
 c. <u>https://rosatom.ru/upload/iblock/306/30663c64d45a0c387b90fb4434377be6.pdf</u>
- 165. Панфилов В.П., Чащина Н.И., Ландина М.М. Физические свойства почв и прогноз их изменения на мелиорируемой территории. В кн: Особенности мелиорации земель Западной Сибири. – Новосибирск: Наука, 1979. – С 77-100.
- 166. Паркер Ф.Л., Рыбальченко А.И., Величкин В.И., Комптон К.Л., Новиков В.М. Анализ долговременных последствий глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов на Горнохимическом комбинате, Красноярский край: 1. Основной сценарий // Геология рудных месторождений. – 1999. – Т. 41. – С. 467-484.
- 167. Паркер Ф.Л., Рыбальченко А.И., Величкин В.И. Анализ долговременных последствий глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов на Горнохимическом комбинате, Красноярский край: II. Гипотетические сценарии // Геология рудных месторождений. – 2000. – Т. 42. – С. 122-140.
- 168. Пастухов А.В., Носкова Л.М., Шуктомова И.И., Кичигин А.И. Экологические аспекты реконструкции хранилища радиоактивных отходов // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2013. Вып. 4. № 16. С. 39-46.
- 169. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. М.: Недра, 1968. 330 с.
- 170. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972. –357 с.
- 171. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 528 с.
- 172. Петров В.Г., Власова И.Э., Кузьменкова Н.В., Калмыков С.Н. Сорбционные свойства горных пород участка Енисейский Нижнеканского гранитоидного массива // Горный журнал. 2015. № 10. С. 84-88.
- 173. Поваляева Е.В. Создание наблюдательной сети системы объектного мониторинга состояния недр в зоне влияния хвостохранилища ОАО «НЗХК» / Рук. Поваляева Е.В., исполн.: Дуванский М.Г. [и др.]. // Отчет о работе (заключительный) Инв. № 7/3/2013. М.: ФГУГП «Гидроспецгеология», 2013а. Кн. 1. 438 с.
- 174. Поваляева Е.В. Создание наблюдательной сети системы объектного мониторинга состояния недр в зоне влияния хвостохранилища ОАО «НЗХК» / Рук. Поваляева Е.В., исполн.: Дуванский М.Г. [и др.]. // Отчет о работе (заключительный) Инв. № 7/3/2013. – М.: ФГУГП «Гидроспецгеология», 20136. – Кн. 2. – 262 с.
- 175. Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги / под ред. Шаркова Ю.В. М.: Атомиздат, 1971. – 216 с.

- 176. Полуэктов В.В., Петров В.А., Андреева О.В. Миграция и накопление урана в различных окислительно-восстановительных условиях месторождений вулканогенного типа (Стрельцовская кальдера, юго-восточное Забайкалье) // Геология рудных месторождений. 2022. Т. 64. № 1. С. 37-72. <u>https://doi.org/10.31857/S0016777022010075</u>
- 177. Полынов Б.Б. Кора выветривания. Л.: Из-во АН СССР, 1934. 342 с.
- 178. Попова Н.М., Сафонов А.В., Бабич Т.Л. Микробные биопленки верхних водоносных горизонтов с нитратным загрязнением в районе хранилищ АО «СХК» и АО «АЭХК»: Всероссийская конференция с международным участием «Микробиология: вопросы экологии, физиологии, биотехнологии». – М.: МАКС Пресс, 2019а. – 96 С.
- 179. Попова Н.М., Сафонов А.В., Болдырев К.А., Богуславский А.Е., Крупская В.В. Микробные сообщества техногенных суглинков верхних водоносных горизонтов в районе шламохранилища АЭХК: IV Российское совещание по глинам и глинистым минералам «Глины-2019». М., 2019б. С 296-297.
- 180. 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.
- 181. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2014. – Сер. Экология. – Вып. 103. – 127 с.
- 182. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 1995 году // Ежегодник. – Обнинск: НПО «Тайфун», 1996. – С. 61-75.
- 183. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2011 году // Ежегодник. – СПб.: Гидрометеоиздат, 2012. – С. 107-111.
- 184. Радиоэкологическая обстановка в регионах расположения предприятий Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» / под общ. ред. И. И. Линге и И. И. Крышева. М.: 2021. 555 с.
- 185. Разворотнева Л.И., Богуславский А.Е., Ковалев В.П., Бабушкин А.В. Сорбция урана на геохимических барьерах на основе торфов разного генезиса // Экология промышленного производства. – 2007. – № 3 – С. 33-37.
- 186. Разворотнева Л.И., Богуславский А.Е., Маркович Т.И. Геохимические аспекты экобезопасной консервации жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – № 3. – С. 274-278.
- 187. Ревердатто В.В. Разработка модели экобезопасной геоконсервации радионуклидов в алюмосиликатных матрицах на основе теории геохимических барьеров и экспериментальных исследований / Рук. Ревердатто В.В., исполн.: Ковалев В.П. [и др.]. // Отчет о НИР

(заключит.). – Новосибирск: ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, 2007. – 373 с. – Библиогр.: с. 201-212. – № ГР 01200708639. – Инв. № 02200705469.

- 188. Ревердатто В.В. Разработка экологически безопасной технологии консервации радионуклидов ядерного цикла в алюмосиликатных матрицах на основе легкоплавких бентонитовых глин / Рук. Ревердатто В.В., исполн.: Ковалев В.П. [и др.]. // Отчет о НИР (заключит.). Новосибирск: ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, 2006. 163 с. Библиогр.: с. 107-117. № ГР 01200611045. Инв. № 02200700534.
- 189. Ресурсы поверхностных вод СССР. Л.: Гидрометеоиздат, 1972. Т. 15. Вып. 2. 341 с.
- 190. Рихванов Л.П, Страховенко В.Д и др. Радиоактивные элементы в почвах Сибири. Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы IV международной конференции. – Томск, 2013. – С. 448-451.
- 191. Рихванов Л.П. Общие и региональные проблемы радиоэкологии. Томск: Изд-во ТПУ, 1997.
- 192. Рихванов Л.П. Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиоэкологии: учебное пособие. – Томск: STT, 2009. – 430 с.
- 193. Романчук А.Ю., Гусев И.В., Власова И.Э., Петров В.Г., Кузьменкова Н.В., Егорова Б.В., Захарова Е.В., Волкова А.Г., Калмыков С.Н. Взаимодействие плутония с железо- и хромсодержащими осадками в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – № 6. – С. 568-572.
- 194. Рубинов И.М., Шевцова Н.А. Ураноносность центральной Сибири. Аналитический обзор по материалам исследований Сибирского филиала ФГУГП «Урангеологоразведка» «Берёзовгеология». – Новосибирск, 2008. – 88 с.
- 195. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов (утв. Минприроды России 27.04.2001 г.) М., 2002. 78 с.
- 196. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Под ред. Семенова. А.Д.
 Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 541 С.
- 197. Руководство пользователя по эксплуатации спектрометра с индуктивно-связанной плазмой IRIS. М.: Intertech corporation, 2000. 150 с.
- 198. Руководящий документ. Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом РД 52.24.495-2005: утв. Росгидромет. – М., 2005. – 10 с.

- 199. Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. М.: ИздАТ, 1994. 256 с.
- 200. Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. Физико-химическое компьютерное моделирование извлечения нормируемых элементов из загрязненных объектов // Геохимия. – 2012. – № 10. – С. 928.
- 201. Савичев О.Г. Реки Томской области: состояние, охрана и использование. Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 170 с.
- 202. Савкин А.Е. Карлин Ю.В., Маряхин М.А. Разработка и испытания усовершенствованной технологии очистки ЖРО МосНПО «Радон» // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 5. С. 474-476.
- 203. Сафонов А.В., Богуславский А.Е., Болдырев К.А., Зайцева Л.В. Биогенные факторы формирования геохимических урановых аномалий в районе шламохранилища Новосибирского завода химконцентратов // Геохимия. 2019. Т. 64. № 6. С. 644-650. https://doi.org/10.31857/S0016-7525646644-650
- 204. Сафонов А.В., Богуславский А.Е., Болдырев К.А., Гаськова О.Л., Наймушина О.С., Попова Н.М. 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
- 205. Сафонов А.В., Богуславский А.Е., Шварцева О.С., Артемьев Г.Д., Попова Н.М., Зеленина Д.А., Машкова Д.М. Микробный потенциал болот с нитратным урановым загрязнением для in situ биоремедиации: Сборник тезисов Х Российской конференции с международным участием Радиохимия-2022. – Спб.: ИФХЭ РАН, 2022а. – С. 233.
- 206. Сафонов А.В., Огнистая А.В., Болдырев К.А., Зеленина Д.А., Бондарева Л.Г., Тананаев И.Г. Роль фитопланктона в самоочищении водоемов с радионуклидным загрязнением // Радиохимия. 20226. Т. 64. № 2. С. 120-132. https://doi.org/10.31857/S0033831122020022
- 207. Смыслов А.А. Уран и торий в земной коре. Л.: Недра, 1974. 231с.
- 208. Сокол Э.В, Новикова С.А, Кох С.Н., Хори Х.Н., Сереткин Ю.В., Сокол И.А., Нигматулина Е.Н., Горяйнов С.В Фаза Х Са₂UO₅•2-3H₂O устойчивая форма связывания урана в зоне гипергенеза (на примере месторождений Центральной Иордании). Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы V Международной конференции. Томск: Изд-во Национального исследовательского Томского политехнического университета, 2016. С.596-598.
- 209. Софронова С.М., Богуславский А.Е. Очистка урансодержащих сточных вод // Известия Алтайского отделения русского географического общества. 2022. №3(66). С.66-77. https://doi.org/10.24412/2410-1192-2022-16605

- 210. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
- 211. Справочник по ядерной электротехнологии. Пер с англ. / Ф. Ран и др. М.: Энергоатомиздат, 1989. 752 с.
- 212. Старик И.Е., Николаев Д.С., Старик Φ.Ε. Содержание урана в природных водах СССР // Туды Радиевого ин-та им. В.Г. Хлюпина. – 1958. – Т. VIII. – С. 250-262.
- 213. Страховенко В.Д., Гаськова О.Л. Термодинамическая модель образования карбонатов и минеральных фаз урана в озерах Намши-Нур и Цаган-Тырм (Прибайкалье) // Геология и геофизика. – 2018. – № 4. – С. 467-480.
- 214. Страховенко В.Д., Маликова И.Н., Л.П. Рихванов, Щербов Б.Л., Сухоруков Ф.В., Барановская Н.В., Атурова В.П. Радиоактивные элементы в почвах Сибири. Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы IV международной конференции. – Томск, 2013. – С. 448-451.
- 215. Страховенко В.Д., Щербов Б.Л., Маликова И.Н., Восель Ю.С. Закономерности распределения радионуклидов и редкоземельных элементов в донных отложениях озер различных регионов Сибири // Геология и геофизика. 2010. №. 11. С. 1501-1514.
- 216. Сухоруков Ф.В., Дегерменджи А.Г., Белолипецкий В.М. Закономерности распределения и миграции радионуклидов в долине реки Енисей. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004. – 286 с.
- 217. Сухоруков Ф.В., Мельгунов М.С., Ковалев С.И. Особенности распределения техногенных радионуклидов в аллювиальных почвах и донных осадках р. Енисей в ближней зоне влияния Красноярского ГХК. Радиоактивность при ядерных взрывах и авариях. – М.: 2006. – Т. 1. – С. 537-542.
- 218. Сухоруков Ф.В., Мельгунов М.С., Ковалев С.И., Болсуновский А.Я. Техногенные радионуклиды в аллювиальных почвах реки Енисей (остров Атамановский). Актуальные вопросы геологии и географии Сибири: Материалы научной конференции, посвященной 120-летию основания Томского государственного университета. Томск: Изд-во ТГУ, 1998. Т. 3. – С. 285-287.
- 219. Терентьев А.В. Перекристаллизация минеральных агрегатов карбонатных пород (геологические и экспериментальные данные). Дисс. канд. геол.-мин. наук. – Сыктывкар: ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 2002. – 187 с.
- 220. Тимофеев В.А. Техногенное радиоактивное загрязнение аллювиальных отложений Енисея. Сборник докладов II Международной радиоэкологической конференции. – Красноярск, 1995. – С. 165-171.
- 221. Титаева Н.А. Геохимия природных радионуклидов в зоне гипергенеза. Проблемы радиогеохимии и космологии. М.: Наука, 1991. С. 64 128.

- 222. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. М.: Изд-во МГУ, 1992. 271 с.: ил.
- 223. Ткачев В.В. Поведение и формы нахождения плутония в грунтовых водах. Автореф. дисс. к.х.н. – М.: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2008. – 20 с.
- 224. Токарев А.Н., Куцель Е.Н., Попова Т.П. Радиогидрогеологический метод поисков месторождений урана. М.: Недра, 1975. 255 с.
- 225. Трофимова Е.А., Зотина Т.А., Дементьев Д.В., Болсуновский А.Я. Накопление техногенных радионуклидов хищными и мирными рыбами реки Енисей // Вопросы радиационной безопасности. 2014. № 4. С.55-62.
- 226. Химия урана. Под ред. Ласкорина Б.Н., Мясоедова Б.Ф. М.: Наука, 1989. 445 с.
- 227. Цебаковская Н.С., Уткин С.С. Лучшие зарубежные практики вывода из эксплуатации ядерных установок и реабилитации загрязненных территорий. 2017. Т. 1. 187 с.
- 228. Цебаковская Н.С., Уткин С.С. Лучшие зарубежные практики вывода из эксплуатации ядерных установок и реабилитации загрязненных территорий. 2017. Т. 2. 187 с.
- 229. Чугуевский В.А., Мельгунов М.С., Макарова И.В. Роль «горячих» частиц реки Енисей во вторичном распределении техногенных радионуклидов // Экология промышленного производства. – 2018. – № 4. – С. 7-12.
- 230. Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 646-652.
- 231. Шваров Ю.В. HCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. 2008. № 8. С. 898-903.
- 232. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с.
- 233. Шварцева О.С., Богуславский А.Е., Машкова Д.М. Применение минерально-органических модификаций низинного торфа вблизи шламохранилища для иммобилизации урана. Западносибирские торфяники и цикл углерода: прошлое и настоящее: Материалы шестого международного полевого симпозиума. – Томск: Изд-во Томского университета, 2021. – С. 153-156.
- 234. Шемелина О.В. Закономерности миграции урана в низкорадиоактивных хранилищах отходов (на примере АО АЭХК). Автореф. дисс. на соискание ученой степени к.г.-м.н. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2019. 24 с.
- 235. Шемелина О.В., Богуславский А.Е., Гаськова О.Л. Минимизация влияния предприятий ядерного топливного цикла (на примере шламоотстойников АЭХК) // Известия Алтайского отделения Русского географического общества. – 2013а. – Вып. 34. – С. 126-128.

- 236. Шемелина О.В., Богуславский А.Е., Колмогоров Ю.П. Определение содержания радиоактивных элементов в шламоотстойниках и вмещающих грунтах // Известия РАН. Серия физическая. 20136. Т.77. № 2. С. 220-223.
- 237. Шемелина О.В., Богуславский А.Е., Юркевич Н.В. Определение иммобилизационных характеристик грунтов в районе воздействия предприятий топливно-ядерного цикла на примере шламоотстойников ОАО АЭХК. Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: VII Международная научно-практическая конференция. Семипалатинск: Семей Казахстан, 2012. Т. 1. С. 373-380.
- 238. Экогеохимия Западной Сибири. Тяжелые металлы и радионуклиды. Науч. ред. чл.-кор. РАН Поляков Г.В. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1996. – 248 с.
- 239. Якжин А.А. Поиски и разведка урановых месторождений. Л.: Госгеолтехиздат, 1961. –
 480 с.
- 240. Abdelouas A. Uranium mill tailings: geochemistry, mineralogy, and environmental impact // Elements. – 2006. – Vol. 2. – Iss. 6. – P. 335-341. https://doi.org/10.2113/gselements.2.6.335
- 241. Al-Hashimi A, Evans G.J., Cox B. Aspects of the permanent storage of uranium tailings // Water air soil pollution. 1996a. Vol. 88. Iss. 1. P. 83-92. https://doi.org/10.1007/BF00157414
- 242. Al-Hashimi A., Evans G.J., Cox B. Sealing and retentive characteristics of Ottawa Clay // International journal of environmental studies. – 19966. – Vol. 50. – P. 91-102. https://doi.org/10.1080/00207239608711044
- 243. Antosiewicz D.M. Adaptation of plants to an environment polluted with heavy metals // Acta Societatis Botanicorum Poloniae. 1992. Vol. 61. Iss. 2. P. 2811-2919. <u>https://doi.org/10.5586/asbp.1992.026</u>
- 244. Antunes I.M.H.R., Albuquerque M.T.D., Seco M.F.M., Oliveira S.F., Sanz G. Uranium and arsenic spatial distribution in the Águeda watershed groundwater // Earth planetary science letters. – 2014. – Vol. 8. – P. 13-17. https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.05.004
- 245. Arnold T., Zorn T., Bernhard G., Nitsche H. Sorption of uranium(VI) onto phyllite // Chemical geology. 1998. Vol. 151. Iss. 1-4. P. 129-141. <u>https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00075-8</u>
- Atkins E.D.T., Thomas E.L., Lenz R.W. X-Ray diffraction studies on oriented semi-rigid liquid crystalline polyesters // Molecular crystals and liquid crystals incorporating nonlinear optics. –1988 Vol. 155. Iss. 1. P. 271-279. <u>https://doi.org/10.1080/00268948808070371</u>
- 247. Ball J.W., Nordstrom D.K. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic database and text cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. California: U.S. Geological Survey, 1991. 189 p. <u>https://doi.org/10.3133/ofr91183</u>

- 248. Ballini M., Chautard C., Nos J. et al. A multi-scalar study of the long-term reactivity of uranium mill tailings from Bellezane site (France), Journal of Environmental Radioactivity, Volume 218, 2020, https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106223
- 249. Barathi S., Meng Y., Yu Z., Ni S-Q., Meng F. Roles of nitrite in mediating the composition and metacommunity of multispecies biofilms // Journal of water process engineering. – 2021. – Vol. 40: 101764. <u>https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101764</u>
- 250. Baskaran M., Asbill S., Santchi P., Brooks J., Champ M., Adkinson D., Colmer M. R., Makeyev V. Pu, ¹³⁷Cs and excess ²¹⁰Pb in Russian Arctic sediments // Earth Planetary Science Letters. 1996. Vol. 140. P. 243-257. https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00040-4
- 251. Beaumais A., Mangeret A., Suhard D. et al. Combined U-Pb isotopic signatures of U mill tailings from France and Gabon: A new potential tracer to assess their fingerprint on the environment, Journal of Hazardous Materials, Volume 430, 2022, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128484
- 252. Bernier-Latmani R., Veeramani H., Dalla Vecchia E., Junier P., Lezama-Pacheco J.S., Suvorova E.I., Sharp J.O., Wigginton N.S., Bargar J.R. Non-uraninite Products of Microbial U(VI) Reduction
 // Environmental science and technology. 2010. Vol. 44. Iss. 24. P. 9456-9462.
 <u>https://doi.org/10.1021/es101675a</u>
- 253. Blake J.M., Avasarala S., Artyushkova K., Ali A.-M.S., Brearley A.J., Shuey C., Robinson W.P., Nez C., Bill S., Lewis J., Hirani C., Lezama Pacheco J.S., Cerrato J.M. Elevated concentrations of U and co-occurring metals in abandoned mine wastes in a northeastern Arizona native American community // Environmental science & technology. – 2015. – Vol. 49. – Iss. 14. – P. 8506-8514. <u>https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01408</u>
- 254. Boguslavsky A., Gaskova O., Naymushina O.S Assessment of geochemical barriers at preservation of low-level radioactive waste storages: E3S Web of Conferences. – 2019. – Vol. 80. – Art.03011.
- 255. Boguslavskii A.E., Gas'kova O.L., Shemelina O.V. Geochemical model of the environmental impact of low-level radioactive sludge repositories in the course of their decommissioning // Radiochemistry. 2016. Vol.58. Iss. 3. P.323-328. https://doi.org/10.1134/S1066362216030164
- 256. Boguslavsky A., Yurkevich N., Gaskova O., Shemelina O. Removal of U(VI) from nuclear waste solutions by bio-sorbents // Procedia earth and planetary science. № EA 361_WRI-15 2016. 2017. Vol. 17. P. 766-769. https://doi.org/10.1016/j.proeps.2017.01.020
- 257. Boguslavsky A., Yurkevich N., Saeva O., Gaskova O. Biosorption of uranyl ion from radioactive solution: International multidisciplinary scientific geoconference surveying geology and mining ecology management, SGEM. 2017. Vol. 17(52). P. 113-120.

- 258. Boguslavsky A.E., Gaskova O.L., Naymushina O.S., Popova N.M., Safonov A.V. Environmental monitoring of low-level radioactive waste disposal in electrochemical plant facilities in Zelenogorsk, Russia // Applied geochemistry. 2020. Vol. 119: 104598. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104598
- 259. Boguslavsky A.E., Shvartseva O.S., Popova N.M., Safonov A.V. Biogeochemical in situ barriers in the aquifers near uranium sludge storages // Water. – 2023. – Vol. 15:3020. <u>https://doi.org/10.3390/w15173020</u>
- 260. Boland D.D., Collins R.N., Glover C.J., Payne T.E., Waite T.D. Reduction of U(VI) by Fe(II) during the Fe(II)-accelerated transformation of ferrihydrite // Environmental science technology. 2014. Vol. 48. P. 9086-9093. https://doi.org/10.1021/es501750z
- 261. Bolsunovsky A., Melgunov M., Chuguevskii A., Lind O.C., Salbu B. Unique diversity of radioactive particles found in the Yenisei river floodplain // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – Iss. 1. – P. 111-132. <u>https://doi.org/10.1038/s41598-017-11557-7</u>
- 262. Bondareva L.G., Bolsunovskii A.Y. Speciation of artificial radionuclides ⁶⁰Co, ¹³⁷Cs, ¹⁵²Eu, and ²⁴¹Am in bottom sediments of the Yenisei river // Radiochemistry. 2008. Vol. 50. Iss. 5. P. 475-480. <u>https://doi.org/10.1134/S1066362208050196</u>
- 263. Bone S.E., Dynes J.J., Cliff J., Bargar J.R. Uranium(IV) adsorption by natural organic matter in anoxic sediments // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2017. – Vol. 114. – Iss. 4. – P. 711-716. <u>https://doi.org/10.1073/pnas.1611918114</u>
- 264. Bots P., Behrends T. Uranium mobility in subsurface aqueous systems: the influence of redox conditions // Mineralogical magazine. 2008. Vol. 72. Iss. 1. P. 381-384. https://doi.org/10.1180/minmag.2008.072.1.381
- 265. Bradbury M.H., Baeyens B. Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides // Geochimica et cosmochimica acta. 2005. Vol. 69. № 4. P. 875-892. https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.020
- 266. Brookins D.G. Migration and retention of elements at the Oklo natural reactor // Environmental geology. 1982. Iss. 4. P. 210-218. <u>https://doi.org/10.1007/BF02380513</u>
- 267. Caldwell E.F., Duff M.C., Ferguson C.E., Coughlin D.P., Hicks R.A., Dixon E., Bio-monitoring for uranium using stream-side terrestrial plants and macrophytes // Journal of environmental monitoring. – 2012. – Iss. 3. – P. 968-976. <u>https://doi.org/10.1039/C2EM10738D</u>
- 268. Campbell K.M., Gallegos T.J., Landa E.R. Biogeochemical aspects of uranium mineralization, mining, milling, and remediation // Applied geochemistry. – 2015. – Vol. 57. – P. 206-235. <u>https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.07.022</u>

- 269. Catalano J.G., Brown G.E. Jr. Uranyl adsorption onto montmorillonite: evaluation of binding sites and carbonate complexation // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2005. – Vol. 69. – P. 2995-3005. <u>https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.025</u>
- 270. Chang H.K., Zylstra G.J. Xanthomonads. In: Handbook of hydrocarbon and lipid microbiology. Ed. Timmis K.N. – Springer: Berlin, Heidelberg, 2010. – P. 1805-1811. <u>https://doi.org/10.1007/978-3-540-77587-4_131</u>
- 271. Chang H-S., Korshin G., Wang Z., Zachara J.M. Adsorption of uranyl on gibbsite: A timeresolved laser-induced fluorescence spectroscopy study // Environmental science and technology. – 2006. – Vol. 40. – P. 1244-1249. <u>https://doi.org/10.1021/es051714i</u>
- 272. Chen N., Jiang D.T., Cutler J., Kotzer T., Jia Y.F., Demopoulos G.P., Rowson J.W. Structural characterization of poorly-crystalline scorodite, iron(III)-arsenate co-precipitates and uranium mill neutralized raffinate solids using X-ray absorption fine structure spectroscopy // Geochimica et cosmochimica acta. 2009. Vol. 73 Iss. 11. _ P. 3260-3276. _ _ _ https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.02.019
- 273. Choppin G.R. Actinide speciation in aquatic system // Marine Geochemistry. 2006. Vol. 99.
 Iss. 1-4. P. 83-92. <u>https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.03.011</u>
- 274. Conradson S.D., Clark D.L., Den Auwer C., Lezama-Pacheco J.S. X-ray absorption spectroscopy of plutonium particles at the Rocky Flats US nuclear weapons production site. In: Actinide nanoparticle Research. Eds. Kalmykov S.N., Denecke M.A. – Berlin: Springer-Verlag, 2011. – P. 377-398. <u>https://doi.org/10.1007/978-3-642-11432-8_14</u>
- 275. Cramer J.J., Vilks P., Baroque J.P.A. Near-field analog features from the Cigar Lake uranium deposit. In: Natural analogues in radioactive waste disposal. Eds. Chapman, N.A. and Côme, B. Graham and Trotman, CEC Rep. EUR 11037 EN, 1987. P. 59-72.
- 276. Cumberland S.A., Douglas G., Grice K., Moreau J.W. Uranium mobility in organic matter-rich sediments: a review of geological and geochemical processes // Earth- Science reviews. 2016. Vol. 159. P. 160-185. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.05.010
- 277. Darda, S.A., Gabbar, H.A., Damideh, V. et al. A comprehensive review on radioactive waste cycle from generation to disposal // Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. 2021. Vol. 329. P. 15–31 <u>https://doi.org/10.1007/s10967-021-07764-2</u>
- 278. De Windt L., Spycher N.F. Reactive transport modeling: A key performance assessment tool for the geologic disposal of nuclear waste // Elements. – 2019. – Vol. 15. – Iss. 2. – P. 99-102. <u>https://doi.org/10.2138/gselements.15.2.99</u>
- 279. Déjeant A., Galoisy I., Roy R., Calas G., Boekhout F., Phrommavanh V., Descostes M. Evolution of uranium distribution and speciation in mill tailings, COMINAK Mine, Niger // Science of the total environment. – 2016. – Vol. 545-546. – P. 340-352. <u>https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.027</u>

- 280. Donahue R., Hendry M.J. Geochemistry of arsenic in uranium mine mill tailings, Saskatchewan, Canada // Applied geochemistry. – 2003. – Vol. 18. – Iss. 11. – P. 1733-1750. <u>https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00106-9</u>
- 281. Dong W., Brooks S.C. Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, and Ba²⁺) using anion exchange method // Environmental science & technology. 2006. Vol. 40. Iss. 15. P. 4689-4695. https://doi.org/10.1021/es0606327
- 282. Dublet G., Lezama Pacheco J., Bargar J.R., Fendorf S., Kumar N., Lowry G.V., Brown G.E. Jr. Partitioning of uranyl between ferrihydrite and humic substances at acidic and circum-neutral pH // Geochimica et cosmochimica acta. – 2017. – Vol. 215. – P. 122-140. <u>https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.07.013</u>
- 283. Dullies F. Lutze W., Gong W.L., Nuttall H.E. Biological reduction of uranium –from the laboratory to the field // Science of the total environment. – 2010. – Vol. 408. – Iss. 24. – P. 6260-6271. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.018
- 284. Ebbs S.D., Brady D.J., Kochian L.V. Role of uranium speciation in the uptake and translocation of uranium by plants // Journal of experimental botany. – 1998. – Vol. 49. – 1183-1190. <u>https://doi.org/10.1093/jxb/49.324.1183</u>
- 285. Edayilam N., Ferguson B., Montgomery D., Al Mamun A., Martinez N., Powell B.A., Tharayil N. Dissolution and vertical transport of uranium from stable mineral forms by plants as influenced by the co-occurrence of uranium with phosphorus // Environmental science and technology. 2020. Vol. 54. Iss. 11. P. 6602-6609. <u>https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06559</u>
- 286. Elzinga E.J., Tait C.D., Reeder R.J., Rector K.D., Donohoe R.J., Morris D.E. Spectroscopic investigation of U(VI) sorption at the calcite-water interface // Geochimica et cosmochimica acta. 2004. Vol. 68. Iss. 11. P. 2437-2448. <u>https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.09.023</u>
- 287. Essilfie-Dughan J., Hendry M.J., Warner J., Kotzer T. Microscale mineralogical characterization of As, Fe, and Ni in uranium mine tailings // Geochimica et cosmochimica acta. 2012. Vol. 96. Iss. 11. P. 336-352. <u>https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.005</u>
- 288. Essilfie-Dughan J., Pickering I.J., Hendry M.J., George G.N., Kotzer T. Molybdenum speciation in uranium mine tailings using X-ray absorption spectroscopy // Environmental science and technology. – 2010. – Vol. 45. – Iss. 2. – P. 455-460. <u>https://doi.org/10.1021/es102954b</u>
- 289. Favas Paulo J.C., Pratas J., Mitra S., Sarkar S.K., Venkatachalam P. Biogeochemistry of uranium in the soil-plant and water-plant systems in an old uranium mine // Science of the total environment. - 2016. – Vol. 568. – P. 350-368. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.024</u>

- 290. Flora B., Gerard M., Kanzari A., Agnes M. Uranium migration and retention during weathering of a granitic waste rock pile // Applied geochemistry. – 2015. – Vol. 58. – P. 123-135. <u>https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.012</u>
- 291. Francis C.W., Timpson M.E., Lee S.Y., Elless M.P., Wilson J.H. The use of carbonate lixiviants to remove uranium from uranium-contaminated soils // Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. – 1998. – Vol. 228. – P. 15-21. <u>https://doi.org/10.1007/BF02387292</u>
- 292. Fuhrmann M., Benson C., Likos W. et al. Radon fluxes at four uranium mill tailings disposal sites after about 20 years of service, Journal of Environmental Radioactivity, Volume 237, 2021, https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106719.
- 293. Galloway W.E. Uranium mineralization in a coastal-plain fluvial aquifer system: Catahoula Formation, Texas // Econmic geology. 1978. Vol. 73. P. 1655-1676. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.73.8.1655
- 294. Gaskova O.L., Boguslavsky A.E. Groundwater geochemistry near the storage sites of low-level radioactive waste: Implications for uranium migration // Procedia earth and planetary science. Proceedings of the fourteenth international symposium on water-rock interaction, WRI 14. 2013. – Vol. 7. – P. 288-291. <u>https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.130</u>
- 295. Gaskova O.L., Boguslavsky A.E. Effect of a low-level radioactive wastes storage facility on the geochemistry of natural waters. Moving toward a sustainable future: Opportunities and challenges: 17th Annual international sustainable development research society Conference (ISDRS). 2011. P. 32-33.
- 296. Gaskova O.L., Boguslavsky A.E., Safonov A.V. Thermodynamic modeling of uranium (VI) reductive immobilization in groundwater of NCCP sludge storages (Novosibirsk, Russia) // Journal of geoscience and environment protection. 2018. Vol. 6. Iss. 11. P. 181-189 https://doi.org/10.4236/gep.2018.611014
- 297. 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. P. 152-159. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.018
- 298. Geckeis H., Lützenkirchen J., Polly R., Rabung T., Schmidt T. Mineral-water interface reactions of actinides // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 1016-1062. <u>https://doi.org/10.1021/cr300370h</u>
- 299. Giammar D.E., Hering J.G., 2001. Time scales for sorption-desorption and surface precipitation of uranyl on goethite // Environmental science technology. – Vol. 35. – Iss. 16. – P. 3332-3337. <u>https://doi.org/10.1021/es.0019981</u>
- 300. Gomez M.A., Hendry M.J., Koshinsky J., Essilfie-Dughan J., Paikaray S., Chen J. Mineralogical controls on aluminum and magnesium in uranium mill tailings: Key Lake, Saskatchewan, Canada //

Environmental science and technology. – 2013. – Vol. 47. – Iss.14. – P. 7883-7891. https://doi.org/10.1021/es400658f

- 301. Gomez P., Garralón A., Buil B., Turrero Ma.J., Sanchez L., de la Cruz B. Modeling of geochemical processes related to uranium mobilization in the groundwater of a uranium mine // The Science of the total environment. – 2006. – Vol. 366. – Iss. 1. – P. 295-309. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.06.024
- 302. Gorman-Lewis D., Burns P.C., Fein J.B. Review of uranyl mineral solubility measurements // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2008. – Vol. 40. – Iss. 3. – P. 335-352. https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.12.004
- 303. Gorman-Lewis D., Shvareva T., Kubatko K.A., Burns P.C., Wellman D.M., Mcnamara B., Szymanowski J.E., Navrotsky A., Fein J.B. Thermodynamic properties of autunite, uranyl hydrogen phosphate, and uranyl orthophosphate from solubility and calorimetric measurements // Environmental science and technology. 2009. Vol. 43. Iss. 19. P. 7416-7422. https://doi.org/10.1021/es9012933
- 304. Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H. Chemical thermodynamics of uranium (Eds. H. Wanner and and I. Forest). – France: OECD Nuclear Energy Agency, 2004. – 715 p.
- 305. Gu B., Brooks S.C., Roh Y., Jardine P.M. Geochemical reactions and dynamics during titration of a contaminated groundwater with high uranium, aluminum, and calcium // Geochimica et cosmochimica acta. – 2003. – Vol. 67. – Iss. 15. – P. 2749-2761. <u>https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00097-8</u>
- Hancock G.R., Grabham M.K., Martin P., Evans K.G., Bollhöfer A.A. Methodology for the 306. assessment of rehabilitation success of post mining landscapes - sediment and radionuclide transport at the former Nabarlek uranium mine, Northern Territory, Australia // Science of the total P. 2006. 354. 2-3. environment. ___ ___ Vol. Iss. 103-119. _ https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.039
- 307. Harguindeguy S., Crançon P., Pointurier F., Potin-Gautier M., Lespes G. Isotopic investigation of the colloidal mobility of depleted uranium in a podzolic soil // Chemosphere. 2014. Vol. 103. P. 343-348. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.033</u>
- 308. Hariprasad D., Dash B., Ghosh M.K., Anand S. Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant // Minerals engineering. – 2007. – Vol. 20. – Iss. 14. – P. 1293-1295. <u>https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.013</u>
- 309. Hattori T., Saito T., Ishida K., Scheinost A.C., Tsuneda T., Nagasaki S., Tanaka S. The structure of monomeric and dimeric uranyl adsorption complexes on gibbsite: A combined DFT and EXAFS

study // Geochimica et cosmochimica acta. – 2009. –Vol. 73. – Iss. 20. – P. 5975-5988. https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.004

- 310. Hemme C.L., Tu Q., Shi Z., Qin Y., Gao W., Deng Y., Van Nostrand J.D., Wu L., He Z., Chain P.S.G., Tringe S.G., Fields M.W., Rubin E.M., Tiedje J.M., Hazen T.C., Arkin A.P., Zhou J. Comparative metagenomics reveals impact of contaminants on groundwater microbiology. 2015. Vol. 6:1205. <u>https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.01205</u>
- 311. Hsi C.-K.D., Langmuir D. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: application of the surface complexation site-binding model // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1985. Vol. 49. Iss. 9. P. 1931-1941. https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90088-2
- 312. Hummel W., Berner U., Curti E. NAGRA (National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste) / PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. Nagra Technical Report NTB 02-16. Wettingen: PSI, 2002. 590 p.
- 313. Hummel W., Glaus M.A., Van Loon L.R. Trace metal-humate interactions. II. The "conservative roof" model and its application // Applied geochemistry. 2000. Vol. 15. Iss. 7. P. 975-1001. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00100-6
- 314. Istok J.D., Senko J.M., Krumholz L.R., Watson D., Bogle M.A., Peacock A., Chang Y.-J., White D.C. In situ bioreduction of technetium and uranium in a nitrate-contaminated aquifer // Environmental science and technology. 2004. Vol. 38. Iss. 2. P. 468-475. https://doi.org/10.1021/es034639p
- 315. Ivanova B., Spiteller M. Adsorption of uranium composites onto saltrock oxides experimental and theoretical study // Journal of environmental radioactivity. – 2014. – Vol. 135. – P. 75-83. <u>https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.03.019</u>
- 316. Janot N., Lezama Pacheco J.S., Pham D.Q., O'Brien T.M., Hausladen D., Noël V., Bargar J.R. Physico-chemical heterogeneity of organic-rich sediments in the rifle aquifer, CO: Impact on uranium biogeochemistry // Environmental Science and Technology. – 2016. – Vol. 50. – P. 46-53. <u>https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03208</u>
- 317. Jha V.N., Sethy N.K., Sahoo S.K., Shukla A.K., Tripathi R.M., Khan A.H. A comparison of radioactivity level in discharge waste and natural sources in uranium mineralised areas of Singhbhum, Jharkhand. Proceedings of 27th IARP National Conference of Occupational and Environmental Radiation Protection. – Mumbai, India: BARC, 2005. – P. 284-286. <u>https://doi.org/10.4103/0972-0464.154867</u>
- 318. Jha V.N., Tripathi R.M., Sethy N.K., Sahoo S.K., Shukla A.K., Puranik V.D. Bioaccumulation of ²²⁶Ra by plants growing in fresh water ecosystem around, the uranium industry at Jaduguda, India // Journal of environmental radioactivity. 2010. Vol. 101. Iss. 9. P. 717-722. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.04.014

- 319. Joseph C., Van Loon L.R., Jakob A., Steudtner R., Schmeide K., Sachs S., Bernhard G. Diffusion of U(VI) in Opalinus Clay: Influence of temperature and humic acid // Geochimica et cosmochimica acta. – 2013. – Vol. 109. – P. 74-89. <u>https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.01.027</u>
- 320. Kalmykov S.N., Vlasova I.E., Romanchuk A.Y., Zakharova E.V., Volkova A.G., Presnyakov I.A. Partitioning and speciation of Pu in the sedimentary rocks aquifer from the deep liquid nuclear waste disposal // Radiochimica acta. 2015. Vol. 103. Iss. 3. P. 175-185. https://doi.org/10.1515/ract-2014-2344
- 321. Karamalidis A.K., Dzombak D.A., Surface Complexation Modeling: Gibbsite. US: John Wiley & Sons, 2010. 312 p.
- 322. Kautsky U., Saetre P., Berglund S., Jaeschke B., Nordén S., Brandefelt J., Keesmann S., Näslund J.-O., Andersson E. The impact of low and intermediate-level radioactive waste on humans and the environment over the next one hundred thousand years // Journal of environmental radioactivity. 2016. Vol. 151. Part 2. P. 395-403. <u>https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.06.025</u>
- 323. Kelly S.D., Newville M.G., Cheng L., Kemner K.M., Sutton S.R., Fenter P.N., Sturchio N.C., Spotl C. Uranyl incorporation in natural calcite // Environmental science and technology. – 2003. – Vol. 37. – P. 1284-1287. <u>https://doi.org/10.1021/es025962f</u>
- 324. Kelly S.D., Rasbury T., Chattopadhyay S., Kropf A.J. Evidence of a stable uranyl site in ancient organic-rich calcite // Environmental science and technology. – 2006. – Vol. 40. – Iss. 7. – P. 2262-2268. <u>https://doi.org/10.1021/es051970v</u>
- 325. Khalili F., Al-Banna G. Adsorption of uranium (VI) and thorium (IV) by insolubilized humic acid from Ajloun Soil Jordan // Journal of environmental radioactivity. 2015 Vol. 146. P. 16-26. <u>https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.03.035</u>
- 326. Kharbanda J.L., Panicker P.K., Balu K. A study on the development of a process for treating uranium mill Effluents. In: Proceedings of a symposium on management of wastes from uranium mining and milling. – Vienna, 1982. IAEA-SM-269/49. – P. 325-337.
- 327. Kim Y., Brooks S.C., Zhang F., Parker J.C., Moon J.-W., Roh Y. Fate and transport of uranium (VI) in weathered saprolite // Journal of environmental radioactivity. – 2015. – Vol. 139. – P. 154-162. <u>https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.10.008</u>
- 328. Kirishima A., Onishi Y., Sato N., Tochiyama O. Thermodynamic study on the U(VI) complexation with dicarboxylates by calorimetry // Radiochimica acta. 2008. Vol. 96. Iss. 9-11. P. 581-589. <u>https://doi.org/10.1524/ract.2008.1540</u>
- 329. Klemt E., Spasova Y., Zibold G., Bolsunovsky A. In: Strand P., Jolle T., Sand A. (eds) Environmental radioactivity in the Arctic & Antarctic. – Norway: Norwegian radiation protection authority, 2002. – P. 67-70.

- 330. Kogure T., Inoue A., Beaufort D. Polytype and morphology analyses of kaolin minerals by electron back-scattered diffraction // Clays and Clay Minerals. – 2005. – Vol. 53. – P. 201-210. <u>https://doi.org/10.1346/CCMN.2005.0530301</u>
- 331. Kohler M., Curtis G.P., Kent D.B., Davis J.A. Experimental investigation and modeling of uranium (VI) transport under variable chemical conditions // Water resources research. – 1996. – Vol. 32. – Iss. 12. – P. 3539-3551 <u>https://doi.org/10.1029/95WR02815</u>
- 332. Korichi S., Bensmaili A., Sorption of uranium (VI) on homoionic sodium smectite experimental study and surface complexation modeling // Journal of hazardous materials. 2009. Vol. 169. Iss. 1-3. P. 780-793. <u>https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.014</u>
- 333. Kovalets I.V., Asker C., Khalchenkov A.V., Persson C., Lavrova T.V. Atmospheric dispersion of radon around uranium mill tailings of the former Pridneprovsky Chemical Plant in Ukraine // Journal of environmental radioactivity. – 2017. – Vol. 172. – P. 173-190. <u>https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.03.025</u>
- 334. Krainov S.R., Ryzhenko B.N. Redox Potential Controlling Systems of the Underground Waters: Thermodynamic and Kinetic Aspects // Geokhimiya. – 1992. – № 4. – P. 467-482.
- 335. Krawczyk-Bärsch E., Scheinost A.C., Rossberg A., Müller K., Bok F., Hallbeck L., Lehrich J., Schmeide K. Uranium and neptunium retention mechanisms in Gallionella ferruginea/ferrihydrite systems for remediation purposes // Environmental science and pollution research. – 2021. – Vol. 28. – P. 18342-18353 <u>https://doi.org/10.1007/s11356-020-09563-w</u>
- 336. Krepelová A., Sachs S., Bernhard G. Uranium(VI) sorption on kaolinite in the presence and absence of humic acid // Radiochimica acta. – 2006. – Vol. 94. – P. 825-833. https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.12.825
- 337. Kropatcheva M., Chuguevskii A., Melgunov M. Distribution of ¹⁵²Eu and ¹⁵⁴Eu in the alluvial soil-rhizosphere-plant roots system // Journal of environmental radioactivity. 2012. Vol. 106. P. 58-64. <u>https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.10.021</u>
- 338. Krupskaya V., Boguslavskiy A., Zakusin S., Shemelina O., Chernov M., Dorzhieva O., Morozov I. The influence of liquid low-radioactive waste repositories on the mineral composition of surrounding soils // Sustainability. 2020. Vol. 12. Iss. 19:8259. https://doi.org/10.3390/su12198259
- 339. Kushwaha S., Sudhakar P. Sorption of uranium from aqueous solutions using PalmShell-Based adsorbents: A kinetic and equilibrium study // Journal of environmental radioactivity. – 2013. – Vol. 126. – P. 115-124. <u>https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.07.021</u>
- 340. Langer M. Engineering geological evaluation of geological barrier rocks at landfills and repositories // Environmental geology. – 1998. – Vol. 35. – P. 19-27. <u>https://doi.org/10.1007/s002540050288</u>

- 341. Langmuir D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1978. – Vol. 42. – P. 547-569. https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90001-7
- 342. Langmuir D., Mahoney J., Rowson J. Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite (FeAsO₄ 2H₂O) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings // Geochimica et cosmochimica acta. 2006. Vol. 70. Iss. 12. P. 2942-2956. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.006
- 343. Langmuir D., Mahoney J., MacDonald A., Rowson J. Predicting arsenic concentrations in the porewaters of buried uranium mill tailings // Geochimica et cosmochimica acta. 1999. Vol. 63. Vol. Iss. 19-20. 3379-3394. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00259-8
- 344. Lavrova T., Voitsekhovych O. Radioecological assessment and remediation planning at the former uranium milling facilities at the Pridnieprovsky Chemical Plant in Ukraine // Journal of environmental radioactivity. 2013. Vol. 115. P. 118-123. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.06.011
- 345. Li G., Hu N., Ding D.-x., Zheng J.-f., Liu Y.-l., Wang Y.-d., Nie X.-q. Screening of plant species for phytoremediation of uranium, thorium, barium, nickel, strontium and lead contaminated soils from a uranium mill tailings repository in South China // // Bulletin of environmental contamination and toxicology. 2011. Vol. 86. Iss. 6. P. 646-652 <u>https://doi.org/10.1007/s00128-011-0291-2</u>
- 346. Liang L., Korte N., Gu B., Puls R., Reeter C. Geochemical and microbial reactions affecting the long-term performance of in situ 'iron barriers' // Advances in environmental research. 2000. Vol. 4. Iss. 4. P. 273-286. https://doi.org/10.1016/S1093-0191(00)00026-5
- 347. Liu B., Peng T., Sun H., Yue H. Release behavior of uranium in uranium mill tailings under environmental conditions. Journal of environmental radioactivity. – 2017. – Vol. 171. – P. 160–168. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.02.016
- 348. Liu J., Wang J., Li H., Shen C.C., Chen Y., Wang C., Ye H., Long J., Song G., Wu Y. Surface sediment contamination by uranium mining/milling activities in South China // CLEAN-Soil, air, water. – 2015. – Vol. 43. – Iss. 3. – P. 414-420. <u>https://doi.org/10.1002/clen.201300297</u>
- 349. Liu W., Zhao X., Wang T., Zhao D., Ni J. Adsorption of U(VI) by multilayer titanate nanotubes: Effects of inorganic cations, carbonate and natural organic matter // Chemical engineering journal.
 2016. – Vol. 286. – P. 427-435. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.094</u>
- 350. Lottermoser B.G., Ashley P.M., Costelloe M.T. Contaminant dispersion at the rehabilitated Mary Kathleen uranium mine, Australia // Environmental geology. –2005. – Vol. 48. – P. 748-761. <u>https://doi.org/10.1007/s00254-005-0014-2</u>

- 351. Lv J.W., Deng Q.W., Zhang Y. Influence of radionuclides on farmland soil and creek sediment around a uranium mine in the southwest of China // Applied mechanics and materials. – 2014. – Vol. 455. – P. 23-27. <u>https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.455.23</u>
- 352. Ma W., Gao B., Guo Y., Sun Z., Zhang Y., Chen G., Zhu X., Zhang C. Occurrence and distribution of uranium in a hydrological cycle around a uranium mill tailings pond, Southern China // International journal of environmental research and public health. – 2020. – Vol. 17. – Iss. 3:773. https://doi.org/10.3390/ijerph17030773
- 353. Mace N., Wieland E., Dahn R., Tits J., Sceinost A.C. EXAFS investigation on U(VI) immobilization in hardened cement paste: influence of experimental conditions on speciation // Radiochimica acta. 2013. Vol. 101. P. 379-389. https://doi.org/10.1524/ract.2013.2024
- 354. Mahoney J., Slaughter M., Langmuir D., Rowson J. Control of As and Ni releases from a uranium mill tailings neutralization circuit: solution chemistry, mineralogy and geochemical modeling of laboratory study results // Applied geochemistry. –2007. – Vol. 22. – Iss. 12. – P. 2758-2776. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.06.021
- 355. Majdan M., Pikus S., Gajowiak A., Sternik D., Zięba E. Uranium sorption on bentonite modified by octadecyltrimethylammonium bromide // Journal of hazardous materials. – 2010. – Vol. 184. – Iss. 1-3. – P. 662-670. <u>https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.089</u>
- 356. Malaviya P., Singh A. Phytoremediation strategies for remediation of uraniumcontaminated environments: a review // Critical reviews in environmental science and technology. – 2012. – Vol. 42. – P. 2575-2647. <u>https://doi.org/10.1080/10643389.2011.592761</u>
- 357. Malikova I.N., Strakhovenko V.D., Ustinov M.T. Uranium and thorium contents in soils and bottom sediments of lake Bolshoye Yarovoye, western Siberia // Journal of environmental radioactivity. – 2020. – Vol. 211:106048. <u>https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.106048</u>
- 358. Managing environmental and health impacts of uranium mining. Le Seine Saint-Germain, Issyles-Moulineaux: Organisation for economic co-operation and development, nuclear energy agency-OECD/NEA, France, 2014. F-92130 (Available from: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/073/45073527.pdf).
- 359. Marshall T.A., Morris K., Law G., Mosselmans W., Bots P., Roberts H., et al. Uranium fate during crystallization of magnetite from ferrihydrite in conditions relevant to the disposal of radioactive waste // Mineralogical magazine. – 2015. –Vol. 79. – P. 1265-1274. https://doi.org/10.1180/minmag.2015.079.6.02
- 360. Mayrhofer K., Zemann A.J., Schnell E., Bonn G.K. Capillary electrophoresis and contactless conductivity detection of ions in narrow inner diameter capillaries // Analytical chemistry. – 1999. – Vol. 71. – Iss. 17. – P. 3828-3833 <u>https://doi.org/10.1021/ac9900190</u>

- 361. Mehta V.S., Maillot F., Wang Z., Catalano J.G. Giammar D.E. Effect of reaction pathway on the extent and mechanism of uranium(VI) immobilization with calcium and phosphate // Environmental science and technology. 2016. Vol. 50. P. 3128-3136. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06212
- 362. Mibus J., Sachs S., Pfingsten W., Nebelung C., Bernhard G. Migration of uranium(IV)/(VI) in the presence of humic acids in quartz sand: A laboratory column study // Journal of contaminant hydrology. – 2007. – Vol. 89. – Iss. 3-4. – P. 199-217. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2006.08.005
- 363. Mohamed S. Nagar, Walid M. Morsy, Mostafa et al. Potentiality of caro's acid in leaching of uranium from Abu-Rusheid mylonitic gneiss rocks, South Eastern Desert, Egypt, Results in Materials, Volume 11,2021 https://doi.org/10.1016/j.rinma.2021.100214
- 364. Moldovan B.J., Hendry M.J. Characterizing and quantifying controls on arsenic solubility over a pH range of 1–11 in a uranium mill-scale experiment // Environmental science and technology. – 2005. – Vol. 39. – Iss. 13. – P. 4913-4920. <u>https://doi.org/10.1021/es0482785</u>
- 365. Mühr-Ebert E.L., Wagner F., Walther C. Speciation of uranium: Compilation of a thermodynamic database and its experimental evaluation using different analytical techniques // Applied geochemistry. 2019. Vol. 100. P. 213-222. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.10.006
- 366. Munasinghe P.S., Madden M.E.E., Brooks S.C., Madden A.S.E. Dynamic interplay between uranyl phosphate precipitation, sorption, and phase evolution // Applied geochemistry. – 2015. – Vol. 58. – P. 147-160. <u>https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.04.008</u>
- 367. Murphy R.J., Lenhart J.J., Honeyman B.D. The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) to hematite in the presence of natural organic matter // Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects. – 1999. – Vol. 157. – Iss. 1-3. – P. 47-62. <u>https://doi.org/10.1016/s0927-7757(99)00115-6</u>
- 368. Naftz D.L., Fuller C.C., Davis J.A., Morrison S.T. Felt-corn E.M., Rowland R.C., Freethey G.W., Wilkowske C., Piana M. Field demonstration of three permeable reactive barriers to control uranium contamination in groundwater, Fry Canyon, Utah. In: Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers. Eds. Naftz, D.L., Morrison S.J., Fuller C.C., Davis J.A. – Amsterdam, Netherlands: Academic Press, 2002. – P. 402-434.
- 369. Nalivaiko, K.A., Skripchenko, S.Y., Titova, S.M. et al. Radioactive wastes from near-surface storage facility of uranium conversion production. J Radioanal Nucl Chem 332, 2499–2512 (2023). https://doi.org/10.1007/s10967-023-08912-6
- 370. Nagasaki S. Sorption of uranium (VI) on Na-montmorillonite colloids: Effect of humic acid and its migration // Studies in surface science and catalysis. – 2001 – Vol. 132. – P. 829-832. <u>https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)82214-X</u>

- 371. Naymushina O.S., Boguslavsky A.E. Sorption capacity of technogenic peat toward uranium ions at preservation of low-level radioactive waste storages: International multidisciplinary scientific geoconference surveying geology and mining ecology management, SGEM, 2020. – P. 725-730.
- 372. Nazina T., Babich T., Kostryukova N., Sokolova D., Abdullin R., Tourova T., Kadnikov V., Mardanov A., Ravin N., Grouzdev D., Poltaraus A., Kalmykov S., Safonov A., Zakharova E., Novikov A., Kato K. Ultramicrobacteria from nitrate-and radionuclide-contaminated groundwater // Sustainability science. – 2020. – Vol. 12. – Iss. 3. – P. <u>https://doi.org/10.3390/su12031239</u>
- 373. Neiva A.M.R., Carvalho P.C.S., Antunes I.M.H.R., Silva M.M.V.G., Santos A.C.T., Cabral Pinto M.M.S., Cunha P.P. Contaminated water, stream sediments and soils close to the abandoned Pinhal do Souto uranium mine, central Portugal // Journal of geochemical exploration. 2014. Vol. 136. P. 102-117. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.10.014
- 374. Newsome L., Morris K., Lloyd J.R. Uranium biominerals precipitated by an environmental isolate of Serratia under anaerobic conditions // Plos one. – 2015. – Vol. 10:e0132392. <u>https://doi.org/10.1371/journal.pone.0132392</u>
- 375. Newsome L., Morris K., Trivedi D., Atherton N., Lloyd J.R. Microbial reduction of uranium (VI) in sediments of different lithologies collected from Sellafield // Applied geochemistry. – 2014. – Vol. 51. – P. 55-64. <u>https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.008</u>
- 376. Niu Z., Fan Q., Wang W., Xu J., Chen L., Wu W. Effect of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium(VI) to attapulgite // Applied radiation and isotopes. 2009. Vol. 67. Iss.
 9. P. 1582-1590. <u>https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.03.113</u>
- 377. Niu Z., Wei X., Qiang S., Wu H., Pan D., Wu W., Fan Q. Spectroscopic studies on U(VI) incorporation into CaCO₃: effects of aging time and U(VI) concentration // Chemosphere. 2019. Vol. 220. P. 1100-1107. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.010</u>
- 378. Novikov A.P. Migration and concentration of artificial radionuclides in environmental objects // Geochemistry international. 2010. Vol. 48. Iss. 13. P. 1263-1387. https://doi.org/10.1134/S001670291013001X
- 379. Novikov A.P., Goryachenkova T.A., Kalmykov S.N., Vlasova I.E., Kazinskaya I.E., Barsukova K.V., Lavrinovich E.A., Kuzovkina E.V., Tkachev V.V., Myasoedov B.F. Speciation of radionuclides in colloidal matter of underground waters taken from observation wells // Radiochemistry. 2009. Vol. 51. Iss. 6. P. 649-653. https://doi.org/10.1134/S1066362209060162
- 380. Othmane G., Allard T., Menguy N., Morin G., Esteve I., Fayek M., Calas G. Evidence for nanocrystals of vorlanite, a rare uranate mineral, in the Nopal I low-temperature uranium deposit (Sierra Peña Blanca, Mexico) // American mineralogist. – 2013. – Vol. 98. – P. 518-521. <u>https://doi.org/10.2138/am.2013.4295</u>

- Othmane G., Allard T., Morin G. et al. Uranium Association with Iron-Bearing Phases in Mill Tailings from Gunnar, Canada. Environ. Sci. Technol. 2014, 47, <u>https://doi.org/10.1021/es401437y.</u>
- 382. Paradis C, Johnson RH, Tigar A.D., Sauer K.B., Marina O.C., Reimus P.W. Field experiments of surface water to groundwater recharge to characterize the mobility of uranium and vanadium at a former mill tailing site // Journal of contaminant hydrology. 2019. Vol. 229:103581 https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.103581
- 383. Parkhurst D. L., Wissmeier L., Phreeq R.M. A reaction module for transport simulators based on the geochemical model PHREEQC // Advances in water resources. – 2015. – Vol. 83. – P. 176-189. <u>https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2015.06.001</u>
- 384. Pashalidis, I., Buckau, G. U(VI) mono-hydroxo humate complexation. J Radioanal Nucl Chem 273, 315–322 (2007). <u>https://doi.org/10.1007/s10967-007-6860-5</u>
- 385. Payne R.B., Gentry D.M., Rapp-Giles B.J., Casalot L., Wall J.D. Uranium reduction by desulfovibrio desulfuricans strain G20 and a cytochrome c₃ mutant // <u>Applied and environmental</u> <u>microbiology.</u> – 2002. – Vol. 68. – Iss. 6. – P. 3129-3132. <u>https://doi.org/10.1128/AEM.68.6.3129-</u> 3132.2002
- 386. Payne T.E., Brendler V., Comarmond M.J., Nebelung C. Assessment of surface area normalisation for interpreting distribution coefficients (Kd) for uranium sorption // Journal of environmental radioactivity. – 2011. – Vol. 102. – Iss. 10. – P. 888-895. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.04.005
- 387. Peng, C.-Y. Korshin, G.V. Speciation of trace inorganic contaminants in corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems // Water resources. – 2011. – Vol. 45. – Iss. 17. – P. 5553-5563. <u>https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.017</u>
- 388. Petrov V.G., Vlasova I.E., Rodionova A.A., Yapaskurt V.O., Korolev V.V., Petrov V.A., Poluektov V.V., Hammer J., Kalmykov S.N. Preferential sorption of radionuclides on different mineral phases typical for host rocks at the site of the future Russian high level waste repository // Applied geochemistry. – 2019. – Vol. 100. – P. 90-95. <u>https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.11.007</u>
- 389. Plakunov V.K., Martyanov S.V., Teteneva N.A., Zhurina M.V. A universal method for quantitative characterization of growth and metabolic activity of microbial biofilms in static models // Microbiology. – 2016. – Vol. 85. – P. 509-513. <u>https://doi.org/10.1134/S0026261716040147</u>
- 390. Pozdniakov S.P., Bakshevskaya V.A. Zubkov A.A., Danilov V.V., Rybalchenko A.I. and Tsang C.-F. Modeling of waste injection in heterogeneous sand clay formations. In: Underground Injection science and technology, Berkeley California. – Berkeley, 2005. – P. 203-209.

- 391. Qafoku N.P., Icenhower J. Interactions of aqueous U(VI) with soil minerals in slightly alkaline natural systems // Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. – 2008. – Vol. 7. – P. 355-380. <u>https://doi.org/10.1007/s11157-008-9137-8</u>
- 392. Rai D., Felmy A.R., Hess N.J., Moore D.A., Yui M. A thermodynamic model for the solubility of UO_{2(am)} in the aqueous K⁺–HCO₃⁻–CO₃²–OH⁻–H₂O system // Radiochimica Acta. 1998. Vol. 82. P. 17-25. <u>https://doi.org/10.1515/ract-2016-2623</u>
- 393. Read D., Lawless T.A., Sims R.J., Butter K.R. Uranium migration through intact sandstone cores
 // Journal of contaminant hydrology. 1993. Vol. 13. Iss. 1-4. P. 277-289. https://doi.org/10.1016/0169-7722(93)90066-2
- 394. Reeder, R.J., Nuget, M., Tait, C.D., Morris D., Heald S.M., Beck K.M., Hess W., Lanzirotti A. Coprecipitation of uranium(VI) with calcite: XAFS, micro-XAS, and luminescence characterization
 // Geochimica et cosmochimica acta. 2001. Vol. 65. P. 3491-3503. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00647-0
- 395. Reerburgh W.S. A major sink and flux control for methane in marine sediments: anaerobic consumption. In: The dynamic environment of the ocean floor. Eds. Fanning K.A., Manheim R.T. Lexington books, Lexington, 1982. P. 203-218.
- 396. Regenspurg S., Margot-Roquier C., Harfouche M., Froidevaux P., Steinmann P., Junier P., Bernier-Latmani R. Speciation of naturally-accumulated uranium in an organic-rich soil of an Alpine region (Switzerland) // Geochimica et cosmochimica acta. – 2010. – Vol. 74. – Iss. 7. – P. 2082-2098. <u>https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.01.007</u>
- 397. Reiller P. Prognosticating the humic complexation for redox sensitive actinides through analogy, using the charge neutralization model, Annex 11, in: Humic Substances in Performance Assessment of Nuclear Waste Disposal: Actinide and Iodine Migration in the Far-Field (Second Technical Progress Report), G. BUCKAU (Ed.), Report FZKA 6969, Research Center Karlsruhe, 2004, ISSN 0947-8620.
- 398. Renshaw J.C., Butchins L., Livens F.R., May I., Charnock J.M., Lloyd J.R. Bioreduction of uranium: Environmental implications of a pentavalent intermediate // Environmental science and technology. – 2005. – Vol. 39. – Iss. 15. – P. 5657-5660. <u>https://doi.org/10.1021/es048232b</u>
- 399. Richter C., Müller K., Drobot B., Steudtner R., Großmann K., Stockmann M., Brendler V. Macroscopic and spectroscopic characterization of uranium(VI) sorption onto orthoclase and muscovite and the influence of competing Ca²⁺ // Geochimica et cosmochimica acta. – 2016. – Vol. 189. – P. 143-157. <u>https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.045</u>
- 400. Romanchuk A.Y., Vlasova I.E., Kalmykov S.N. Speciation of Uranium and Plutonium from Nuclear Legacy Sites to the Environment: A Mini Review // Frontiers in chemistry. 2020. Vol. 8: 630. <u>https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00630</u>

- 401. Runde W. Geochemical Interactions of Actinides in the Environment. In: Geochemistry of Soil Radionuclides. Eds. Zhang P.-C., Brady P.V. SSSA Special Publications, 2000. Vol. 59. P. 21-44. <u>https://doi.org/10.2136/sssaspecpub59.c2</u>
- 402. Rzhevskaia A.V, Romanchuk A.Y., Vlasova I.E., Semenkova A.S., Trigub A.L., Svetogorov R.D., Yapaskurt V.O., Paretskov E.N., Kalmykov S.N. Partitioning of uranium in contaminated bottom sediments: The meaning of fractionation // Journal of environmental radioactivity. 2021. P. 229-230:106539. <u>https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106539</u>
- 403. Sachs S., Geipel G., Mibus J., Bernhard G. Impact of humic acid on the uranium migration in the environment. In: Uranium in the environment. Mining impact and consequences. Eds. Merkel B.J., Hasche-Berger A. Berlin-Heidelberg: Springer, 2006. P. 107-116. <u>https://doi.org/10.1007/3-540-28367-6</u>
- 404. Safe Management of wastes from the mining and milling of uranium and thorium ores. Vienna: IAEA, 1987 84 p.
- 405. Safonov A.V., Babich T.L., Sokolova D.S., Grouzdev D., Tourova T.P., Poltaraus A.B., Zakharova E.V., Merkel A.Y., Novikov A.P., Nazina T.N. Microbial community and in situ bioremediation of groundwater by nitrate removal in the zone of a radioactive waste surface repository // Frontiers in microbiology. 2018. Vol. 9:1985. https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.01985
- 406. Safonov A.V., Boguslavskii A.E., Boldyrev K.A., Zayceva L.V. Biogenic factors of formation of geochemical uranium anomalies near the sludge storage of the Novosibirsk chemical concentrate plant // Geochemistry international. 2019. Vol. 57. Iss. 6. P.709-715. https://doi.org/10.1134/S0016702919060090
- 407. Safonov A.V., Boguslavsky A.E., Gaskova O.L., Boldyrev K.A., Shvartseva O.S., Khvashchevskaya A.A., Popova N.M. Biogeochemical modelling of uranium immobilization and aquifer remediation strategies near NCCP sludge storage facilities // Applied sciences. – 2021. – Vol. 11. – Iss. 6:2875. <u>https://doi.org/10.3390/app11062875</u>
- 408. Safonov A.V., Popova N.M., Ershov N.A., Artemiev G.D., Buslaeva P.A., Boguslavskiy A.E. Complex in situ bioremediation of upper aquifers near the uranium sludge depository // Limnology and freshwater biology. – 2020. – Vol. 1. – P. 32-33. <u>https://doi.org/10.31951/2658-3518-2020-A-4-1017</u>
- 409. Salama A., El Amin M.F., Sun S. Numerical investigation of high level nuclear waste disposal in deep anisotropic geologic repositories // Progress in nuclear energy. – 2015. – Vol. 85. – P. 747-755. <u>https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2015.09.004</u>

- 410. Salim R., Al-Subu M.M., Atallah A. Effects of root and foliar treatments with lead, cadmium and copper on the uptake, distribution and growth of radish plants // Environment international. 1993. Vol. 19. Iss. 4. P. 393-404. <u>https://doi.org/10.1016/0160-4120(93)90130-A</u>
- 411. Sasmaza A., Obek E. The accumulation of arsenic, uranium, and boron in Lemna gibba L. exposed to secondary effluents // Ecological engineering. 2009. Vol. 35. Iss. 10. P. 1564–1567. <u>https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.06.007</u>
- 412. Scheinost A.C., Hennig C., Somogyi A., Martinez-Criado G., Knappik R. Geochemical behavior of uranium in mine tailings at Freital, Germany: A μ-XRF, μ-XAFS and μ-XRD study // Geochimica et cosmochim acta. – 2006. – Vol. 70. – Iss. 18:A560. <u>https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1036</u>
- 413. Shahandeh H., Hossner L.R. Role of soil properties in phytoaccumulation of uranium // Water air soil pollution. 2002. Vol. 141. P. 165-180. <u>https://doi.org/10.1023/A:1021346828490</u>
- 414. Sharma, R.K., Putirka, K.D. & Stone, J.J. Stream sediment geochemistry of the upper Cheyenne River watershed within the abandoned uranium mining region of the southern Black Hills, South Dakota, USA. Environ Earth Sci 75, 823 (2016). <u>https://doi.org/10.1007/s12665-016-5522-8</u>
- 415. Shaw S.A., Hendry M.J., Essilfie-Dughan J., Kotzer T., Wallschläger D. Distribution, characterization, and geochemical controls of elements of concern in uranium mine tailings, Key lake, Saskatchewan, Canada // Applied geochemistry. –2011. – Vol. 26. – Iss. 12. – P. 2044-2056. <u>https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.07.002</u>
- 416. Shvartseva O.S., Boguslavsky A.E., Mashkova D.M. Application of mineral and organic modifications of peat near the sludge storage facility for uranium immobilization // IOP conference series: Earth and environmental science. – 2022. – Vol. 1093. – Iss. 1. – P. 1-6. <u>https://doi.org/10.1088/1755-1315/1093/1/012004</u>
- 417. 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
- 418. Silver M. Water leaching characteristics of uranium tailings from Ontario and Northern Saskatchewan // Hydrometallurgy. 1985. Vol. 14. Iss. 2. P. 189-217. https://doi.org/10.1016/0304-386X(85)90033-7
- 419. Singh N., Balasubramanian K. An effective technique for removal and recovery of uranium(vi) from aqueous solution using cellulose–camphor soot nanofibers // RSC Advances. 2014. Vol. 4. P. 27691-27701. https://doi.org/10.1039/C4RA01751J
- 420. Slavov A.K. General characteristics and treatment possibilities of dairy wastewater a review // Food technology and biotechnology. 2017. Vol. 55. Iss. 1. P. 14-28. https://doi.org/10.17113/ftb.55.01.17.4520

- 421. Smith K.F., Bryan N.D., Swinburne A.N., Bots P., Shaw S., Natrajan L.S., Mosselmans J.F.W., Livens F.R., Morris K. U(VI) behaviour in hyperalkaline calcite systems // Geochimica et cosmochimica acta. – 2015. – Vol. 148. – P. 343-359. <u>https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.09.043</u>
- 422. Sprynskyy M., Kovalchuk I., Buszewski B. The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution // Journal of hazardous materials. – 2010. – Vol. 181. – Iss. 1-3. – P. 700-707. <u>https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.069</u>
- 423. Stetten L., Lefebvre P., Le Pape P., Mangeret A., Blanchart P., Merrot P., Brest J., Julien A., Bargar J.R., Cazala C., Morin G. Experimental redox transformations of uranium phosphate minerals and mononuclear species in a contaminated wetland // Journal of hazardous materials. – 2020. – Vol. 384:121362. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121362
- 424. Stewart B.D., Amos R.T., Nico P.S., Fendorf S. Influence of uranyl speciation and iron oxides on uranium biogeochemical redox reactions // Geomicrobiology Journal. 2011. Vol. 28. Iss. 5-6. P. 444-456. <u>https://doi.org/10.1080/01490451.2010.507646</u>
- 425. Stockdale A., Bryan N.D. The influence of natural organic matter on radionuclide mobility under conditions relevant to cementitious disposal of radioactive wastes: A review of direct evidence // Earth-Science reviews. – 2013. – Vol. 121. – P. 1-17. <u>https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.02.007</u>
- 426. Stojanović M., Pezo L., Lačnjevac Č., Mihajlović M., Petrović J., Milojković J., Stanojević M. Biometric approach in selecting plants for phytoaccumulation of uranium // International journal of phytoremediation. – 2016. – Vol. 18. – P. 527-533. <u>https://doi.org/10.1080/15226514.2015.1115966</u>
- 427. Strakhovenko V.D., Gaskova O.L. 2018. Thermodynamic model of formation of carbonates and uranium mineral phases in lakes Namshi-Nur and Tsagan-Tyrm (Cisbaikalia) // Russian geology and geophysics. 2018 – Vol. 59. – Iss. 4. – P. 374-385. <u>https://doi.org/10.1016/j.rgg.2017.05.002</u>
- 428. Štrok, M., Smodiš, B. Fractionation of natural radionuclides in soils from the vicinity of a former uranium mine Žirovski vrh, Slovenia, Journal of Environmental Radioactivity, Volume 101, Issue 1, 2010, Pages 22-28, https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.08.006.
- 429. Štrok, M., Smodiš, B. Partitioning of natural radionuclides in sediments around a former uranium mine and mill. J Radioanal Nucl Chem 297, 201–207 (2013). https://doi.org/10.1007/s10967-012-2364-z
- 430. Sturchio N.C., Antonio M.R., Soderholm L., Sutton S.R., Brannon J.C. Tetravalent uranium in calcite // Science. – 1998. – Vol. 281(5379):971-3. https://doi.org/10.1126/science.281.5379.971
- 431. Stylo M., Alessi D.S., Shao P.P., Lezama-Pacheco J.S., Bargar J.R., Bernier-Latmani R. Biogeochemical controls on the product of microbial U(VI) reduction // Environmental science and technology. 2013. Vol. 47. Iss. 21: 12351-8. <u>http://dx.doi.org/10.1021/es402631w</u>

- 432. Suzuki Y, Mukai H, Ishimura T, Yokoyama T.D., Sakata S., Hirata T., Iwatsuki T., Mizuno T. Formation and geological sequestration of uranium nanoparticles in deep granitic aquifer // Scientific reports. – 2016. – Iss. 6:22701. <u>https://doi.org/10.1038/srep22701</u>
- 433. Suzuki Y., Kelly S., Kemmer K., Banfield J. Direct microbial reduction and subsequent preservation of uranium in natural near-surface sediment // Applied and environmental microbiology. – 2005. – Vol. 71. – P. 1790-1797. <u>https://doi.org/10.1128/AEM.71.4.1790-1797.2005</u>
- 434. Tan L., Wang J., Liu Q., Sun Y., Zhang H., Wang Y., Jing X., Liu J., Song D. Facile preparation of oxine functionalized magnetic Fe₃O₄ particles for enhanced uranium (VI) adsorption // Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects. 2015. Vol. 466. P. 85-91. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.020
- 435. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Analytical chemistry. 1979. Vol. 51. Iss. 7. P. 844-851. https://doi.org/10.1021/ac50043a017
- 436. The long-term stabilization of uranium mill tailings: final report of a coordinated research project
 2000–2004. IAEA. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2004. 309 p.
- 437. Tinnacher R.M., Nico P.S., Davis J.A., Honeyman B.D. Effects of fulvic acid on uranium(VI) sorption kinetics // Environmental science and technology. 2013. Vol. 47. P. 6214-6222. https://doi.org/10.1021/es304677c
- 438. Tracy C.L., Park S., Plevaka M., Bogdanova E. Opportunities for US-Russian collaboration on the safe disposal of nuclear waste // Bulletin of the atomic scientists. 2021. Vol. 77. Iss. 3. P. 146-152, <u>https://doi.org/10.1080/00963402.2021.1912276</u>
- 439. Tripathi R.M., Sahoo S.K., Jha V.N., Khan A.H., Puranik V.D. Assessment of environmental radioactivity at uranium mining, processing and tailings management facilities at Jaduguda, India // Applied radiation and isotopes. 2008. Vol. 66. Iss. 11. P. 1666-1670. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2007.12.019
- 440. Tsunashima A., Brindley G.W., Bastovanov M. Adsorption of uranium from solutions by montmorillonite: Composition and properties of uranyl montmorillonites // Clays and clay minerals.
 1981. Vol. 29. Iss. 1. P. 10-16. <u>https://doi.org/10.1346/CCMN.1981.0290102</u>
- 441. Uranium extraction technology. Annual report for 1993. Vienna: IAEA, 1994. 206 p.
- 442. USEPA technical report on technologically enhanced naturally occurring radioactive materials from uranium mining Vol. 1: Mining and reclamation background. Washington: U.S. Environmental protection agency, office of radiation and indoor air, 2008. EPA 402-R-08-005. 225 p.

- 443. Vodyanitskii Y.N., Mineev V.G. Degradation of nitrates with the participation of Fe(II) and Fe(0) in groundwater: A review // Eurasian Soil Science. 2015. Vol. 48. Iss. 2. P. 139-147. https://doi.org/10.1134/S1064229315020131
- 444. Voss I., Steinbüchel A. High cell density cultivation of Rhodococcus opacus for lipid production at a pilot-plant scale // Applied microbiology and biotechnology. 2001. Vol. 55. P. 547-555. https://doi.org/10.1007/s002530000576
- 445. Vukasinovic I., Todorovic D., Nikolic N.S., Radosavljevic-Mihajlovic A.S. Radioactivity measurements in soils surrounding four coal-fired power plants in Serbia by gamma-ray spectrometry and estimated dose // <u>Nuclear technology and radiation protection</u>. – 2014. – Vol. 29. – Iss. 4. – P. 296-306. <u>https://doi.org/10.2298/NTRP1404296V</u>
- 446. Walter M., Somers J., Bouexiere D., Rothe J. Local structure in solid solutions of stabilised zirconia with actinide dioxides (UO₂, NpO₂) // Journal of solid state chemistry. 2011. Vol. 184. Iss. 4. P. 911-914. <u>https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.02.014</u>
- 447. Wan J., Dong W., Tokunaga T. Method to attenuate U(VI) mobility in acidic waste plumes using humic acids // Environmental science and technology. 2011. Vol. 45. Iss. 6:2331-7. https://doi.org/10.1021/es103864t.
- 448. Wang G., Um W., Cantrell K.J., Snyder M.M.V., Bowden M.E., Triplett M.B., Buck E.C. Effects of hydrated lime on radionuclides stabilization of Hanford tank residual waste // Chemosphere. – 2017. – Vol. 185. – P. 171-177. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.103</u>
- Wang J., Liu J., Li H., Song G., Chen Y., Xiao T., Qi J., Zhu L. Surface water contamination by uranium mining/milling activities in northern Guangdong province, China // CLEAN-Soil, air, water. 2012. Vol. 40. Iss. 12. P. 1357-1363. <u>https://doi.org/10.1002/clen.201100512</u>
- 450. Wanty R.B., Goldhaber M.B., Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: accumulation of vanadium in sedimentary rocks // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1992. – Vol. 56. – Iss. 4. – P. 1471-1483. <u>https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90217-7</u>
- 451. Waseem A., Ullah H., Rauf M.K., Ahmad R.I. Distribution of natural uranium in surface and groundwater resources: a review // Critical reviews in environmental science and technology. 2015. Vol. 45. Iss. 22. P. 2391-2423. <u>https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1025642</u>
- 452. Wehrli B., Stumm W. Vanadyl in natural waters: Adsoprtion and hydrolysis promote oxygenation // Geochimca et Cosmochimica Acta. 1989. Vol. 53. Iss. 1. P. 69-77. https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90273-1
- 453. Wellman D.M., McNamara B.K., Bacon D.H., Cordova E.A., Ermi R.M., Top L.M., Dissolution kinetics of meta-torbernite under circum-neutral to alkaline conditions // Environmental chemistry. 2009. Vol. 6. P. 551-560.

- 454. Wersin P., Hochella M.F.J.R., Persson P., Redden G., Leckie J.O., Harris D.W. Interaction between aqueus uranium(VI) and sulfide minerals: spectroscopic evidence for sorption and reduction
 - // Geochimica et cosmochimica acta. 1994. -Vol. 58. P. 2829-2843. https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90117-1
- 455. Wiesmann U. Biological nitrogen removal from wastewater. In: Biotechnics/Wastewater.
 Advances in biochemical engineering/biotechnology. Springer: Berlin, Heidelberg, 1994. Vol. 51. P. 113-154. <u>https://doi.org/10.1007/BFb0008736</u>
- 456. World Uranium Geology, Exploration, Resources and Production. Vienna: IAEA, 2020. 988p.
- 457. Wright M.T., Stollenwerk K.G., Belitz, K. Assessing the solubility controls on vanadium in groundwater, northeastern San Joaquin Valley, CA // Applied geochemistry. 2014. Vol. 48. P. 41-52. <u>https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.06.025</u>
- Wu W.-M., Carley J., Fienen M., Mehlhorn T., Lowe K., Nyman J., Luo J., Gentile M., Rajan R., Wagner D., Hickey R., Gu B., Watson D.B., Cirpka O., Kitanidis P., Jardine P.M., Criddle C. Pilot-scale *in situ* bioremediation of uranium in a highly contaminated aquifer. 1. Conditioning of a treatment zone. // Environmental science and technology. 2006. Vol. 40. P. 3978-3985. https://doi.org/10.1021/es051954y
- 459. Xiao J., Chen Y., Zhao W., Xu J. Sorption behavior of U(VI) onto Chinese bentonite: Effect of pH, ionic strength, temperature and humic acid // Journal of molecular liquids. 2013. Vol. 188. P. 178-185. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.10.008
- 460. Yin M., Sun J., Chen Y et al. Mechanism of uranium release from uranium mill tailings under long-term exposure to simulated acid rain: Geochemical evidence and environmental implication, Environmental Pollution, Volume 244, 2019, P 174-181, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.018.
- 461. Yin M., Sun J., Chen Y et al. Uranium re-adsorption on uranium mill tailings and environmental implications, Journal of Hazardous Materials, Volume 416, 2021, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126153.
- 462. Yusan S., Erenturk S. Sorption behaviors of uranium(VI) ions on a-FeOOH // Desalination. –
 2011. Vol. 269. Iss. 1-3. P. 58-66. <u>https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.042</u>
- 463. Zakharova E.V, Kaimin E.P, Zubkov A.A., Makarova O.V., Danilov V.V. Effects of anthropogenic transformations of deep liquid radioactive waste repository-containing rocks on radionuclide migration. In: Underground injection science and technology. – Berkeley, 2005. – P. 201-220.
- 464. Zhang S., Pang S., Wang P., Guo C., Gyawu Addo F., Li Y. Responses of bacterial community structure and denitrifying bacteria in biofilm to submerged macrophytes and nitrate. // Scientific reports. – 2016. – Iss. 6:36178. <u>https://doi.org/10.1038/srep36178</u>
- 465. Zhu C., Hu F.Q., Burden D.S. Multi-component reactive transport modeling of natural attenuation of an acid groundwater plume at a uranium mill tailings site // Journal of contaminant hydrology. – 2001. – Vol. 52. – Iss. 1. – P. 85-108. <u>https://doi.org/10.1016/s0169-7722(01)00154-1</u>
- 466. Zuo R., Liu L., Jiang X., Guan X., Teng Y., Fei D., Yang J., Wang J.S. Factor influencing U(VI) adsorption onto soil from a candidate very low level radioactive waste disposal site in China // Nuclear technology and radiation protection. 2016. Vol. 31. Iss. 3. P. 268-276. https://doi.org/10.2298/NTRP1603268Z
- 467. Zuo R., Teng Y., Wang J. Modeling Migration of strontium in sand and gravel aquifer in the candidate VLLW disposal site // Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. 2009. Vol. 281. Iss. 3. P. 653-662. <u>https://doi.org/10.1007/s10967-009-0052-4</u>

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

- Богуславский А.Е. Инженерно-экологическое обследование площадки размещения сооружения 310 / Рук. Богуславский А.Е., исполн.: Ковалев В.П., Гаськова О.Л., Бобоедов С.М. [и др.]. // Отчет НИР по договору № 410-108 – Новосибирск, 2011. – 120 с.
- Богуславский А.Е. Инженерно-экологические обследования по объекту пункт хранения ТРО / Рук. Богуславский А.Е., исполн.: Гаськова О.Л., Бобоедов С.М., Сурнин А.И. [и др.]. // Отчет НИР по договору № 414-100 Новосибирск, 2014а. 161 с.
- Богуславский А.Е. Определение уровня воздействия второй секции хвостохранилища ОАО «НЗХК» на прилегающие территории и экологических последствий после её ликвидации / Рук. Богуславский А.Е., исполн.: Гаськова О.Л., Сурнин А.И., Шемелина О.В. [и др.]. // Отчет НИР по договору № 413-153. – Новосибирск, 20146. – 200 с.
- Богуславский А.Е. Радиационное обследование озера Качимовское / Рук. Богуславский А.Е., исполн.: Гаськова О.Л., Шемелина О.В. Сурнин А.И. [и др.]. // Отчет НИР по договору № 413-136/84243. – Новосибирск: ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук., 2014в. – 156 с.
- 5. Богуславский А.Е. Инженерно-экологическое обследование участков размещения хранилищ РАО (сооружение ТРАО, 40, 41, 313) / Рук. Богуславский А.Е., исполн.: Вахрушева Е.В. Гаськова О.Л. [и др.]. // Отчет НИР по договору № 13/13956-Д. – Новосибирск: ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, 2023. – Т 1. – 201 с.
- Ковалев В.П. Проведение экспериментально-геохимических исследований донных отложений хвостохранилища ОАО «НЗХК» для оценки их сорбционной активности и динамики миграции токсикантов / Рук. Ковалев В.П., исполн.: Разворотнева Л.И. Богуславский А.Е. [и др.]. // Отчет НИР по Х/Д № 76-00/21616. – Новосибирск, 2001. – 163 с.
- Ковалев В.П. Разработка способа изоляции ТРО с использованием модели локализации РАО на геохимических барьерах в природной среде (применительно к шахтному хранилищу ТРО, РЗ-5 СХК) / Рук. Ковалев В.П., исполн.: Шведенков Г.Ю., Владимиров А.Г., Богуславский А.Е. [и др.]. // Отчет НИР по Х/Д № 128-00. – Новосибирск, 2002а. – 143с.
- Ковалев В.П. Теоретические основы и технологические принципы бесконфликтного с окружающей средой захоронения высокорадиоактивных отходов» / Рук. Ковалев В.П., исполн.: Владимиров А.Г., Шведенков Г.Ю., Богуславский А.Е. [и др.]. // Отчет НИР по интеграционному проекту президиума СО РАН № 39. – Новосибирск, 20026. – 77с.
- 9. Ковалев В.П. Радиоэкологический мониторинг очистной техно-природной проточной системы 2-й секции хвостохранилища АО «НЗХК» в целях обеспечения оптимальных

режимов её дальнейшей эксплуатации» / Рук. Ковалев В.П., исполн.: Владимиров А.Г. Богуславский А.Е. Разворотнева Л.И. [и др.]. // Отчет НИР. – Новосибирск, 2003. – 83с.

- 10. Ковалев В.П. Экогеохимический анализ проточной системы хвостохранилища ОАО НЗХК; выбор оптимальных способов усиления ее очистных характеристик» / Рук. Ковалев В.П., исполн.: Владимиров А.Г., Богуславский А.Е. Разворотнева Л.И. [и др.]. // Отчет НИР по договору № 18-04/40505. Новосибирск: Минатом РФ, ОАО «НЗХК», Институт геологии СО РАН, 2005а. 162 с.
- 11. Ковалев В.П. Бентонит природный сорбент и катализатор/ Рук. Ковалев В.П., исполн. (от ИГМ СО РАН): Ревердатто В.В., Шведенков Г.Ю., Богуславский А.Е. [и др.]. Отчет НИР по интеграционному проекту президиума СО РАН № 107. – Новосибирск, 20056 – 185с.
- 12. Ковалев В.П. Прогноз изменения гидрологических и геохимических характеристик проточной системы хвостохранилища ОАО «НЗХК» при подъёме уровня второй секции хвостохранилища, выбор оптимальных режимов её эксплуатации / Рук. Ковалев В.П., исполн.: Богуславский А.Е. Кусковский В.С. Разворотнева Л.И. [и др.]. // Отчет НИР по договору № 206/50649. Новосибирск: Минатом РФ, ОАО «НЗХК», ООО «Сибирский геологический центр», 2006. 129 с.
- 13. Ковалев В.П. Изучение текущего уровня безопасности и прогнозный расчет оценки безопасности сооружения 40 и хранилища ТРАО и обоснование сети наблюдательных скважин / Рук. Ковалев В.П., исполн.: Богуславский А.Е. Бобоедов С.М., Сурнин А.И. [и др.]. // Отчет НИР по договору № 93-08. Новосибирск: Институт геологии и минералогии СО РАН, 2009а. 173 с.
- 14. Ковалев В.П. Изучение текущего уровня безопасности и прогнозный расчет оценки безопасности сооружения 313 и обоснование сети наблюдательных скважин / Рук. Ковалев В.П., исполн.: Богуславский А.Е. Бобоедов С.М., Сурнин А.И. [и др.]. // Отчет НИР по договору № 94-08. Новосибирск: Институт геологии и минералогии СО РАН, 20096. 162 с.
- 15. Ревердатто В.В. Разработка модели экобезопасной геоконсервации радионуклидов в алюмосиликатных матрицах на основе теории геохимических барьеров и экспериментальных исследований / Рук. Ревердатто В.В., исполн.: Ковалев В.П. [и др.]. // Отчет о НИР (заключит.). Новосибирск: ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, 2007. 373 с. Библиогр.: с. 201-212. № ГР 01200708639. Инв. № 02200705469.
- 16. Ревердатто В.В. Разработка экологически безопасной технологии консервации радионуклидов ядерного цикла в алюмосиликатных матрицах на основе легкоплавких бентонитовых глин / Рук. Ревердатто В.В., исполн.: Ковалев В.П. [и др.]. // Отчет о НИР

(заключит.). – Новосибирск: ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, 2006. – 163 с. - Библиогр.: с. 107-117. – № ГР 01200611045. - Инв. № 02200700534.

- 17. Грант РФФИ № 13-03-00032 «Термодинамическая модель миграции урана и сопутствующих элементов с подземными водами в пунктах хранения низкоактивных РАО» рук. Гаськова О.Л.
- 18. Грант РФФИ № 17-05-00707 «Прогноз и формы миграции урана в грунтовых водах окружающей среды шламохранилищ радиохимических предприятий и экспериментальное моделирование эффективности биогеохимических барьеров» рук. Богуславский.
- 19. Грант РФФИ № 20-05-00602) «Определение параметров псевдоколлоидных форм миграции урана в нестационарных условиях приповерхностных водоносных горизонтов природных и техногено-измененных систем» рук. Богуславский.
- 20. РНФ № 18-77-10029 «Иммобилизация тяжелых металлов природными и модифицированными биосорбентами» рук. Наймушина О.С.
- 21. РНФ № 23-27-00362 «Каскадное фракционирование форм нахождения техногенного урана в районе шламохранилища Новосибирского завода химконцентратов: экологическая оценка и прогноз распространения» рук. Шварцева О.С.