

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

На правах рукописи

ШЕМЕЛИНА ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ МИГРАЦИИ УРАНА
В НИЗКОРАДИОАКТИВНЫХ ХРАНИЛИЩАХ ОТХОДОВ
(НА ПРИМЕРЕ АО АЭХК)**

Специальность 25.00.09

Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Научный руководитель
кандидат геолого-минералогических наук
Богуславский А.Е.

Новосибирск – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
Глава 1. Свойства и поведение урана в природных и техноприродных системах в зоне гипергенеза.....	14
<i>Физические свойства урана</i>	14
<i>Химические свойства урана</i>	14
<i>Геохимия урана</i>	16
<i>Минералы урана</i>	30
<i>Торий</i>	31
<i>Радий</i>	32
<i>Торий-урановое отношение, уран-радиевый маркер</i>	33
Глава 2. Объект исследования.....	35
<i>Сооружение 310</i>	38
<i>Сооружение 311</i>	44
<i>Природные особенности района исследования</i>	48
<i>Геоморфология</i>	48
<i>Геология</i>	52
<i>Гидрология</i>	59
<i>Климат</i>	62
Глава 3. Методы исследований.....	64
Глава 4. Состояние подземных вод участка.....	77
Глава 5. Особенности РАО, свойства вмещающих грунтов и их взаимодействие.....	100
<i>Элементный и минеральный состав вмещающих грунтов</i>	100
<i>Состав РАО</i>	106
<i>Сорбционные свойства вмещающих грунтов</i>	110
<i>Аномалии</i>	114
Глава 6. Термодинамическое моделирование взаимодействия вода-порода и прогноз развития техно-природной системы.....	124
<i>Прогноз развития техно-природной системы</i>	132
Заключение	136
Список литературы	139

Сокращения, принятые в тексте

АО АЭХК – Акционерное общество Ангарский электролизный химический комбинат

ГГИС – горно-геологическая информационная система

ГИС-центр – центр геоинформационных систем

ГФУ – гексафторид урана

ИГМ СО РАН – институт геологии и минералогии Сибирского отделения Российской Академии Наук

ИНГГ СО РАН – институт нефтегазовой геологии и геофизики Сибирского отделения Российской Академии Наук

ИСП-МС - масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ИФХЭ РАН - институт физической химии и электрохимии Российской Академии Наук

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

НЗХК – Новосибирский завод химических концентратов

НИР – научно-исследовательские работы

НРАО – низкорadioактивные отходы

ОИГГМ СО РАН – объединенный институт геофизики, геологии и минералогии Сибирского отделения Российской Академии Наук

ПДК – предельно допустимые концентрации

РАО – радиоактивные отходы

РФА-СИ - рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения

РФФИ – российский фонд фундаментальных исследований

ССМ – смешаннослойные минералы

ТРАО (ТРО) – твердые радиоактивные отходы

ТЭЦ - теплоэлектроцентраль

ФГУП «Радон» - федеральное государственное унитарное предприятие Радон

ФЗ-190 – федеральный закон № 190

ЦГМС - центральная гидрометеостанция

ЦКП – центр коллективного пользования

ЭХЗ – электрохимический завод

Формулы минералов, упоминаемых в тексте

Апатит	$\text{Ca}_5(\text{F}, \text{OH})_2[\text{PO}_4]_3$
Браннерит	$(\text{U}^{4+}, \text{Ca}, \text{Th}, \text{Y}) [(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Брусит	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Вермикулит	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Гематит	Fe_2O_3
Гетит	$\alpha\text{-FeOOH}$
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Давидит	$\text{La}(\text{Y}, \text{U})\text{Fe}_2(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V})_{18}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{38}$
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Иллит	$\{\text{Al}_{2-x}(\text{OH})_2[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5]^{\infty\infty}_2\} \cdot \text{K}_{<1}(\text{H}_2\text{O})_n$
Кальцит	CaCO_3
Каолинит	$\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]^{\infty\infty}$
Кварц	SiO_2
Уранил-карбонатные комплексы	$\text{Na}_4 [\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3], \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$
Коффинит	$(\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x})$
Куприт	Cu_2O
Магнетит	FeFe_2O_4
Мирабилит	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Монацит	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th} \dots)\text{PO}_4$
Монтмориллонит	$\{(\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67})_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]^{\infty\infty}_2\} \cdot \text{Na}_{0.33}(\text{H}_2\text{O})_4$
Настуран	от UO_2 до U_3O_8
Пирит	FeS_2
Плагиоклаз	$(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_8$
Смектит	$\text{X}_{0.3}\text{Y}_{2-3}\text{Z}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O},$

где $\text{X}=\text{Ca}/2, \text{Li}, \text{Na}$; $\text{Y}=\text{Al}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$; $\text{Z}=\text{Al}, \text{Si}$

Стронцианит	SrCO_3
Сульфат уранила	UO_2SO_4
Торианит	$(\text{Th,U})\text{O}_2$
Торит	ThSiO_4
Уранат кальция	$\text{Ca}(\text{UO}_2)\text{O}_2$
Уранил-катион	UO_2^{2+}
Уранинит	UO_2
Уранофан	$(\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$
Ферригидрит	$5\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Флюорит	CaF_2
Хлорит	$\text{A}_{4-6}\text{Z}_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8,$

где $\text{A}=\text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}, \text{Zn}$; $\text{Z}=\text{Al}, \text{B}, \text{Fe}^{3+}, \text{Si}$

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований

Международное агентство по атомной энергии (МАГАТЭ) в 2014 году выпустило Специальное руководство по безопасности (IAEA Specific Safety Guide). В нем говорится, что всесторонняя характеристика участков размещения радиоактивных отходов (РАО) должна быть обоснована *научными исследованиями* для решения глобальной проблемы устойчивого развития биосферы. Прежде всего, это должно быть описание природной системы и ее значимых особенностей, событий и процессов, связанных с геологией, гидрологией, геохимией, метеорологией и т.д. Не менее важна и оценка пространственной и временной изменчивости участка предполагаемого захоронения РАО.

Именно с этих позиций были проведены комплексные исследования закономерностей миграции урана в хранилищах низкорadioактивных отходов (НРАО) на примере АО Ангарского электролизно-химического комбината (АО АЭХК). Комбинат работает с 1957 года, но первые научные исследования были проведены лишь в 1997 группой исследователей ОИГГМ СО РАН под руководством д.г.-м.н. Ковалева В.П. Основное внимание тогда было уделено хранилищу твердых радиоактивных отходов (ТРАО). Ряд вопросов, связанных с хранилищами пульпы с содержанием урана, оставался нерешенным.

После детальных полевых исследований, выполненных исследователями ИГМ СО РАН, в т.ч. автором, были оценены геохимические свойства вмещающих грунтов и подземных вод с точки зрения формирования условий, в которых естественным образом снижаются миграционные свойства радионуклидов. Кроме этого, исследовались процессы, способные влиять на растворимость и/или сорбцию радионуклидов. Такие данные позволяют обосновать технические усовершенствования и предусматривать меры безопасности при планировании аналогичных сооружений.

В России в целом работами такого рода заняты специалисты разных направлений, в т.ч. экологи и химики. Геологическими аспектами захоронения

РАО занимался академик Лаверов Н.П. На протяжении последних двух десятков лет выполняются работы на различных предприятиях топливно-ядерного цикла, направленные на решение как локальных проблем, так и с целью создания и развития фундаментальных основ безопасного хранения и захоронения РАО (Жариков и др., 2013; Бондарева, 2015; Митев и др., 2018; Чернышова и др., 2018; Богуславский, 2013; Леонова и др., 2005; Карпенко и др., 2018; Мониц, 2013; Зубков и др., 2007; Самсонова и др., 2008; Александрова, 2008; Кузьменкова и др., 2011; Величкин и др., 2008; Андреев и др., 2013; Мокров и др., 2018 и многие другие)

Законодательно приоритетность таких исследований определена Указом Президента РФ №176 19 апреля 2017 г. В этом документе особое внимание уделено задачам по предотвращению загрязнения поверхностных и подземных вод, повышения уровня утилизации отходов, в том числе радиоактивных, об активизации фундаментальных и прикладных научных исследований в области охраны окружающей среды и природопользования. Данная диссертация посвящена решению именно такого рода задач.

Объектом исследования является техноприродная система, включающая грунты и подземные воды шламового поля АО АЭХК и прилегающих территорий. Шламовое поле представляет собой накопительную площадку с наземными и подземными сооружениями для хранения низкорadioактивных отходов, расположенную в непосредственной близости от комбината.

Цель исследования состоит в определении влияния шламохранилищ низкорadioактивных отходов на прилегающие к ним участки с количественной оценкой техногенных воздействий в долгосрочной перспективе, как основы природоохранной деятельности.

Для достижения обозначенной цели были поставлены следующие **задачи:**

1. Определение форм нахождения урана при миграции загрязнений за пределы комплекса хранилищ РАО.

2. Характеристика буферных свойств вмещающей среды: ёмкости вмещающих грунтов, типов возникающих геохимических барьеров и формирующихся на них вторичных геохимических аномалий.

3. Определение направления и обратимости изменений во вмещающих породах, вызванных дренажными потоками от границ хранилища, на основании изучения минерального состава грунтов на микроуровне.

4. Оценка долгосрочного влияния шламохранилищ на грунтовые воды и вмещающие грунты участка и прилегающих территорий.

Фактический материал и личный вклад автора. На изучаемом участке во время полевых работ были отобраны материалы из шести скважин глубиной от 6 до 12.5м. Всего проанализировано порядка сотни образцов грунтов и почв, более трех десятков проб грунтовых вод, образцы шлама. Кроме того, в распоряжении автора были данные мониторинга химического состава грунтовых вод по наблюдательным скважинам за почти 12 лет, предоставленные комбинатом. В общей сложности различными методами выполнено порядка 2000 элементо-определений.

Основная часть работ проводилась при непосредственном участии автора, начиная от планирования места проходки скважин, а также – пробоотбор и пробоподготовка, лабораторные анализы (титриметрический метод) и эксперименты, обработка полученных данных, в том числе методами ГИС, написание статей.

Защищаемые положения.

1. Состояние подземных вод в зоне влияния шламохранилищ урансодержащих низкорadioактивных отходов АО АЭХК обусловлено наличием инфильтрационного стока высокоминерализованных щелочных нитратных растворов. Главными компонентами стока являются ионы NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ .

2. Инфильтрация высокоминерализованных растворов из шламохранилищ приводит к изменению свойств вмещающих грунтов – загипсованию, а также к преобразованию смектитов и смешаннослойных минералов (ССМ) с преобладанием смектитовых пакетов в ССМ с преобладанием иллитовых

пакетов. Концентрация урана в подстилающих грунтах в некоторых пунктах опробования превышает фон в 2-4 раза и достигает 6-11 г/т. Сорбированный на этих грунтах уран находится преимущественно в подвижной форме (до 50%).

3. При консервации хранилища ожидается постепенное исчезновение гидрохимической аномалии в подземных водах участка вследствие разбавления фоновыми грунтовыми водами: сдвиг рН в сторону нейтрального, снижение минерализации, основным ведущими ионами будут HCO_3^- и Ca^{2+} . В существующих геохимических условиях количество урана (всего около 4 тонн), которое может быть потенциально вынесено стоками из шламохранилищ, сопоставимо с объемами урана, мигрирующего в природе.

Научная новизна. На примере шламового поля АО АЭХК впервые проведено комплексное геохимическое изучение техно-природной системы участка хранения низкорadioактивной пульпы с остаточным содержанием урана с целью определения механизмов выноса урана. Дана оценка изменяющихся геохимических параметров на прилегающих территориях после остановки основных производств комбината и долговременной консервации хранилищ РАО. Определены формы нахождения урана при миграции загрязнений за пределы комплекса хранилищ РАО. Отмечены изменения во вмещающих грунтах и охарактеризованы их свойства.

Практическая значимость. Полученные данные позволяют проследить ореолы загрязнения, закономерности распределения ионов, концентрации которых превышают ПДК элементов в воде (Na^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^-), формы нахождения урана. На основе полученных характеристик участка шламового поля сделан прогноз дальнейших миграционных путей урана, поступающего из хранилища РАО. Подсчитанный объем выноса урана при текущем состоянии хранилищ и при сценариях опасных геологических условий (подтопления) позволяет оценить экологическую опасность последствий современной технологической деятельности.

Соответствие результатов работы научной специальности. Работа выполнена по специальности 25.00.09 «геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых», которая предполагает исследования в области знаний о формах нахождения и поведения химических элементов в природных и техногенных процессах, об условиях концентрирования и рассеяния элементов.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены и обсуждены на научных конференциях: XIII международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле», Москва, 2012; XIX национальная конференция по использованию Синхротронного Излучения «СИ-2012», Всероссийская молодежная конференция «Использование синхротронного излучения», Новосибирск, 2012; VII Международная научно-практическая конференция «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде», Семипалатинск, Казахстан, 2012; IV Международная конференция «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека», Томск, 2013; The 8th International Conference Interfaces Against Pollution (IAP) «Interfaces in Water and Environmental Science», Netherland, 2014; Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 120-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР профессора Ф.Н. Шахова «Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах», Новосибирск, 2014; Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2015, Москва, 2015; Всероссийская международная конференция с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами», Владивосток, 2015; V Международная конференция «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека», Томск, 2016; 15th Water-Rock Interaction International Symposium WRI-15, Evora, Portugal, 2016; Совещание, приуроченное к 60-летию Института геологии и геофизики СО АН СССР «Геология и

минералогия Северной Евразии», Новосибирск, 2017; II International Symposium «Clays and Ceramics», Riga, 2018.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ (статей и тезисов докладов), в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК и/или индексируемых в системе Web of Science.

1. Богуславский А.Е., Гаськова О.Л., **Шемелина О.В.** Миграция урана в грунтовых водах района шламохранилища Ангарского электролизного химического комбината // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. - № 5. – С. 515-529
2. **Шемелина О.В.**, Богуславский А.Е., Колмогоров Ю.П. Определение содержания радиоактивных элементов в шламоотстойниках и вмещающих грунтах // Известия РАН. Серия физическая. - 2013. - Т. 77. - № 2. - С. 220-223.
3. Gaskova OL, Boguslavsky AE, **Shemelina OV** Uranium release from contaminated sludge materials and uptake by subsurface sediments: Experimental study and thermodynamic modeling APPLIED GEOCHEMISTRY. - 2015. - V. 55. - 152-159 DOI: 10.1016/j.apgeochem.2014.12.018
4. Богуславский А.Е., Гаськова О.Л., **Шемелина О.В.** Геохимическая модель влияния шламохранилищ низкоактивных РАО на окружающую среду при выводе из эксплуатации // Радиохимия, Т.58, № 3, 2016. С. 279-283.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы из 136 наименований; содержит 38 рисунков и 18 таблиц; всего 154 страницы.

Благодарности. Работа выполнена под руководством к.г.-м.н. Богуславского А.Е. в тесном сотрудничестве с д.г.-м.н. Гаськовой О.Л. Выражаю им благодарность за возможность работы с уникальным материалом, постановку задачи исследования, своевременные консультации и

обсуждение на всех этапах работы. Кроме того, термодинамическое моделирование, выполненное в соавторстве с О.Л. Гаськовой, позволило существенно дополнить работу и стало основой для теоретического прогноза развития техноприродной системы. Благодарю представителей АО «АЭХК», предоставивших возможность работы на площадках комбината: зам.ген.директора по капитальному строительству Шаповалова П.Н.; начальника отдела подготовки производства Бирюка А.Н.; сотрудников отдела по капитальному строительству Кардову А.С. и Беляеву И.А.; начальника отдела ООС Тунину О.А.; инженера отдела ООС Шаповалова С.П.; начальника отдела развития уранового производства Дудкина В.В. (должности сотрудников указаны на 2011 год). Также выражаю благодарность коллегам по лаборатории № 213: д.г.-м.н. Шарапову В.Н., д.г.-м.н. Мазурову М.П., д.г.-м.н. Рябову В.В., к.г.-м.н. Разворотневой Л.И., к.ф.-м.н. Перепечко Ю.В. за терпеливое внимание к докладам по теме диссертации на внутрилабораторных семинарах и конструктивные советы. Автор глубоко признательна с.н.с. ИНГГ СО РАН к.г.-м.н. Юркевич Н.В. за неоценимую помощь в проведении экспериментальных работ. Аналитические работы были бы невозможными без участия Колмогорова Ю.П. и Дубовой В.П. Благодарю сотрудников ГИС-центра ИГМ и, особенно, к.г.-м.н. Лямину В.А. за помощь и наставничество в освоении методов ГИС и трехмерном моделировании объекта. Также искреннюю благодарность выражаю коллегам из ИГЕМ РАН: к.г.-м.н. Крупской В.В., д.г.-м.н. Мохову А.В. и Закусину С.В. за теплый прием и всестороннюю помощь при проведении исследований. Особую благодарность выражаю к.г.-м.н. Лазаревой Е.В., без чьих советов было бы трудно довести работу до финальной стадии. Кроме того, хочется сказать огромное спасибо всем моим родным и друзьям за их поддержку и неизменную веру в мои силы.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках НИР № 410-108 и грантов РФФИ № 13-05-00032 А и 17-05-00707 А.

ГЛАВА 1

Свойства и поведение урана в природных и техноприродных системах в зоне гипергенеза

Физические свойства урана

Уран – металл серебристого цвета на свежеполитрованной поверхности, быстро тускнеющий на воздухе до темно-серого цвета. Уран является одним из самых тяжелых металлов периодической системы: его плотность при комнатной температуре составляет 19,04 г/см³. Температура плавления 1133°C; температура кипения 3813°C. Одна из важнейших характеристик урана – теплопроводность, составляющая (при 300 К) 27,6 Вт/м*К, что в 2 раза меньше, чем у железа и в 13 раз - чем у меди. Электропроводность относительно низкая – при 300 К сопротивление составляет 28 мкОм/см (Некрасов, 1970; Жерин, 2010). Атомная масса урана равна 238,07.

Химические свойства урана

Уран принадлежит к семейству актиноидов (Глинка, 1977; Жерин, 2010; Реми, 1966), которые являются f-элементами; для них характерно заполнение третьего снаружи электронного слоя (подуровня 5f), в то время как первый и второй наружный слои остаются неизменными. В электронной оболочке урана валентными являются электроны 5f³ 6d¹ 7s², энергия подуровней 5f и 6d почти равна, а значит легко осуществляются электронные переходы. Этим объясняется поливалентность урана: его степень окисления может изменяться от +2 до +6. При этом валентные состояния +2 и +3 непрочны из-за близких энергий связей внешних электронов (5f и 6d), а состояния +4 и +6 являются стабильными при нормальных условиях. В строении электронной оболочки урана присутствует семь слоев, соответственно радиус атома достаточно большой и составляет 1.54 Å. Ионные радиусы равны соответственно: U³⁺ – 1.022 Å, U⁴⁺ – 0.929 Å, U⁵⁺ – 0.87 Å, U⁶⁺ – 0.79 Å.

Высокое отрицательное значение E_0 (-1,8 В) дает возможность легко отдавать электроны и сообщает элементу восстановительные свойства и

высокую химическую активность: уран может взаимодействовать почти со всеми элементами, за исключением благородных газов. На воздухе при комнатной температуре (25⁰ C) уран достаточно устойчив. При повышении температуры до 100⁰C порошок урана воспламеняется. С водой реагирует в тонкоизмельченном состоянии при комнатной температуре. В водных растворах присутствует в простых ионных формах (U⁴⁺) и оксоионных (уранил-ион UO₂²⁺). В разбавленных кислотах уран растворяется с выделением водорода и образованием солей урана.

Уран – радиоактивный элемент и имеет три природных изотопа - 238, 235 и 234. Наиболее распространенным является U²³⁸ (99.2739%), его период полураспада составляет 4.51*10⁹ лет. Количество U²³⁵ составляет 0.7205%, его период полураспада – 7.13*10⁸ лет. Менее всего в природе U²³⁴ – 0.0056%, его период полураспада – 2.475*10⁸ лет (Основные черты..., 2013).

Радиоактивные элементы образуют последовательные цепочки распада, т.н. радиоактивные ряды. Поскольку периоды полураспада U²³⁸ и U²³⁵ соизмеримы с возрастом Земли, их ряды распадов называют естественными (также к таковым относится ряд тория). В каждом ряду элементы превращаются от тяжелых к более легким, заканчиваясь образованием стабильных изотопов свинца, содержание которых медленно возрастает (Родыгина, 2006). Цепочка, инициированная U²³⁸, называется урановым рядом, а U²³⁵ дает актино-урановый ряд.

Урановый ряд: $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} \rightarrow ^{234}\text{Pa} \rightarrow ^{234}\text{U} \rightarrow ^{230}\text{Th} \rightarrow ^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn} \rightarrow ^{218}\text{Po} \rightarrow ^{214}\text{Pb} \rightarrow ^{214}\text{Bi} \rightarrow ^{214}\text{Po} \rightarrow ^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$.

Актинно-урановый ряд: $^{235}\text{U} \rightarrow ^{231}\text{Th} \rightarrow ^{231}\text{Pa} \rightarrow ^{227}\text{Ac} \rightarrow ^{227}\text{Th} \rightarrow ^{223}\text{Ra} \rightarrow ^{219}\text{Rn} \rightarrow ^{215}\text{Po} \rightarrow ^{211}\text{Pb} \rightarrow ^{211}\text{Bi} \rightarrow ^{211}\text{Po} \rightarrow ^{207}\text{Tl} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$.

Радиоактивный распад непрерывен, необратим и не зависит от внешних факторов. То есть при накоплении некоторого количества какого-либо элемента, мы можем с определенной уверенностью говорить о количестве распавшегося предшествующего элемента. Ряды радиоактивного распада стремятся к установлению равновесия, которое называется вековым

(секулярным). При установлении векового равновесия число распадающихся атомов каждого изотопа (кроме родоначальника) равно количеству вновь образованных атомов дочерних элементов. Вековое равновесие выражается формулой $N_1\lambda_1 = N_2\lambda_2 = N_3\lambda_3 = \dots = N_n\lambda_n$, где N_1 – количество атомов первого элемента, λ_1 – его постоянная радиоактивного распада и т.д. Время установления такого равновесия зависит от периода полураспада наиболее долгоживущего (среди дочерних) члена ряда и составляет $\sim 10 \cdot T_{1/2}$ самого долгоживущего члена ряда (кроме родоначальника).

Геохимия урана

Содержание урана в земной коре составляет $(2-4) \cdot 10^{-4}$ % масс. В кислых магматических и осадочных глинистых породах отмечается более высокий кларк ($3,5 \cdot 10^{-4}$ и $3,2 \cdot 10^{-4}$ % масс соответственно), чем в основных ($5 \cdot 10^{-5}$ % масс) и ультраосновных ($3 \cdot 10^{-7}$ % масс) породах. Основное количество урана приходится на объекты биосферы, осадочной оболочки и гранитного слоя (Перельман, 1989). Тем не менее, уран не биогенный элемент и не концентрируется в живых организмах, его содержание в них всегда меньше, чем в окружающей среде. Основная масса урана, связанная с органическим веществом, концентрировалась в нем после отмирания организма – в продуктах его распада. (Основные черты..., 2013). Содержание урана в воде оценивается по разным данным от 10^{-8} до 2 г/л (в кислых рудничных водах), в среднем $\sim 10^{-6}$ г/л, в растениях - $10^{-4} - 10^{-9}$ % масс (Основные черты..., 2013; Жерин, 2010).

Поскольку работа в целом посвящена особенностям поведения урана в техно-природной системе, сформированной в приповерхностной зоне, в этой главе будут рассмотрены параметры, влияющие на подвижность урана прежде всего в зоне гипергенеза. Эта зона по определению Л.С. Евсеевой и А.И. Перельмана (1962) развивается в верхних частях земной коры под воздействием атмосферы, поверхностных вод и биологических факторов. Зона гипергенеза характеризуется отсутствием высоких давлений и незначительным диапазоном температуры. Основными факторами миграции

здесь являются грунтовые и метеорные воды, а также играет роль присутствие органического вещества.

Уран в природных соединениях находится в четырех- или шестивалентном состоянии в виде оксидов, сульфатов, нитратов и т.п. Четырехвалентные соединения слабо растворимы, а шестивалентный уран образует устойчивый в природных условиях комплексный катион уранильной группы $(\text{UO}_2)^{2+}$, что обеспечивает возможность его водной миграции. (Основные черты..., 2013).

Валентное состояние урана, и, как следствие, его подвижность, более всего зависит от окислительно-восстановительного потенциала среды (Eh) и кислотно-щелочного баланса (pH). В несколько меньшей степени влияют температура, структура почвы, содержание органических соединений и активность микроорганизмов. Рассмотрим подробнее влияние каждого из компонентов.

Окислительно-восстановительная (redox) обстановка. Изменение валентности урана (с 6+ на 4+) в водопроницаемых породах происходит главным образом в результате резкой смены окислительного состояния (Eh от +200 до +600 мВ) подземных вод на восстановительное (Eh -100 мВ и ниже). Такие изменения происходят на коротких интервалах от первых до сотен метров, то есть на восстановительных геохимических барьерах. Разновидности урана 6+ преобладают в более окислительных обстановках, соответственно в восстановительных – уран 4+ (Путилина и др., 2014). Появлению благоприятных условий для восстановления урана в естественной геохимической среде способствует наличие ионов с низкой степенью окисления (например, S^{2-} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , в том числе в составе сложных анионов $[\text{S}^{4+}\text{O}_3]^{2-}$, $[\text{N}^{3+}\text{O}_2]^-$ и др.), а также атомарный водород и реакционно способное органическое вещество (Летувнинкас, 2002).

pH растворов влияет на поведение четырех- и шестивалентного урана следующим образом: в кислом растворе U^{4+} является восстановителем для Fe^{3+} , Mn^{4+} , V^{5+} , Mo^{6+} , а U^{6+} является окислителем для Cu^+ , Sn^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} .

В щелочных растворах U^{6+} является окислителем для Fe^{2+} , превращая его в лимонит и восстанавливаясь до U^{4+} (Основные черты, 2013). Интервал значений pH, в котором сорбция урана наиболее легко осуществима, небольшой и составляет 4,5-5,5 (Путилина и др., 2014).

По А.И. Летувнинкасу (2002) взаимосвязь значений pH и Eh определяется уравнением

$$Eh = E_0 - 0.059 \cdot pH, \quad (1.1)$$

где E_0 – стандартный потенциал протекания реакции окисления-восстановления при $pH = 0$. Для урана значение E_0 составляет +0,41. Эта величина рассчитана для комнатной температуры +25°C. При повышении температуры стандартный потенциал также имеет тенденцию к увеличению.

Существование той или иной формы нахождения урана в растворе определяется взаимным сочетанием значений pH и Eh. Эту зависимость отражает диаграмма Пурбэ (рис. 1.1).

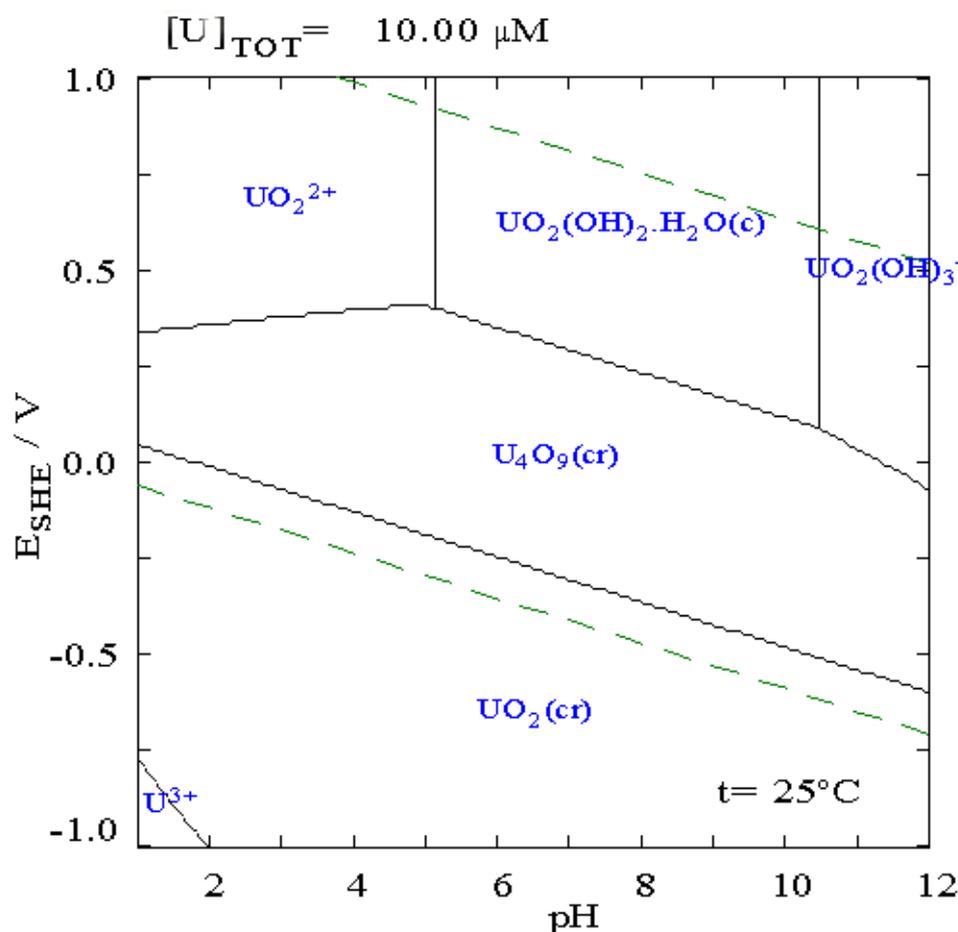


Рис. 1.1. Диаграмма Пурбэ для соединений урана. Поля устойчивости окислов урана при 25°C в водной среде без комплексообразователей (The chemistry of the actinide..., 2010)

Одним из ключевых элементов, оказывающим влияние на миграцию урана, является железо. В присутствии Fe^{2+} шестивалентный уран как правило восстанавливается до четырехвалентного. На процесс восстановления влияет минеральная форма существования железа: так, например, в присутствии гетита восстановление более благоприятно нежели в присутствии ферригидрита (Boland et al, 2014). Железо в магнетите далеко не всегда восстанавливает уран до устойчивой формы $4+$, довольно часто формируются квазиустойчивые соединения урана $5+$ (Ilton et al, 2010). Полному восстановлению урана способствуют примеси титана в природных магнетитах за счет образования новых геометрических связей $\text{U}(4+) - \text{Ti}$ в структурной решетке минерала (Latta, 2013). Также и микроэлементы, содержащиеся в природной структуре пирита, могут влиять на его действия по отношению к урану и мешать полному восстановлению до формы $4+$ (Yang et al, 2014). Примесное железо на поверхностях монтмориллонита в абиотическом восстановлении урана приводит к формированию изолированной молекулярной поверхности соединения урана $4+$. Максимум восстановления наблюдался при pH 8.5 (Chakraborty et al., 2010). Отмечено, что размерность соединений оксидов железа (в частности, гематита) на скорость восстановления урана $6+$ практически не влияет (Zeng, 2011). При этом, скорости восстановления урана, сорбированного глиноземом, в значительной мере зависят от размера пор последнего. Уран $6+$, сорбированный глиноземом с мезо- и большим размером пор, быстро и полностью восстанавливался до наночастиц уранинита (Jung et al, 2012).

Температура и климатические условия в целом также имеют влияние на окислительно-восстановительную обстановку участка. Концентрация урана в подземных водах становится более высокой при дефиците атмосферных осадков и высоких среднегодовых температурах на площади инфильтрации. В аридном климате грунтовые воды обогащены ураном. В засушливых зонах остатки растений быстро окисляются и не дают почвенных (органических) кислот. Возникает щелочная реакция, при которой за счет углекислоты

воздуха развиваются карбонаты. Наблюдается последовательность: уранаты → уранил-карбонаты → уранил-силикаты (Основные черты..., 2013). В условиях гумидного климата выносимые урановые соединения накапливаются в водоемах и, разлагаясь, осаждаются, сорбируются коллоидным материалом и отлагаются в осадках водоемов.

Сезонные изменения концентраций урана в грунтовых водах отмечает M.Efstathiou (2014) в связи с повышением окислительного потенциала системы из-за значительного поступления метеорных вод в сезон дождей. Чередование засушливых и дождливых периодов заметно сказывается на редокс-потенциале системы, а значит некоторое количество урана будет постоянно переходить из одной формы в другую (от 6+ к 4+ и наоборот). Однако, как показывают исследования (Plton et al., 2006; Campbell et al. 2012) уран 4+ может быть устойчив к повторному окислению при смещении естественно восстановленной зоны в более окислительные условия вадозной зоны. Менее проницаемые слои и более высокое содержание органики могло создать восстановительную микросреду, где уран 4+ мог быть защищен от окисления. Низкопроницаемые зоны могли создать биогеохимически благоприятные условия для стабилизации восстановительных условий и связанных с ними элементов (например, урана) в аллювиальном водоносном слое. Связь с биомассой и глинами может также служить устойчивости урана 4+ к окислению, обеспечивая диффузную границу для окислителей (например, растворенному кислороду). Кроме того, минералы, тесно связанные с ураном 4+, могут также играть стабилизирующую роль (например, окислительная буферность, обеспеченная фазами сульфида железа). Линзы естественно восстановленных отложений могут быть распространены в аллювиальных водоносных слоях и из-за их способности накапливать и стабилизировать микроэлементы и окислительно-восстановительно-активные фазы.

Распределение урана по глубине, как в подземных водах, так и в вышерасположенной зоне аэрации, подчинено «вертикальной» гидрогеохимической зональности. В естественных условиях источником

урана являются горные породы, и, конечно, урановые аккумуляции (рудопроявления, месторождения) в месте их присутствия. В верхней части гидрогеохимического разреза велико влияние кислорода, содержащегося в метеорных водах, а также присутствующего в зоне аэрации и в верхних горизонтах подземных вод. Ниже по разрезу окислительная обстановка, как правило, постепенно сменяется восстановительными условиями. Эти условия формируются в присутствии биологически активного органического вещества или в связи с заменой кислородных вод на углекисло-азотные. Кроме того, с глубиной увеличивается содержание растворенных солей, и по общей минерализации вод также можно выделить различные зоны. Такая вертикальная зональность прослеживается на глубинах от нескольких десятков метров до первых километров в зависимости от местных геологических и климатических условий. (Основные черты..., 2013). Таким образом, в верхней зоне с высоким окислительно-восстановительным потенциалом, происходит окисление урана до шестивалентного состояния и его переход в растворы (миграция). Переход в раствор для подвижных форм урана зависит от формы нахождения урана в целом. Так, например, в кислых средах ($\text{pH} < 4.25$) это легкорастворимый сульфат уранила UO_2SO_4 , в щелочных средах (pH около 10,6) - легкорастворимый комплексный карбонат $\text{Na}_4 [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, и в широком интервале pH - легкорастворимые щелочно-гуматные соединения. Относительно легко может переходить в раствор и уран, ранее сорбированный новообразованными гидроокислами марганца, глинистыми минералами и т.п. (Основные черты..., 2013).

С увеличением глубины и снижением окислительно-восстановительного потенциала системы концентрации урана в водах снижаются до $n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-8}$ г/л. Снижение E_h и содержания урана обратно пропорционально содержанию биологически активных органических соединений. Также влияет и количество карбонат- и гидрокарбонат-ионов. Влияние их выражается в значительном затруднении осаждения урана, извлеченного из пород, особенно при высоких значениях pH (Основные

черты..., 2013; Титаева, 1992, Gaskova et al., 2015). С ростом концентрации углекислоты в водах уменьшается активность уранил-иона и снижается Eh восстановления урана. В широко развитых в природе нейтральных и щелочных водах с рН 7.0-8.5 преобладающей формой нахождения урана в окислительных условиях, по расчетам Г.Б. Наумова (1959), являются уранил-карбонатные комплексы $UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2^{2-}$ и $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. В техногенных карбонатных растворах наблюдается следующая связь между Eh и рН в системе (рис 1.2). При рН 4 восстановление начинается при Eh +100 мВ и благоприятно развивается, поскольку уран 4+ формирует $U(OH)_4$ и $U(OH)_5^-$. Для рН 6 начинает доминировать формирование карбонатных комплексов с ураном 6+. Для восстановления урана требуются более низкие редокс-потенциалы. При рН 8 для восстановления уже требуются обстановки с отрицательными значениями Eh. В свою очередь формы нахождения урана в виде $U(OH)_4$ и карбонатные комплексы урана 6+ «фиксируют» степень окисления в растворе. Очевидно, что процесс восстановления сильно зависит от концентрации карбонатов (Paranicolaou et al, 2010).

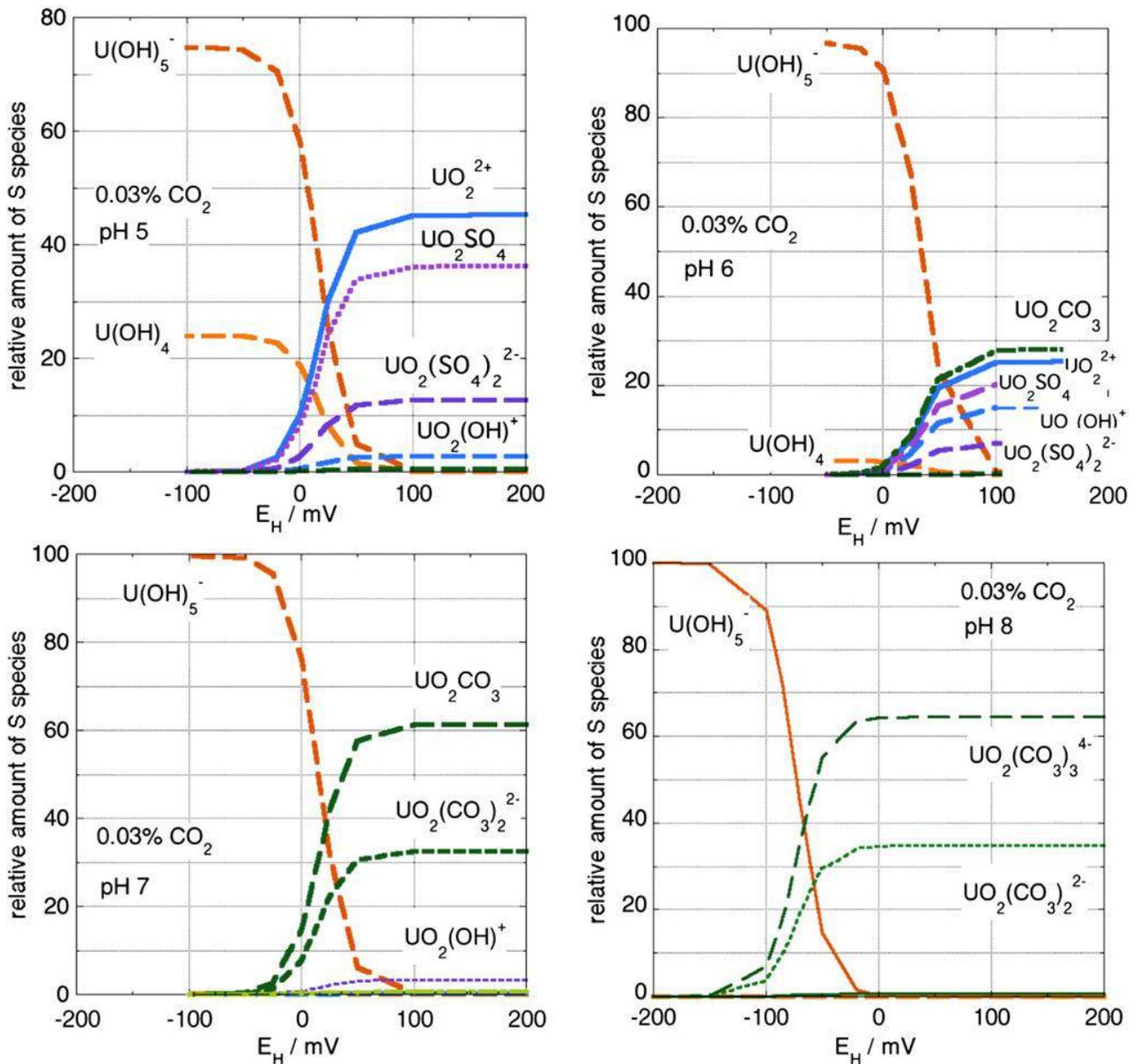


Рис.1.2. Распределение форм нахождения урана в зависимости от значений pH и Eh (по Paranicolaou et al, 2010).

На общий баланс окислительно-восстановительной системы присутствие других компонентов оказывает влияние в том случае, если они являются потенциал-задающими. Под потенциал-задающей системой понимают ту окислительно-восстановительную пару, которая оказывает существенное геохимическое влияние на Eh природной воды, т.е. перестраивает другие окислительно-восстановительные пары в соответствии с собственным редокс-потенциалом. Чтобы выполнить роль потенциал-задающей системы, химический элемент переменной валентности должен

быть преобладающим по массе и реакции его разновалентных форм с разновалентными формами других элементов (не только электрохимические в растворе, но и другие, включая переход из фазы в фазу) должны протекать достаточно быстро и кинетически обратимо. При наличии в водах нескольких возможных потенциал задающих систем ведущей станет та, скорости реакций в которой максимальны (Крайнов и др., 2004).

В природных водах такими потенциал-задающими компонентами являются системы кислорода O_2/H_2O и серы SO_4^{2-}/H_2S . По совокупности характеристик А.И. Перельман выделяет соответствующие типы природных обстановок: окислительную и восстановительную сероводородную (сульфидную). В окислительной обстановке в водах присутствует свободный кислород и/или другие сильные окислители. Соответственно многие химические элементы с переменной валентностью находятся в так называемых высших формах окисления (Cr^{6+} , V^{5+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , U^{6+} , Mo^{6+} , N^{5+} и др.). Значения Eh изменяются в широком диапазоне: для кислой среды (pH 3,0-6,5) от +0,3 до +0,5 В; для нейтральной и слабощелочной (pH 6,5-8,5) от +0,15 до +0,3 В; для сильнощелочной (pH > 8,5) от -0,05 до +0,15 В. Такая обстановка в наибольшей мере повышает миграционные способности урана.

При восстановительной (сульфидной) обстановке в водах присутствуют растворенные сероводород H_2S и сульфид-ионы (HS^- , S_2^{2-} , S^{2-}). Свободный кислород, Fe^{2+} и другие халькофильные химические элементы в растворенном состоянии в водах отсутствуют. Значения Eh обычно ниже 0, в щелочной среде иногда понижаются до -0,3 В (Летувнинкас, 2002). Восстановительная обстановка наиболее благоприятна для перехода урана в неподвижную форму U^{4+} .

Также в природных условиях выделяют (Крайнов и др., 2004) частные потенциал-задающие системы: железа, органических веществ и водорода. Система железа наиболее проявлена бывает в бескислородных и бессульфидных типах подземных вод. При наличии кислорода и отсутствии органики окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} и последующий гидролиз с образованием

труднорастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выводят железо из подземных вод. Однако, в присутствии органических веществ (преимущественно фульво- и гуминовых кислот) концентрации железа достигают $n - n \cdot 10$ мг/л и образуются устойчивые комплексные соединения с органическими веществами. Меньшая часть Fe^{3+} вовлекается в процесс гидролиза и диапазоны pH и Eh существования железа в подземных водах расширяются.

Что касается соединения урана с органическим веществом, то имеет значение не количество органического вещества, а характер органических соединений. Особое значение для образования элементоорганических соединений имеют вещества гумусового происхождения – фульво- и гуминовые кислоты. Эти вещества составляют 50-90% от природных органических веществ, присутствующих в подземных водах, но максимальное значение они имеют в подземных водах верхних водоносных горизонтов, химический состав которых формируется под влиянием процессов, происходящих в почвенном покрове. (Крайнов и др., 2004).

Хотя считают (Newsome et al., 2014), что часто сорбционные процессы доминируют над биоредукцией урана, влияние микробных сообществ на восстановление урана достаточно велико. Многие разновидности бактерий показывают восстановительные способности (Phillips et al., 2015). Естественное биовосстановление стимулируется на тех участках, где возрастает концентрация органического углерода в тонкозернистом материале, но при низкой водопроницаемости (Campbell et al., 2012). При рассмотрении профиля донных осадков (озера Тажеранской группы, Иркутская обл.) в верхней части разреза обнаруживается преимущественно биогенное накопление урана (Страховенко и др., 2016). Биогеохимические процессы с вовлечением урана достаточно разнообразны и играют заметную роль в регулировании форм нахождения и подвижности урана. Но, поскольку в предлагаемой работе биогенная составляющая протекающих процессов не рассматривается, в литературный обзор такие работы практически не включены.

Техногенная среда, в которой происходит выщелачивание, миграция и осаждение радионуклидов, имеет свои отличительные особенности. Прежде всего, как указывает Н.А. Титаева (1992), это формы соединений, в которых загрязняющие радионуклиды поступают в окружающую среду. Вторая значимая особенность – сопутствующие макрокомпоненты, поступающие в составе радионуклидного загрязнения. Они изменяют химический состав грунтовых вод и грунтов, физико-химические условия среды, что приводит к интенсификации процессов миграции и может приводить к несвойственной природным системам дифференциации радионуклидов.

Формирование такой техногенной среды с присутствием радионуклидов зачастую происходит на площадках объектов атомной энергетики. Такими объектами являются атомные электростанции (АЭС), районы добычи урана, предприятия обогащения урана, производство тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), хранение и переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ), места закачки жидких РАО под землю. На АО АЭХК образуются три основных вида твердых отходов. Во-первых, это сульфат кальция (гипс или ангидрит), образующийся при реакции фтористого кальция (флюорита) с серной кислотой. Остаток после отбора фтористого водорода нейтрализуют гидроокисью кальция (известковым молоком), и полученную пульпу направляют в отвал, принадлежащий ТЭЦ. В отвале пульпа смешивается с золой от сжигания угля. Поскольку сульфат и фторид кальция мало растворимы, они оседают вместе с золой ТЭЦ. Вторым видом твердых отходов – осадок, образующийся при нейтрализации известковым молоком вод от процесса регенерации урана из локальных стоков и аэропромвыбросов. Эта пульпа поступает в специальные накопители (шламоотстойники). Вода из этих сооружений фильтруется в подземные горизонты и в настоящее время в водоемы не сбрасывается. Опасности для природной среды этот вид твердых отходов не представляет, так как содержание урана в нем мало. Третий вид отходов - отработанный содовый раствор со скрубберов, улавливающих уран, который поступает на анионообменные колонны. Уран в виде трикарбонатного

комплекса уранила эффективно сорбируется анионитом. Процесс ведется периодически. После насыщения анионита уран удаляется путем промывки бикарбонатом аммония и направляется на регенерацию, а очищенный от урана раствор – вновь на скрубберы. Часть этого раствора подщелачивается известковым молоком, и полученная пульпа сбрасывается в шламоотстойник (Отчет...«Проведение экологического...», 2007).

В результате состав отходов, размещенных в шламоотстойнике, представлен карбонатными и гипсовыми шламами. Богуславским А.Е. (2013) рассмотрены формы соединений урана, образованные в технологическом процессе и поступающие в окружающую среду в виде низкорadioактивных отходов. Основными минеральными фазами шламов являются гипс, кальцит, флюорит. Экспериментальное выщелачивание шламов показало, что во всех изученных образцах присутствует заметная доля подвижного урана (5-26%), которая при контакте шламов с метеорными или грунтовыми водами будет переходить в раствор и выноситься за пределы хранилищ. Основная масса урана (40-92,5%) содержится в карбонатной фракции и способны мигрировать только при изменении кислотности контактирующих с ними растворов (рис. 1.3).

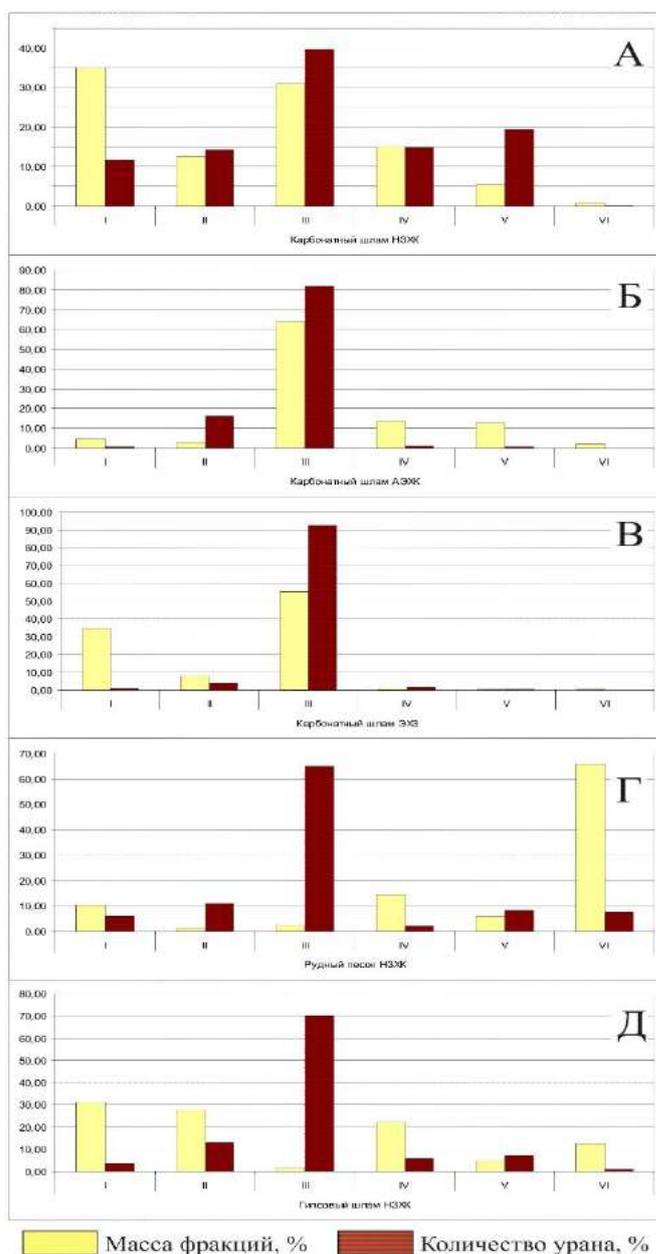


Рис 1.3. Распределение массы фракций в образцах (светлое) и масса содержащегося в них урана (темное) в процентах.

Номера фракций:

I – водорастворимая,

II – обменная,

III карбонатная,

IV – оксиды и гидроксиды Fe и Mn,

V – органика,

VI – силикаты.

А – карбонатный шлам Новосибирского завода хим.концентратов (НЗХК),

Б – карбонатный шлам АЭХК,

В – карбонатный шлам электрохимического завода (ЭХЗ),

Г – рудный песок НЗХК,

Д – гипсовый шлам НЗХК (по Богуславский, 2013)

Как уже отмечалось, в производственном процессе используется кислота, которая впоследствии в некотором количестве поступает в окружающую среду из хранилищ. Остаточное содержание кислот, в том числе азотной, в растворах пульпы может достигать n г/л (Гаськова, Богуславский, 2015). Экспериментально оценено влияние нитратов на иммобилизационные свойства урана в восстановительной приповерхностной зоне (Wu et al., 2010). В этих условиях нитраты восстанавливались до нитритов, аммония и азота, что способствовало снижению количества сульфидов и некоторому возрастанию количества Fe^{2+} с последующим его снижением. Миграция урана происходила

при образовании нитритов и окислении урана 4+ до 6+ окислами железа в присутствии нитратов.

Кислые загрязненные воды не только приносят нехарактерные элементы в естественную обстановку, но и активно взаимодействуют с вмещающими грунтами, вынося из них некоторые элементы. Так проявляется растворение карбонатов с выносом Ca^{2+} , полевых шпатов с выносом K^+ и образованием каолинита. В результате таких процессов элементы, содержащиеся в карбонатных и силикатных породах (Ca, Al, Fe, Pb, Cu, Zn, Si и др.) переходят в водную фазу (Крайнов, 2004).

Еще одной отличительной особенностью техногенных систем является наличие температурных аномалий в месте поступления загрязняющих веществ (поллютантов). По данным (Летувнинкас, 2002; Перельман, 1989) повышение среднегодовой температуры на 10°C увеличивает скорость протекания реакций разложения минералов и горных пород в коре химического выветривания в среднем в 2-2,5 раза. Также с изменением температуры связано растворение газовых компонентов в водах, в частности углекислоты. С понижением температуры растворимость газов увеличивается и относительно холодные воды зоны умеренного климата оказываются активно участвующими в процессах окисления и выщелачивания. При возрастании температуры также повышается биологическая активность микроорганизмов, что способствует ускорению химических преобразований минералов.

Минералы урана

Основная масса урана в осадочных породах с нормальным и наднормальным кларковым содержанием не измененных вторичными процессами поверхностного окисления не образует самостоятельных минералов. (Основные черты..., 2013).

Минералы урана делят на первичные, образовавшиеся при формировании земной коры, и вторичные – те, что образовались на более поздних стадиях ее развития под действием тех или иных природных

факторов. Урановые минералы образуются на всех стадиях эндогенного минералообразования. Минералы подразделяются на соединения 4-валентного и 6-валентного урана (соли уранила). Минералы 2-, 3- и 5-валентного урана в природе до сих пор не найдены. (Основные черты, 2013).

В настоящее время насчитывается чуть менее двух сотен урановых и урансодержащих минералов (Иванов, 1997; Соболева, 1957). Все они являются кислородными соединениями. Наиболее распространенные минералы – уранинит (UO_2), настуран (от UO_2 до U_3O_8), коффинит $(U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x})$, уранофан $(Ca(UO_2)_2SiO_3(OH)_2 \cdot 5H_2O)$, браннерит $(U^{4+}, Ca, Th, Y) [(Ti, Fe)_2O_4] \cdot nH_2O$, давидит $La(Y,U)Fe_2(Ti,Fe,Cr,V)_{18}(O,OH,F)_{38}$. Развитие высокоточной диагностической аппаратуры позволяет открывать новые урансодержащие минералы (Сокол и др., 2016; Pekov et al., 2012; Walenta, Theye, 2012; Дойникова, 2012). Однако, в техноприродных средах до сих пор не обнаружены минеральные фазы урана.

При рассмотрении миграционных особенностей урана, нельзя не упомянуть о торий-урановом отношении и уран-радиевом равновесии, характеризующими процессы привноса – выноса урана. Кратко рассмотрим физико-химические свойства тория и радия.

Торий

Торий является первым членом группы актиноидов, строение электронной оболочки атома - $6d^27s^2$ или $5f^6d^7s^2$. По химическим свойствам торий имеет больше сходства с редкоземельными элементами второй подгруппы IV группы, что связано с близкими величинами ионных радиусов (Th^{4+} 0,0984 нм) (Жерин, 2010; Иванов, 1997).

Чаще всего торий имеет валентность 4+, также возможны степени окисления 3+ и 2+. Ион Th^{4+} склонен к образованию комплексных соединений, чему способствует большой заряд, малый радиус и большое число электронных уровней. Из растворимых соединений тория наиболее интересны

его комплексные соединения с анионами различных кислот (хлоридами, нитратами, карбонатами и др.) (Бекман, 2006).

Торий радиоактивен, стабильных изотопов у этого элемента нет. В природе распространен изотоп ^{232}Th (практически 100% всего тория). Также встречаются ^{227}Th , ^{230}Th , ^{231}Th , ^{234}Th . Известно девять искусственных радиоактивных изотопов тория. Период полураспада ^{232}Th составляет $1,39 \cdot 10^{10}$ лет. Это альфа-излучатель и родоначальник ториевого радиоактивного ряда: $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{228}\text{Ra} \rightarrow ^{228}\text{Ac} \rightarrow ^{228}\text{Th} \rightarrow ^{224}\text{Ra} \rightarrow ^{220}\text{Rn} \rightarrow ^{216}\text{Po} \rightarrow ^{212}\text{Pb} \rightarrow ^{212}\text{Bi} \rightarrow ^{208}\text{Tl} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$ (Родыгина, 2006).

Торий относится к типично литофильным элементам и концентрируется преимущественно в верхних слоях литосферы. Кларк тория в осадочных породах - 8,5г/т. Минералов тория известно несколько десятков, в основном это оксиды, менее распространены фосфаты и карбонаты. Основными промышленными минералами тория являются монацит $(\text{Ce, La, Th} \dots)\text{PO}_4$, торит ThSiO_4 и торианит $(\text{Th,U})\text{O}_2$. (Бекман, 2006; Иванов, 1997). Известно, что месторождения тория, в отличие от урана, не образуются в низкотемпературных гидротермально-водородных и экзогенных условиях (Иванов, 1997).

В грунтовых водах содержание тория изменяется от 0,0п до п00 мкг/л. Максимальный коэффициент водной миграции наблюдается в кислых и щелочных водах. До 90% содержания тория в подземных водах приурочено к коллоидно-взвешенной фазе, доля которой снижается при увеличении концентрации органических веществ (Рачкова и др, 2010; Иванов, 1997)

В почвах торий практически полностью (98.3–99.9%) и очень прочно сорбируется почвами из растворов (Рачкова и др, 2010).

Радий

Радий относится ко II группе периодической системы, является типичным щелочноземельным элементом. По своим химическим свойствам радий имеет сходство с барием, благодаря близости величин атомных радиусов (металлический радиус атома радия 0,235 нм, радиус иона Ra^{2+} 0,144

нм). По аналогии с другими щелочноземельными элементами электронная оболочка радия имеет конфигурацию $7s^2$, соответственно единственной степенью окисления является +2 (Бекман, 2006; Глинка, 1977; Жерин, 2010; Реми, 1966).

Радий высокорadioактивен – металл и его соединения светятся за счет собственного излучения. В природе существуют четыре изотопа радия: ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra . Радий-226 наиболее долгоживущий, его период полураспада составляет 1602 года. Остальные изотопы являются короткоживущими (6,7 лет, 3,6 дня и 11,2 дня соответственно) (Бекман, 2010).

Кларк радия составляет 1,02 мкг/т. Радий и продукты его распада широко распространены в природе и являются одним из основных источников естественного радиоактивного фона. Общее содержание ^{226}Ra может быть оценено по соотношению ^{226}Ra и ^{238}U , которое для равновесного состояния равно $3,4 \cdot 10^{-7}$, т.е. в урановых рудах, являющихся главным его источником, на 1 т урана приходится не более 0,34 г радия. Собственных минералов радий не образует (Иванов, 1997; Бекман, 2010).

В поверхностных и подземных водах концентрация радия не превышает $10 \cdot 10^{-12}$ г/л. Радий довольно легко выщелачивается водами из горных пород, но повышенные концентрации SO_4^{2-} и CO_3^{2-} в воде способствуют соосаждению радия с сульфатами и карбонатами Ca и Ba. В хлоридных грунтовых водах радия обычно на порядок больше, чем в сульфатных поверхностных. Концентрации элемента способствуют сульфатные геохимические барьеры в зоне окисления. Также участки обогащения радием отмечаются в донных илистых осадках в местах разгрузки трещинных вод, благодаря сорбции радия на коллоидных и глинистых частицах осадка. В почвах кислого ряда, характерных для гумидной климатической зоны, концентрация ^{226}Ra , как правило, превышает равновесную концентрацию с ^{238}U . Содержание радия здесь коррелирует с содержанием глинистых минералов, гидроксидов Fe, Mn, Al, органического вещества, что указывает на его сорбционное или ионообменное происхождение. В черноземах и почвах аридной

климатической зоны радий накапливается на карбонатных и сульфатных испарительных барьерах, соосаждаясь с карбонатами и сульфатами других щелочноземельных металлов (Бекман, 2010).

Торий-урановое отношение, уран-радиевый маркер

Торий-урановое отношение – общепринятый параметр, характеризующий физико-химические условия среды образования горных пород (Геологический..., 1973). Это отношение является чувствительным индикатором изменений в окислительно-восстановительных условиях среды, поскольку основано на химическом сходстве четырехвалентного тория с четырехвалентным ураном и резким отличием от шестивалентного урана (Баранов, Титаева, 1973).

Соотношение между отдельными членами природных радиоактивных рядов отражают происходящие в породах и водной среде процессы. Так особенностью радионуклидных спектров горных пород в зоне гипергенеза является постоянный избыток изотопов радия и тория над генетически связанными с ними изотопами урана за счет постоянного выноса последних. Однако, для лесостепных районов Южного Урала и Южной Сибири встречаются и обратные соотношения. Вероятно, в сульфатно-карбонатной среде, характерной для зоны выветривания этих районов, торий более подвижен, чем радий, соосаждающийся с сульфатами и карбонатами бария и кальция (Титаева, 1992).

По сравнению с ураном миграционная способность тория значительно ниже. Одной из причин является малая устойчивость растворимых соединений тория в растворе. Как типичный элемент-гидролизат торий мигрирует в растворах преимущественно в пределах области выщелачивания (Баранов, Титаева, 1973).

В обзоре Л.П. Рихванова (2016) отмечено, что отношение Th/U в водах гидросферы колеблется от 0,0001 до 10 и более. Наименьшие значения отношения, как правило, характерны для пресных вод, формирующихся в присутствии урановых аккумуляций, а также для высокоминерализованных

озерных вод Тувы, Монголии и т.п. районов. Вероятной причиной преобладания тория над ураном в водах может быть разница в формах их нахождения в растворе.

Уран-радиевый маркер представляет собой отношение урана, определенного прямыми методами (например, рентгено-флюоресцентный анализ) к урану, определенному по активности радия. Если отношение $U/U(\text{Ra}) > 1$, можно говорить об относительно недавнем привносе урана в систему. Соответственно если отношение $U/U(\text{Ra}) < 1$, то наблюдается вынос урана из системы. Чем сильнее данный индикатор отклоняется от единицы, тем более интенсивно происходит процесс миграции урана. В.П. Ковалев отметил (1996), что радий в поверхностных и подземных водах переносится преимущественно с твердыми взвешьями, уран же переносится и в растворенных и в твердофазных формах.

ГЛАВА 2

Объект исследования

В работе рассмотрена техноприродная система, сложившаяся на шламовом поле Ангарского электролизного химического комбината (АО АЭХК). Основное внимание уделено сбрасываемым отходам, грунтам, вмещающим хранилища этих отходов, и подземным водам участка.

Ангарский электролизный химический комбинат (г. Ангарск, Иркутская область) - это один из четырёх центров по производству обогащенного урана, построенных в СССР (рис.2.1). До сих пор на территории нашей страны, помимо АО АЭХК, такими предприятиями являются АО Уральский электрохимический комбинат (г. Новоуральск), АО Сибирский химический комбинат (г. Северск), АО ПО Электрохимический завод (г.Зеленогорск).



Рис.2.1. Общий вид на промплощадку АО АЭХК (фото из отчета по экологической безопасности АО АЭХК за 2015г.)

Ангарский комбинат 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, что существенно снизило энергопотребление и способствовало улучшению экологической обстановки в регионе. Общая схема производства приведена на рис. 2.2.

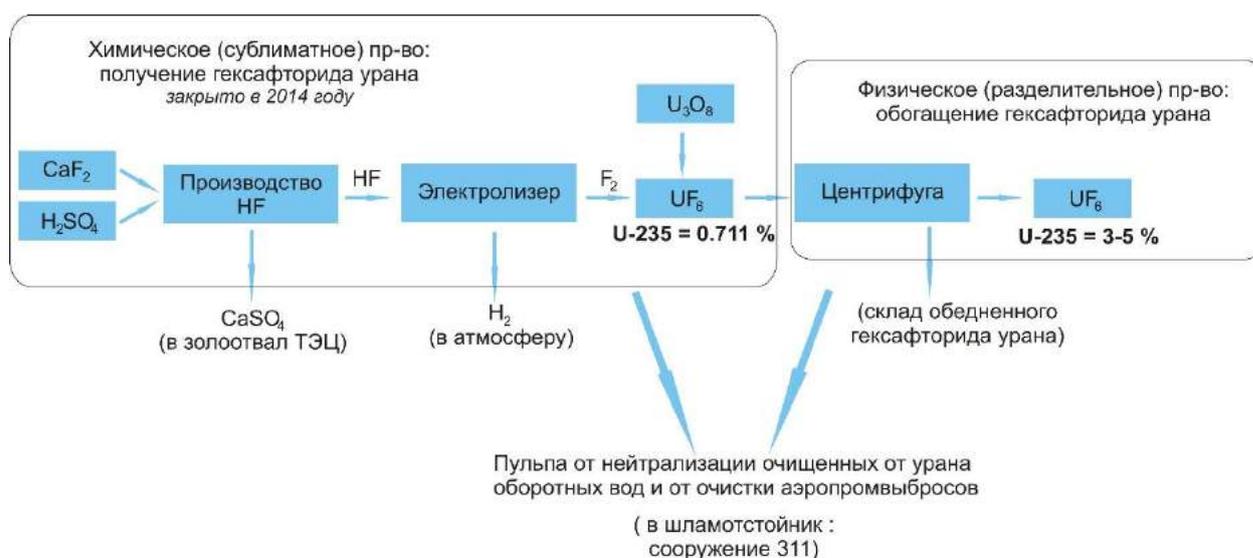


Рис.2.2. Общая схема производства. Конечный продукт – обогащенный гексафторид урана.

1 апреля 2014 года (по данным официального сайта комбината) сублиматное производство было остановлено. В настоящее время АЭХК получает исходное урановое сырье природного происхождения в виде закиси-окиси (U₃O₈) и 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 отвалный гексафторид урана направляется для дальнейшей переработки в АО «ПО ЭХЗ» (г.Зеленогорск).

Деятельность АО «АЭХК» сертифицирована в соответствии с системой менеджмента качества ISO 9001:2000 и системой экологического менеджмента ISO 14001:2004 в системах сертификации Российского регистра и IQNet.

Отходы производственной деятельности комбината сконцентрированы в двух основных сооружениях: № 310 – хранилище твердых радиоактивных отходов (ТРО) и № 311 – шламоотстойнике для приема пульпы с остаточным содержанием урана. Участок, на котором расположены эти хранилища, называется шламовым полем и находится в нескольких сотнях метров от производственных площадей комбината.

Таким образом, объектом исследования является техноприродная система, включающая в себя шламовое поле, а также вмещающие грунты и подземные воды на территории на расстоянии порядка 1000м в северо-западном и юго-восточном направлениях и ограниченные с юго-запада дорогой и промплощадкой АЭХК, а с северо-востока отстойником-водохранилищем ТЭЦ (рис. 2.3).

Описание сооружений для хранения низкорadioактивных отходов, их технические и эксплуатационные характеристики, характер наполнения, качественный и количественный состав содержимого даны по материалам (Рабочий проект консервации, 2004; Акт санитарного обследования хранилищ, 2003).

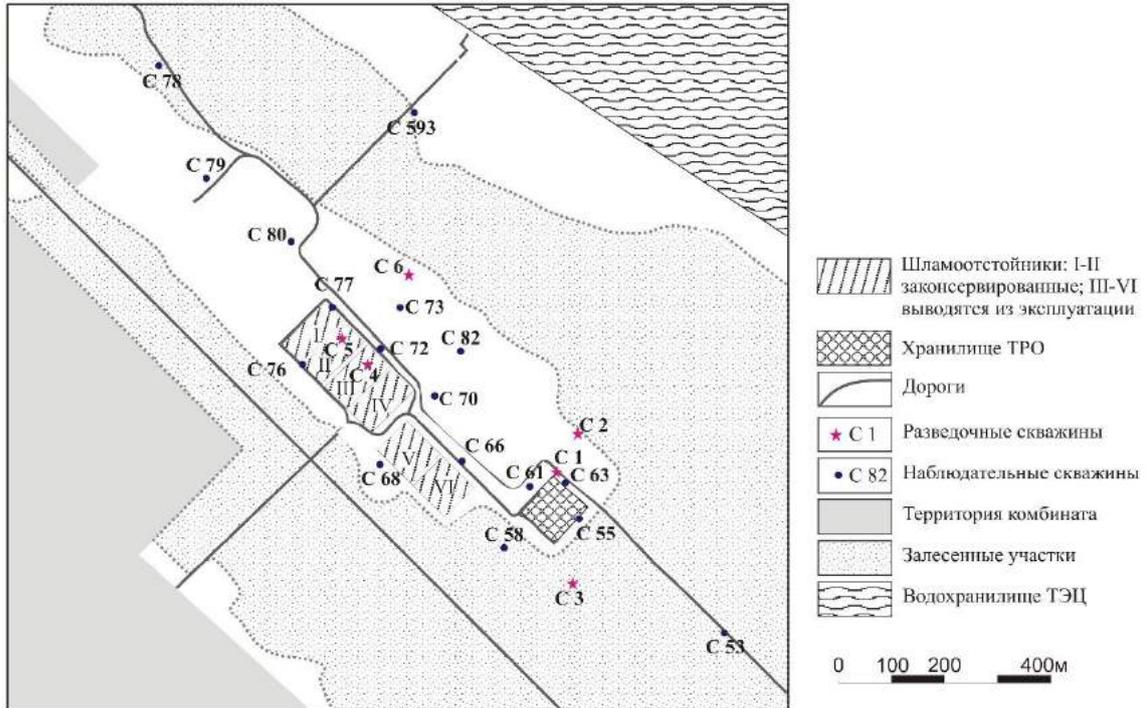


Рис. 2.3. Обзорная схема участка исследований. Разведочные скважины с номерами с 1 по 6 выполнены ИГМ СО РАН, остальные являются наблюдательными и обслуживаются предприятием.

Сооружение 310

Комплекс сооружений 310 предназначен для захоронения твердых технологических радиоактивных отходов сублиматного производства. Проект разработан в 1958г. Комплекс состоит из 9 расположенных под землей хранилищ (рис. 2.4). Площадь, занятая под сооружения 310, составляет 12480м^2 (1.25 Га).

Изначально по проекту сооружения 310-А и 310-Б были предназначены для хранения жидких радиоактивных отходов. Предусматривалось строительство двух однотипных емкостей сооружений 310-А объемом 200м^3 каждая и семи однотипных ёмкостей сооружений 310-Б объемом 2000м^3 каждая. При этом, во внутренней отделке резервуаров как сооружений 310-А, так и сооружений 310-Б предусматривалась облицовка нержавеющей сталью, а в перекрытиях — устройство лазов, оборудованных сливными трубопроводами для слива жидких радиоактивных отходов.

Сооружения 310-А представляют собой два цилиндрических резервуара монолитной железобетонной конструкции диаметром 9 м, высотой 3,2 м и объемом 200 м³ каждый. Внутренние поверхности емкостей залиты битумом и футерованы нержавеющей сталью толщиной 4 мм. С внешней стороны боковые поверхности защищены рубероидом на битуме в 2 слоя и прижимной стенкой в 1/2 кирпича. Дно резервуаров имеет бетонную подготовку (100 мм), покрытую битумом. Гидроизоляция дна состоит из 2 слоёв рубероида на битуме и асфальтовой стяжки (20 мм). Перекрытие (180 мм) внутри оштукатурено цементным раствором и промазано битумно-масляным лаком, снаружи покрыто горячим битумом на 2 раза и засыпано слоем шлака, поверх выполнена асфальтовая гидроизоляция (40 мм) и насыпка слоем грунта толщиной 600 мм с одерновкой. Перекрытие усилено кольцевыми балками и имеет проём для загрузки отходов, закрытый массивной железобетонной плитой.

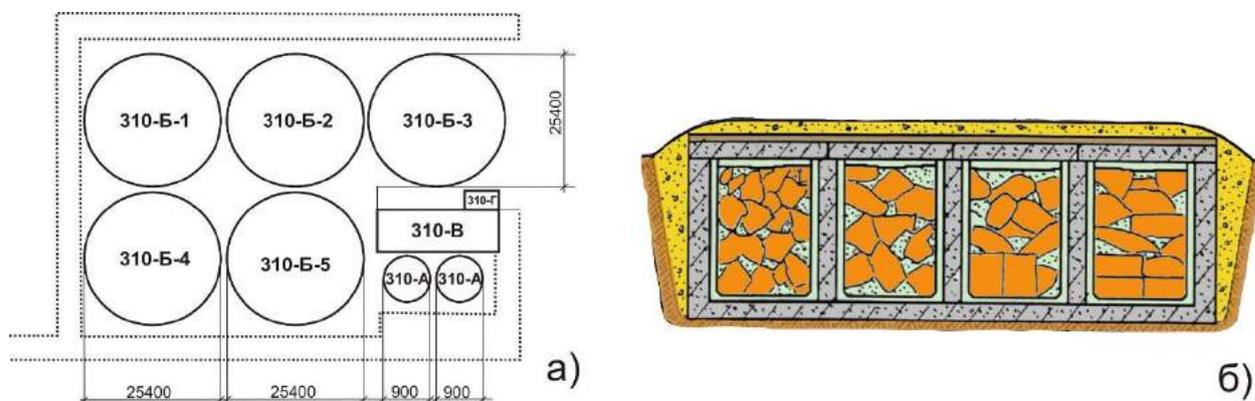


Рис. 2.4. Схема сооружения 310 (хранилища ТРО): а) вид в плане; б) ориентировочный вид в разрезе (использован рисунок по материалам ФГУП «Радон»).

Сооружение 310-Б₁ представляет собой монолитную железобетонную конструкцию цилиндрической формы, диаметром 25.4 м, высотой 4.5 м, объемом 2000 м³ с толщиной стенок — 160-360 мм. Перекрытие из железобетона толщиной 180 мм опирается на 21 железобетонные колонны сечением 300x300 мм. Внутренние поверхности резервуара и колонны залиты битумом и футерованы нержавеющей сталью толщиной 4 мм. С внешней

стороны боковая поверхность защищена рубероидом на битуме в 2 слоя и прижимной стенкой в 1/2 кирпича. Дно конструкции имеет бетонную подготовку (100 мм), покрытую битумом. Гидроизоляция дна состоит из 2 слоёв рубероида на битуме и асфальтовой стяжки (20 мм). Перекрытие внутри оштукатурено цементным раствором и промазано битумно-масляным лаком, снаружи покрыто горячим битумом на 2 раза и засыпано слоем шлака толщиной 240 - 340 мм, покрыто шлакобетоном толщиной слоя 40 мм, асфальтом (20 мм), слоем мятой глины толщиной 150 мм и засыпано слоем грунта 600 мм с одерновкой. Перекрытие имеет три загрузочных люка для загрузки отходов, каждый из которых закрыт массивной железобетонной плитой.

Конструкция сооружений 310-Б₂, 310-Б₃, 310-Б₄ и 310-Б₅ аналогична конструкции сооружения 310-Б₁, во внутренней отделке отсутствует футеровка нержавеющей сталью.

Для загрузки отходов в соор. 310-А_{1,2} и 310-Б₁₋₅ выполнены надстройки в виде колодцев, закрываемых конусными железобетонными вкладышами (при загрузке отходов в хранилища вкладыши извлекаются и устанавливаются на место с помощью автокрана).

Сооружение 310-В прямоугольной формы, имеет монолитные железобетонные стены и дно, а перекрытие из сборных железобетонных плит. Размеры хранилища 10х22 м, высотой 3 м. Наружные поверхности стенок укреплены цементным раствором и промазаны битумом. Внутренние поверхности стенок укреплены цементным раствором с добавкой алюмината натрия общей толщиной 20 мм. Под плитой днища устроена гидроизоляция из двух слоев рубероида. Загрузка отходов в сооружение 310-В осуществлялась через проемы съемных железобетонных плит перекрытия.

Сооружение 310-Г кубической формы, выполнено в виде монолитных железобетонных конструкций и использовано для разового размещения восьми контейнеров с отработанными радиоактивными источниками Со-60. Контейнеры после их установки на железобетонное дно сооружения залиты

расплавленным битумом, по которому уложен слой монолитного бетона толщиной 40см, поверх которого выполнена изоляция и обваловка грунтом толщиной 80см.

Оба сооружения 310-А полностью загружены в 1961 году отходами пластиката, снятого из газоходов централизованной системы газоочистки после пожара. В 1971 и 1975 годах в сооружение 310-А₁ загружены отработанные источники излучений цезий-137 (всего 5 штук). Загрузка сооружений 310-А осуществлялась через предусмотренные проектом загрузочные люки.

В 1981 году начато размещение технологических твердых радиоактивных отходов (ТРО) в сооружениях 310. Вначале технологическими ТРО была заполнена одна из траншей сооружения 310-В (заполнение хранилища осуществлялось путем разборки перекрытия).

В этом же году начато заполнение сооружения 310-Б₁, в котором вплоть до настоящего времени размещаются твердые технологические радиоактивные отходы сублиматного производства — шламы гидromеталлургического передела (осадки фильтр-пресса с содержанием влаги до 40%) и зола от сжигания сгораемых РАО. Отходы размещаются в балк-форме (насыпью) через загрузочный люк. В район сооружений ТРО доставляются спецтранспортом в оборотных контейнерах, их загрузка в хранилище осуществляется с помощью специального загрузочного устройства (кантователя). Снятие железобетонной плиты с загрузочного люка, установка загрузочного устройства, размещение в нем оборотной тары с ТРО осуществляются с помощью автокрана. По мере заполнения хранилища, под загрузочными люками образуется конус из загружаемых отходов, который может перекрыть проем. Для обеспечения наиболее полного использования свободного объема резервуара сооружения 310-Б₁ для размещения ТРО, в летнее время периодически осуществляется размывка конуса водой из шланга поливочной машины.

В 1985 и в 1986 годах полностью заполнены ТРО сооружения 310-Б₃ и 310-Б₂ соответственно, а в 1999 году на 30% заполнено сооружение 310-Б₄.

В 1972 году в сооружение 310-Б₅ выполнена разовая загрузка 8 тонн шлака, полученного после пиromеталлургической дезактивации черного металлолома. Загрузка шлака осуществлялась через загрузочный люк.

С 1999г. в режиме приема и размещения радиоактивных отходов эксплуатируется только сооружение 310-Б₁, в которое направляются шламы от фильтрации пульпы после вскрытия твердых оборотных урансодержащих продуктов и зола от сжигания (прокалки) урансодержащих продуктов.

В сооружении 310-А₁ размещены твердые радиоактивные отходы из газоходов (загрязненный радионуклидами пластикат) и отработанные источники ионизирующих излучений. Основные радионуклиды — уран в виде суммы изотопов с массовыми числами 234, 235 и 238 в природном соотношении, цезий-137.

В сооружении 310-А₂ размещены твердые радиоактивные отходы из газоходов (загрязненный радионуклидами пластикат). Основные радионуклиды — уран в виде суммы изотопов с массовыми числами 234, 235 и 238 в природном соотношении.

В сооружении 310-Б₁ размещены ТРО сублиматного производства, полученные при переработке как первичного, так и регенерированного сырья. Основные радионуклиды — уран в виде суммы изотопов с массовыми числами 234, 235 и 238 в природном соотношении, плутоний-239, америций-241, нептуний-237, цезий-137. Среднее содержание урана в отходах — 1.2%.

В сооружениях 310-Б₂ и 310-Б₃ размещены ТРО сублиматного и разделительного производств, полученные при переработке как первичного, так и регенерированного сырья. Основные радионуклиды — уран в виде суммы изотопов с массовыми числами 234, 235 и 238 в природном соотношении, плутоний-239, америций-241, нептуний-237, цезий-137. Среднее содержание урана в отходах, размещенных в сооружении 310-Б₂ составляет 2,0%, в сооружении 310-Б₃ — 0.88%.

В сооружении 310-Б₄ размещены ТРО сублиматного производства, полученные при переработке как первичного, так и регенерированного сырья. Основные радионуклиды — уран в виде суммы изотопов с массовыми числами 234, 235 и 238 в природном соотношении, плутоний-239, америций-241, нептуний-237, цезий-137, европий-154. Среднее содержание общего урана в отходах — 0.85%.

Основным радионуклидом в шлаке, загруженном в сооружение 310-Б₅ является уран в виде суммы изотопов с массовыми числами 234, 235 и 238 в природном соотношении.

Уровень дна хранилищ сооружений 310А и 310Б соответствует абсолютной отметке 441.75 м. По данным многолетних наблюдений, уровень стояния грунтовых вод характеризуется относительной стабильностью. Уровень грунтовых вод, зафиксированный на момент изысканий (февраль 2011г.) в скважинах С-1 и С-2 близок к минимальному: на абсолютной отметке 439.45-439.5 м. Среднегодовая амплитуда колебаний грунтовых вод составляет 0,5-0,8м, в единичном случае 1.2 м (С-73). Расстояние от дна сооружений до поверхности водоносного горизонта на момент исследования составило 1.5-1.8 метра. Минимальное расстояние от дна сооружений 310 до уровня грунтовых вод в 2005г. составляло 0.77 м (скв №56), максимальное расстояние в 2008г. составляло 1.38 м (скв №63).

Вмещающими грунтами для сооружения 310 являются аллювиальные мелко- и среднезернистые пески в естественном залегании и техногенные грунты, представленные теми же песками, перемещенными в результате производственной деятельности.

Границы санитарно-защитной зоны совпадают с охранным периметром этого объекта, оснащены сигнализацией, имеют охранное ограждение из колючей проволоки со знаками радиационной опасности, исключающее несанкционированное проникновение на территорию объекта.

Сооружение 311

Комплекс сооружений 311 предназначен для накопления и отстоя осадков известковой суспензии. Пульпа подавалась на сооружения 311 насосами по стальному наземному трубопроводу диаметром 250 мм, изолированному минскорлупой.

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 (Рабочий проект консервации, 2004). Поскольку комбинат работал с очищенным ураном с целью его обогащения, в карты-отстойники попадают нерастворимые соединения урана без трансурановых и осколочных элементов. Что подтверждается и спокойным гамма-фоном на шламовом поле, которое практически не отличается от прилегающих ландшафтов и находится в интервале 10-15 мкР/ч.

Комплекс состоит из 6 приповерхностных хранилищ (карт) (рис. 2.5) и системы пульпопроводов. Карты представляют собой наземные открытые бетонированные емкости прямоугольной формы размерами 100x70 м и объемом 17000 м³ (соор. 311/1-4) и 18000 м³ (соор. 311/5-6). Граница санитарно-защитной зоны совпадает с охранным периметром этого объекта, оснащена сигнализацией, имеет охрannое ограждение из колючей проволоки со знаками радиационной опасности, исключающее несанкционированное проникновение на территорию объекта.

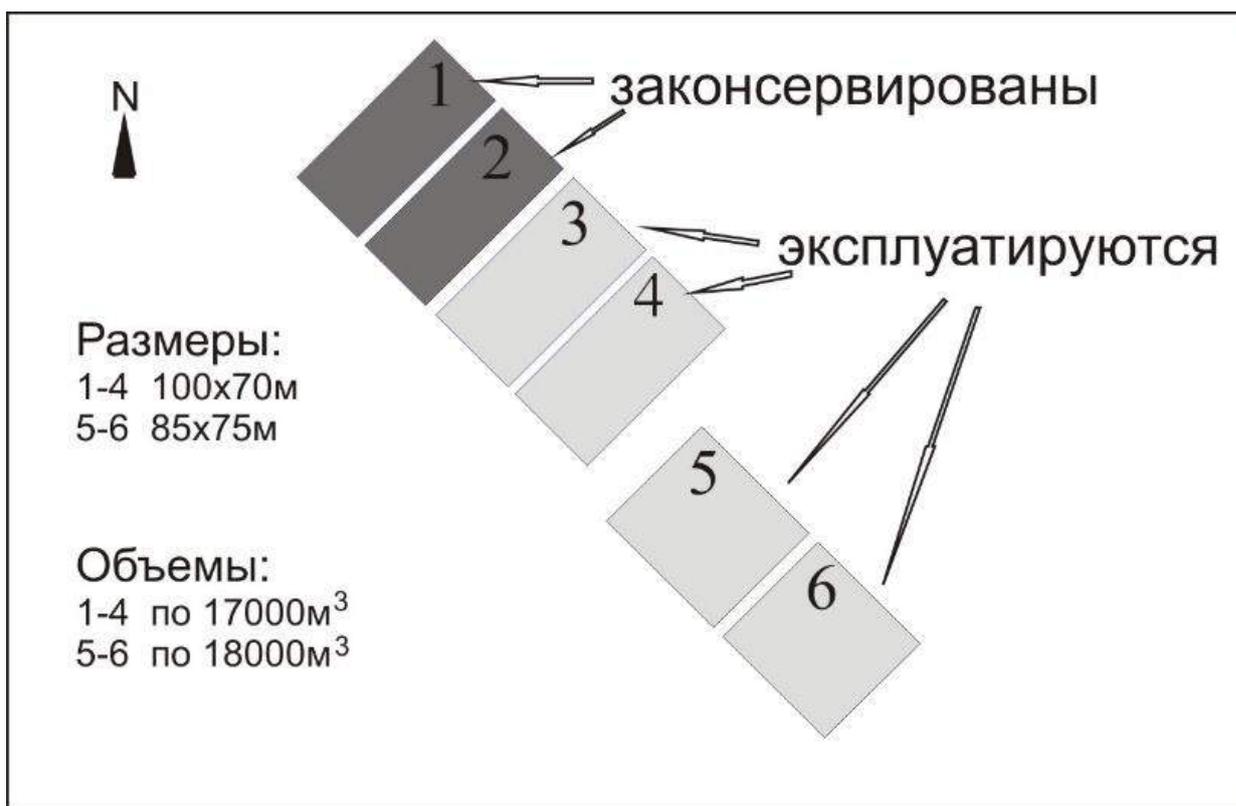


Рис. 2.5. Схема приповерхностных хранилищ пульпы с остаточным содержанием урана.

До 1985 года технологическая схема предполагала поступление пульпы в карты-отстойники с дальнейшим сливом осветленной части воды после отстаивания во внешнюю среду. В 1985-1995 году осуществлен переход на другую технологическую схему, которая позволила существенно экономить расход воды. Слив за пределы карт прекратился. При отстаивании пульпы произошло разделение на илы (шламы) и высокоминерализованные растворы. В настоящее время осветленная пульпа частично испаряется, однако основная часть, несмотря на гидроизоляцию стенок и дна карт асфальтобетоном, попадает в подземный сток. Твердый осадок отстаивается и накапливается в сооружениях.

Сооружения 311/1-2 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. Дно карт и внутренние откосы дамб имеют гидроизоляцию в виде асфальто-бетонного экрана толщиной 0.08 м по гравийно-песчаной подсыпке толщиной 0.12 м, перекрытой слоем грунта 0.3-1.0 м. «Сухие» откосы дамб укреплены одерновкой в клетку посевом трав. Основание «сухого» откоса дамб на высоту 0.7 м покрыто слоем гравия толщиной 0.1 м. 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.

Сооружение 311/3 находится в стадии вывода из эксплуатации - подача пульпы была прекращена в 2002 году. Сооружение частично рекультивировано, проводятся работы по его окончательной рекультивации. Общий объем засыпки сооружения 311/3 составляет 14170 м³, в том числе:

- объем грунта выравнивающего слоя – 5800 м³;
- объем глины – 4100 м³;
- объем местного грунта – 3400 м³;
- объем растительного слоя грунта – 870 м³.

Мощность слоя илов в карте № 311₃ – 2.4 м

Сооружения 311/4-6 на момент изысканий являлись действующими. После прекращения эксплуатации шламоотстойников по проекту консервации на основании п. 17.8 ГОСТ Р 52037-2003 предполагалось формирование покрывающего экрана, обволакивающего шламоотстойники различными слоями-элементами. РАО закрываются и выравниваются слоем из местного грунта, который заполняет пустоты между слоями. Толщина слоя колеблется от 0,5 метра до 1,5 метров. Устройство выравнивающего слоя предусматривает его уплотнение, коэффициент уплотнения – $K_{упл.}=1,3$. Для обеспечения гидроизоляции от поверхностных вод, а также противозерозионной защиты запроектирован 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 шламоотстойников не

менее, чем на 2 метра. Над поверхностью гидроизолирующего слоя запроектирован слой рекультивации толщиной 0,5 метра, необходимый для развития корневой системы трав (рис.2.6).



Рис.2.6. Вид хранилища РАО с возведенным над ним многофункциональным защитным покрытием (использовано изображение с типовым покрытием, по материалам ФГУП «Радон»)

В настоящее время, после принятия закона 190-ФЗ, шламохранилища имеют статус пунктов временного хранения РАО. По данным Отчета по экологической безопасности АО АЭХК за 2015 год жидких РАО на предприятии не образуется. Все РАО относятся к твердым средне-, низко и очень низкоактивным радиоактивным отходам. В целях разграничения финансовой ответственности за выполнение мероприятий по их захоронению организовано раздельное хранение радиоактивных отходов, образовавшихся до и после вступления в силу Федерального закона от 11.07.2011 № 190-ФЗ (Годовой отчет АО АЭХК, 2016). Это означает, что в картах-шламоотстойниках находится конечное количество ранее поступивших радионуклидов, ныне сброс в карты отсутствует.

По данным Годового отчета АО АЭХК за 2016 год «Земельный участок (единое землепользование), на котором расположена промплощадка предприятия и гидротехнические сооружения (сбросные, подающий и соединительные каналы, водозабор АО АЭХК), имеет общую площадь 7.7495 км², находится в юго-западной части города Ангарска, Иркутской области, на

обособленной территории. ... Земельный участок является собственностью Российской Федерации и предоставлен комбинату Территориальным управлением Росимущества по Иркутской области по договору аренды земельного участка, находящегося в федеральной собственности и передаваемого в аренду организации атомного промышленного комплекса от 07.09.2009 № 827, для эксплуатации объектов использования атомной энергии и пунктов хранения радиоактивных материалов».

Природные особенности района исследования

Геоморфологическая характеристика дана по материалам пояснительной записки к геологической карте N-48-XXXII масштаба 1:200000 (Объяснительная..., 1965). Рассматриваемый район отличается многообразием типов и форм рельефа, что связано с дифференцированными проявлениями неотектонических движений, различием литологии субстрата и роли экзогенных факторов в создании рельефа. Тектонические движения мезо-кайнозойского времени, проявившиеся в сводовом воздымании Восточно-Саянской горной области и синхронном с ним опускании мезо-кайнозойской впадины, наряду со специфическими чертами литологии предопределили формирование двух крупных морфоструктур: Приангарской плоской возвышенности и низкогорного рельефа Присаянья. Выделенные морфоструктуры отделяются хорошо заметными в современном рельефе уступами высотой 200-250 м. Выделяются следующие генетические типы рельефа: а) эрозионно-аккумулятивный, б) эрозионно-денудационный и в) структурно-денудационный.

а) Эрозионно-аккумулятивный рельеф сформирован деятельностью р. Ангары и ее многочисленных притоков. Долина р. Ангары на описываемой территории имеет трапецеидальный поперечный профиль с ярко выраженной асимметрией склонов. Правый берег ее коренной и обрывистый, а левый отлогий, хорошо террасированный. Основными притоками р. Ангары являются реки Иркут и Китой. Долины притоков также обладают трапецеидальным асимметричным поперечным профилем с широким днищем.

Ширина днища р. Ангары у г. Ангарска составляет 5-6 км. Долины рек при пересечении Присянской депрессии сильно расширяются, террасы резко снижают высоту и сливаются. В результате р. Китой течет по обширной котловине, выполненной мощным аллювием. Все притоки р. Китоя (реки Картагон, Целоты, Ода) в этой котловине ориентированы почти параллельно главному руслу. Между реками развиты многочисленные болота.

Для ангарской системы характерен следующий комплекс террас:

1. Пойма высотой 1-3 м, выполненная песчано-галечными отложениями, наибольшей ширины (8-10 км) площадка поймы достигает в нижнем течении р. Китоя при слиянии с р. Тойсук.

2. Первая надпойменная аккумулятивная терраса высотой 3-5 м имеет абсолютную отметку поверхности 408-410 м. Кровля коренных пород в цоколе террасы залегает на 1.5-2.5 м ниже уреза воды. Более широко терраса распространена по р. Китую, где ширина площадки достигает 4-5 км (с. Бол. Черемшанка). Сложена терраса песчано-галечными отложениями.

3. Вторая надпойменная терраса высотой 7-8 м распространена на всем протяжении р. Ангары. Абсолютная отметка поверхности террасы 410-419 м, ширина площадки 0.2-1.5 км. По р. Китую площадка террасы располагается на абсолютной высоте 440-460 м, ширина ее достигает 2-3 км. Поверхность террасы ровная, местами заболоченная. В основании террасы залегает гравийно-галечниковый слой мощностью от 2 до 8 м. Выше по разрезу развиты разнородные пески, участками перекрытые супесчаными отложениями. Общая мощность аллювия террасы 8-15 м.

4. Третья надпойменная терраса высотой 12-18 м по р. Ангаре имеет абсолютную отметку 419-430 м. Ширина террасы 0.5-3 км, поверхность ее местами бугристая. В цоколе террасы выходят юрские песчаники; на них залегают галечники мощностью 4-16 м, перекрытые разнородными песками. В верхней части рыхлых отложений наблюдаются супесь и суглинки. Общая мощность аллювия террасы 10-20 м.

5. Четвертая надпойменная терраса высотой 18-22 м, наиболее отчетливо прослеживается в нижнем течении р. Китоя. Поверхность ее располагается на абсолютной отметке 433-438 м. Ширина площадки террасы в районе с. Бол. Елань достигает 2-2.5 км, поверхность ее холмистая. Отложения террасы представлены песками, галечниками и суглинками.

6. Пятая надпойменная терраса, высотой 30-35 м морфологически выражена нечетко. Прослеживается она по правому берегу р. Китоя от д. Чабагор до р. Оды. Ширина террасы не превышает 0.6 км, поверхность ее холмистая, плавно переходящая в водораздельный склон. Отложения террасы по составу аналогичны аллювию четвертой террасы.

Широко распространены в междуречье Китоя и Ангары болотные отложения, представленные торфяниками. Мощность их на территории Суховского болота от 0.5 до 5 м, на первой террасе р. Китоя от 2 до 4 м, а в пойме р. Ангары от 0.6 до 2 м.

К междуречью Ангары и Китоя приурочены эоловые образования типа дюн, развитые на поверхности I, II и III надпойменных террас. Дюны сложены песками с небольшим количеством гальки. Возможно, бугристые дюнные пески являются продуктом перевевания ледниковых отложений Восточного Саяна.

б) Эрозионно-денудационный рельеф также хорошо развит на рассматриваемой территории. Он типичен для Приангарской плоской возвышенности. Характерной чертой рельефа являются плоские вершины с асимметричными склонами. Плосковершинность обусловлена наличием большого количества останков древней поверхности выравнивания, сохранившейся от воздействия эрозионной деятельности водотоков бассейна р. Ангары. Останцы древнего рельефа приурочены к близким гипсометрическим уровням (450-600 м), причем отмечается постепенное уменьшение их высот с юго-запада на северо-восток. Относительное превышение водоразделов над ложем долин составляет 50-100 м. Субстратом рельефа являются малоустойчивые породы юры. Склоны, сложенные

песчаниками, более крутые, чем склоны глинистых пород. Речная сеть принадлежит к бассейну р. Китоя, долина которой хорошо террасирована. Долины мелких притоков часто заболочены и трудно проходимы. С приближением к основному базису эрозии - р. Ангаре – расчлененность рельефа резко возрастает, и разница относительных отметок водоразделов и днища долин достигает 150-200 м.

в) Структурно-денудационный рельеф распространен в южной части района, в полосе Присяня. Рельеф сформирован на устойчивых кристаллических породах докембрия и терригенно-карбонатных отложениях нижнего кембрия. Он характеризуется грядово-холмистыми формами, более высокими гипсометрическими уровнями и интенсивной расчлененностью.

Участок исследования (включающий в себя площадку шламохранилища и прилегающие территории) находится в пределах Приангарской плоской возвышенности на пологом водоразделе рек Ангара и Китой и IV–V надпойменных террас ангарской системы. Абсолютные отметки поверхности составляют 439 – 446м. 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 – М. Еловки и р. Черного.

Геологическое строение приведено по данным объяснительной записки к геологической карте (1965), в характеристике верхней части разреза дополнительно использованы авторские данные. Район исследования находится на южной окраине Сибирской платформы в Прибайкало-Саянском предгорном прогибе, выполненном континентальными юрскими угленосными осадками, относящимися к области Иркутского угленосного бассейна (рис.2.7).

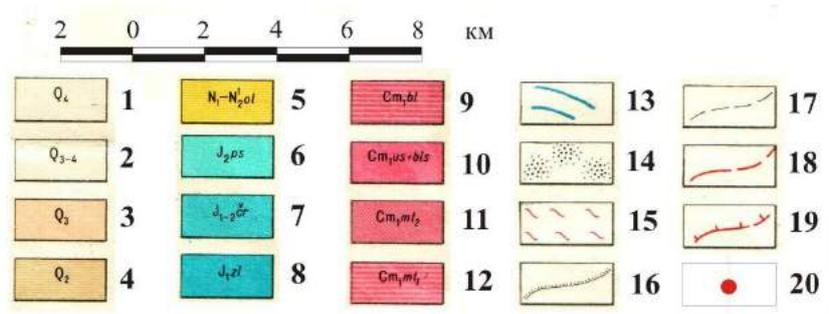
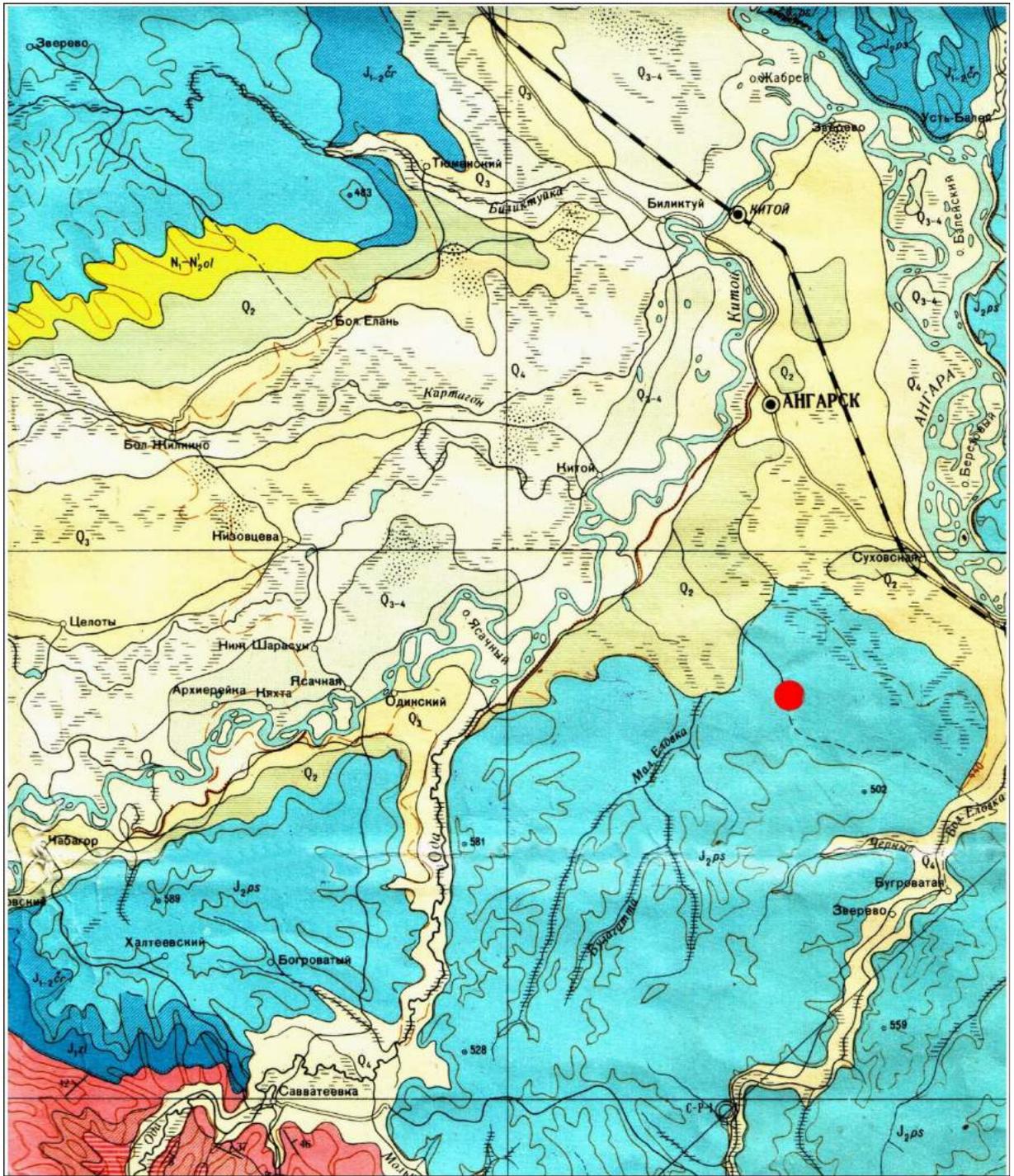


Рис.2.7. Геологическая карта района исследования (условные обозначения см. на следующей странице).

К рис. 2.7.

Четвертичная система: 1. Современный отдел. Аллювиальные отложения. Галечники, пески, илы, торфяники (русла и поймы); 2. Верхний-современный отделы. Аллювиальные отложения. Галечники, пески, супеси (I терраса); 3. Верхний отдел. Аллювиальные отложения. Галечники, пески, суглинки (II и III террасы); 4. Средний отдел. Аллювиальные отложения. Галечники, суглинки, реже пески (IV и V террасы). Неогеновая система. 5. Миоцен-нижний плиоцен. Ользонская свита. Глины, алевролиты, реже галечники и пески. Юрская система. 6. Средний отдел. Присаянская свита. Песчаники полимиктовые кварцево-полевошпатовые, алевролиты, аргиллиты с прослойками и линзами угля; 7. Нижний-средний отделы. Черемховская свита. Песчаники кварцевые, кварцево-полевошпатовые, алевролиты, аргиллиты, углистые сланцы, пласты углей промышленной мощности; 8. Нижний отдел. Заларинская свита. Конгломераты, гравелиты, песчаники, аргиллиты, алевролиты, кремнисто-карбонатные брекчии. Кембрийская система. Нижний отдел. 9. Булайская свита. Доломиты массивные со следами засоления и загипсованности, доломиты мергелистые, мергели. 10. Усольская и бельская свиты нерасчлененные. Доломиты, доломито-ангидриты, известняки, мергели, карбонатные брекчии, пласты каменной соли; 11. Мотская свита. Верхняя подсвита. Доломиты, мергели, известняки, песчаники и алевролиты; 12. Мотская свита. Нижняя подсвита. Конгломераты (изредка), песчаники кварцитовидные и кварцевые, песчаники и алевролиты красноцветные, реже доломиты, известняки. 13. Горизонты известняков (мраморов). 14. Эоловые образования. 15. Зоны мигматизации. 16. Граница несогласного залегания отложений. 17. Граница нормальная стратиграфического и интрузивного контакта предполагаемая. 18. Линия тектонического контакта достоверная и предполагаемая. 19. Линия надвига и взбросо-надвига достоверная и предполагаемая с указанием направления падения поверхности сместителя. 20. Территория АО АЭХК.

Строение рассматриваемого района является многоярусным и состоит из докембрийского складчатого кристаллического основания, перекрытого чехлом полого залегающих осадочных толщ. В соответствии с этим выделяются два основных типа структур: складчатые и платформенные. Кристаллическое основание Шарыжалгайского массива погружается под моноклинально-залегающие, полого наклоненные на северо-восток отложения нижнего палеозоя, выполняющие Присаянскую ветвь Прибайкало-Саянского краевого прогиба. Залегание нижнепалеозойских осадочных толщ осложнено как мелкими пологими складками, так и более крупными, а также разрывными нарушениями.

В комплексе платформенных осадочных образований выделяются нижнепалеозойский, мезозойский и кайнозойский структурные ярусы, каждый из которых отделен региональным перерывом в осадконакоплении, а нередко и угловым несогласием. Прибайкало-Саянский крайовой прогиб заложен вдоль южной окраины Сибирской платформы в раннекаледонское

время и выполнен породами нижнепалеозойского структурного яруса. Мощность нижнекембрийских отложений на рассматриваемой территории достигает 1270 м. Породы нижнего кембрия слагают широкую моноклинал северо-западного простираения, полого наклоненную на северо-восток под углом 5-12°.

К мезозойскому структурному ярусу отнесены юрские угленосные континентальные осадки озерно-речного типа, выполняющие Присаянский предгорный прогиб, образовавшийся в мезозое вдоль предгорий Восточного Саяна и Байкальской горной области.

Юрские угленосные отложения залегают на поверхности размыва карбонатных пород нижнего кембрия и расчленяются на заларинскую, черемховскую и присаянскую свиты. К заларинской свите (J_1zl) отнесены породы, залегающие на поверхности размыва пород нижнего кембрия. Осадки заларинской свиты выравнивают неровности доюрского рельефа, поэтому мощность свиты меняется от максимальной в днищах депрессии (130 м в окрестностях г. Иркутска), до полного исчезновения на погребенных возвышенностях. В составе заларинской свиты выделяются конгломераты мелко- и крупногалечные, гравелиты и песчаники аркозового и кварцевого состава, реже алевролиты и аргиллиты. В заларинскую свиту условно включены также породы коры выветривания поверхности доюрского рельефа, представленные кремнисто-карбонатными брекчиями и продуктами их разрушения. Мощность этих образований колеблется от 0.5 до 5-6 м. Породы черемховской свиты ($J_{1-2}cg$) вскрыты глубокими скважинами в пределах всего контура юрских отложений, где они согласно залегают на породах заларинской свиты и в свою очередь перекрываются присаянской свитой. Мощность черемховской свиты колеблется от 180 м до 340 м.

Литологический состав представлен преимущественно песчаниками кварцево-полевошпатовыми и полимиктовыми серого, голубовато-серого цвета, переслаивающимися с алевролитами, аргиллитами, углистыми сланцами и пластами гумусовых углей. В составе свиты известно большое

количество пластов углей промышленной и непромышленной мощности. Так в Прииркутской впадине угли образуют по существу два угленосных горизонта: нижний мощностью до 70 м и верхний мощностью до 100 м. Угленосные горизонты разобцены пачкой кварцево-полевошпатовых песчаников мощностью до 35 м. Отложения черемховской свиты имеют выходы на поверхность в районе слияния рек Ангара и Китой, а также севернее пос. Тюменский.

Породы присаянской свиты (J_2ps) широко распространены на территории изучаемого района. Сложена свита в основном песчаниками светло-желтыми, зеленовато-серыми аркозовыми, полимиктовыми, среди которых наблюдаются слои алевролитов, аргиллитов, линзы и прослои углей. Мощность свиты колеблется от 135 до 361 м. Присаянская свита отличается от нижележащей черемховской свиты как по литологическим особенностям, так и по составу спор и пыльцы. Нижняя граница присаянской свиты проводится весьма условно по подошве горизонта грубозернистых аркозовых песчаников, в основании которого часто наблюдаются конгломераты, или по кровле верхнего угленосного горизонта черемховской свиты.

В послеюрское время значительные участки прогиба были приподняты, о чем свидетельствуют юрские осадки, сохранившиеся на водоразделах. Границы прогиба с областью поднятия Восточного Саяна крутые и, по-видимому, отвечают разломам в фундаменте платформы. В центральной части прогиба юрские осадки залегают практически горизонтально. Рассматриваемая Присаянская зона прогиба осложнена серией впадин, разделенных поперечными поднятиями доюрского фундамента.

Юго-западный край Присаянского предгорного прогиба характеризуется наличием полосы с наиболее низкими гипсометрическими отметками плоских водоразделов, называемой Присаянской кайнозойской депрессией (кайнозойский структурный ярус). Она развивалась на месте наиболее интенсивно прогнутой части мезозойского прогиба. Реки Иркут и Китой в пределах кайнозойской депрессии образуют обширную

аллювиальную равнину типа предгорной впадины, выполненную неогеновыми и четвертичными отложениями. На территории рассматриваемого района отчетливо выделяется Китойская предгорная впадина, приуроченная к долине нижнего течения р. Китоя. Длина ее 55-60 км, ширина 20 км. Впадина ориентирована на северо-восток, и ее простирание параллельно простиранию системы древних долин Прибайкалья, выполненных неогеновыми и древнечетвертичными отложениями. Абсолютные отметки днища Китойской впадины на 100-120 м ниже абсолютных высот ее бортов. Она сложена неогеновыми и древними (Q_1) четвертичными аллювиальными отложениями, причем первые сохранились только на ее бортах. Левый борт долины р. Китой крутой, и у его подножия расположено Картагонское болото, лежащее на 10-15 м ниже уровня р. Китой. Этот участок Китойской впадины опускается и в настоящее время. Неогеновые отложения ользонской свиты ($N_1 - N_2^{1ol}$) представлены толщей темносерых и желтовато-бурых тонкодисперсных глин и алевролитов. Эти глины и алевролиты по литологическому составу и внешнему облику отличны от глин и суглинков четвертичного возраста и очень сходны с глинами ользонской свиты Прибайкалья.

Разрывные нарушения среди юрских пород (в районе слияния Ангары и Китоя) не отмечены. Большая часть разрывных смещений фиксируется в зоне контакта кембрия и докембрия, на юго-западной оконечности Китойской впадины в 40-45 км. к югу – юго-западу от обследуемых сооружений. Ориентированы они в основном на северо-запад, согласно господствующему простиранию горных пород. Наиболее распространены разрывные смещения в бассейнах рек Иркутта и Тойсука. Большая часть разрывных смещений района (все разломы северного-западного направления) являются древними, но неоднократно обновлявшимися. Новейшие разрывные движения, приведшие к образованию сбросов, хорошо выраженных в рельефе местности, наблюдались у с. Большие Черемшанки (около 40 км к востоку от территории

комбината). Интенсивность сейсмических воздействий для г. Ангарска составляет 8 баллов для средних грунтовых условий II категории.

Отложения четвертичной системы распространены повсеместно, но наибольшую мощность они имеют в долинах рек Ангары и Китоя и их притоков. Рыхлые отложения расчленены на средний, верхний и современный отделы четвертичной системы. К среднему отделу (Q_2) отнесены аллювиальные отложения IV и V надпойменных террас ангарской системы. Последние прослеживаются по обоим берегам р. Китой. Наиболее четко выделяется IV терраса, уступ которой прекрасно выражен в рельефе. Абсолютные отметки IV террасы достигают 433-438 м. Литологический состав характеризуется песчано-галечно-глинистым материалом, в основании залегает слой галечника мощностью от 5-6 до 16 м. Общая мощность аллювиальных отложений IV террасы с учетом мощности горизонта галечников составляет около 1620 м.

Аллювиальные отложения II и III надпойменных террас рек Ангары, Иркуты и Китоя отнесены к верхнему отделу (Q_3). Эти террасы прослежены в междуречье Китоя и Картагона и по обоим берегам р. Китоя. Абсолютные отметки II террасы 410-419 м, а превышение ее над урезом реки 7-8 м. По рекам Ангаре и Иркуту распространена только III терраса с абсолютными отметками ее поверхности 419-430 м и высотой над урезом реки 12-18 м; III терраса имеет широкую площадку, достигающую 4 км в районе г. Ангарска. В основании III террасы залегает слой галечника с песком мощностью от 2,5 до 11,0 м, затем слой разнозернистого кварцево-полевошпатового песка, в верхней части которого наблюдается тонкозернистый песок, супесь и реже суглинков. Общая мощность аллювиальных отложений III террасы 10-20 м.

Аллювиальные отложения I надпойменной террасы долин рек Ангары и Китоя относятся к верхнему и современному отделам (Q_4). Терраса имеет широкую (5-6 км) ровную площадку, высота террасы 3-5 м. Она сложена песчано-галечниковым материалом. Также к верхнему и современному отделам отнесены валунно-галечниковые образования, распространенные по

правобережью р. Китоя. Эти отложения залегают гипсометрически на одном уровне с поверхностью I надпойменной террасы. Они прослеживаются на протяжении 5-6 км, начиная от уреза р. Китоя до подножия правого крутого борта долины. В пределах этого участка на поверхности встречаются крупные (до 1.0-1.5 м в диаметре) окатанные валуны гранитов и гнейсов. Аналогичные отложения наблюдались также в междуречье Картагона и Китоя. Валунно-галечные отложения, указанных выше участков являются, по-видимому, древними (Q₁) ледниковыми образованиями предгорий, вынесенными р. Китоем и его притоками в период, когда река обладала большой динамической силой. Накопление валунно-галечниковых образований и отложений I террасы происходило, по-видимому, в конце верхнего плейстоцена и закончилось в голоцене.

Современные отложения (Q₄) делятся на аллювиальные и делювиально-элювиальные. Аллювий слагает низкую и высокую (1.5-3.0 м) поймы рек Ангары, Китоя, Иркуты и их притоков. В верхних горизонтах пойменных отложений залегают пески, супесь, суглинки и торфяники, а в основании разреза - пески и галечники. Общая мощность аллювиальных отложений в долине р. Китоя от 10 до 52 м, тогда как в долинах рек Ангары, Иркуты, Тойсука, Хайты и Оды она не превышает 6-15 м. Большая мощность аллювия в долине р. Китоя объясняется тем, что здесь под современными отложениями залегают толща древних (Q₁) галечников мощностью до 50 м выполнявших древнюю котловину, существовавшую на месте современной долины р. Китоя.

Элювиально-делювиальные образования повсеместно развиты на водоразделах и их склонах. Они имеют различную мощность и состав, который зависит от литологии подстилающих пород. Наибольшая мощность (до 10-12 м) отмечается в полосе распространения юрских пород. Здесь элювиально-делювиальные отложения представлены глинами, суглинками и песками с дресвой и щебнем в основании разреза. В пределах площади распространения кембрийских и докембрийских пород мощность делювиально-элювиальных образований не превышает 0.5 — 1.0 м.

Гидрогеологическая характеристика дана по материалам объяснительной записки к геологической карте N-48-XXXII масштаба 1:200000 (Объяснительная..., 1965). По условиям залегания и стратиграфическому положению воды участка подразделяются на: 1) порово-пластовые воды четвертичных отложений; 2) трещинно-пластовые и порово-пластовые воды юрских отложений; 3) трещинно-карстовые, трещинно-пластовые и порово-пластовые воды пород нижнего кембрия.

1. Четвертичные отложения района наиболее обводнены в пределах первой и второй надпойменных террас высотой до 6 — 7 м; высокие террасы (третья - пятая) и прочие генетические типы четвертичных отложений (элювиально-делювиальные, эоловые) обводнены спорадически.

В аллювии низких террас водоносный горизонт обычно приурочен к гравийно-галечным отложениям, имеет свободную поверхность. В зависимости от рельефа водоносный горизонт вскрывается на глубинах от 0.5 до 7 м. Производительность его измеряется дебитом скважин от 0.15-0.5 до 5 л/сек. Местами, в переуглубленных участках долины р. Китоя отмечается несколько водоносных горизонтов; нижние горизонты имеют напорный характер; дебиты скважин составляют 1.2-3.0 л/сек. Водообильность аллювия уменьшается с удалением от русла рек и изменяется в зависимости от литологии подстилающих пород.

По солевому составу воды четвертичных отложений гидро-карбонатные натриево-магниевые-кальциевые, магниевые или кальциевые. Минерализация составляет от 0.15-0.3 до 0.5-1.0 г/л. Наиболее низкая минерализация наблюдается в прирусловой части, самая высокая отмечается в местах подтока минерализованных глубинных вод (1.3-2.7 г/л). Здесь воды обогащены хлоридами, сульфидами и натрием. Сведений о подземных водах в неогеновых отложениях нет.

2. Юрские породы ввиду своей фациальной изменчивости и линзовидного залегания не имеют выдержанных водоносных горизонтов. Частое чередование хорошо проницаемых литологических разностей с

водоупорами обусловило формирование многочисленных обводненных прослоев мощностью от 0.4 до 10 м, а в субгеосинклинальных областях иногда до 50 м. Наибольшей водообильностью отличаются породы присаянской свиты. Например, в районе р. Бол. Еловки вскрыто три водоносных комплекса на абсолютных отметках 540-525 м, 495-475 м и 440-420 м. Дебит источников изменяется от 0.05-0.25 до 1-2 л/сек, иногда достигает 10-25 л/сек (с. Савватеевка).

Несколько ниже водообильность пород черемховской свиты. Воды здесь обычно приурочены к пластам углей. Здесь также зафиксировано три водоносных горизонта, водообильность которых уменьшается сверху вниз (от 10 до 1.5 л/сек),

Слабая трещиноватость и небольшая водопроницаемость обуславливают низкую обводненность пород заларинской свиты. Имеющиеся здесь воды напорные, дебиты скважин не превышают 0.1-0.6 л/сек.

По химическому составу воды юрских отложений относятся к гидрокарбонатным магниевым-кальциевым с довольно низкой минерализацией (0.2-0.5 г/л). В нижней части разреза отмечается высокое содержание сульфатов, хлоридов и натрия; соответственно повышается минерализация до 1.1-4.0 г/л. Юрские воды на большей части площади имеют свободную поверхность, но в пределах мульдообразных впадин они повсеместно, даже на небольшой глубине, являются напорными. Здесь выделяются артезианские бассейны, в частности Арансахойский.

Для хозяйственно-питьевого и технического водоснабжения используются главным образом воды отложений присаянской свиты.

3. Карбонатные породы нижнего кембрия содержат трещинно-пластовые или трещинно-карстовые воды. Наиболее мощный водоносный горизонт отбивается вдоль склонов долин с дебитом источников от 0.1-0.15 до 20-80 л/сек (Баушинские источники). Мощность зоны вертикальной циркуляции карстовых вод составляет обычно более 100 м. По химическому составу карстовые воды относятся к типу гидрокарбонатных магниевых-

кальциевых, реже натриево-кальциевых или кальциево-магниевых. Минерализация этих вод крайне постоянна (0.2-0.45 г/л). Ниже зоны карстовых вод в карбонатных отложениях распространены пластово-трещинные воды. Они вскрыты на глубине от 47 (с. Введенское) до 1660 м (с. Бол.Еловка). Дебиты скважин составляют от 0.03-0.2 до 5-6 л/сек. Водообильность резко уменьшается к низам разреза. В целом эти породы характеризуются несколькими невыдержанными и неувязанными водоносными горизонтами. Воды по химическому составу относятся к хлоридным, натриевым с высоким содержанием кальция. Минерализация изменяется от 10 до 180 г/л. Ее степень повышается по мере приближения к соленосным породам. Терригенные отложения нижнего кембрия содержат порово-пластовые воды. В отложениях мотской свиты зафиксированы два выдержанных водоносных горизонта (с. Моты) со средним расходом воды 0.2-0.5 л/сек. У выходов на дневную поверхность воды пресные, на глубинах – соленые и рассольные с минерализацией до 230 г/л.

Также следует заметить, что химический состав подземных вод в значительной мере зависит от особенностей местных почв. При почвенно-географическом районировании район исследования относится к Восточно-Присяянской лесостепной провинции выщелоченных среднегумусных маломощных черноземов, серых лесных почв и дерново-подзолистых почв (Почвенно-географическое, 1962). По данным С.Л. Шварцева (Гидрогеохимия, 1998) геохимическими особенностями таких районов являются: повышенная минерализация; щелочность; растущая степень насыщения карбонатами; средние содержания элементов в водах составляют (мг/л): (SO_4^{2-} - 40.7; NO_3^- - 1.87; U – 0.75; Th – 0.21); анионный состав гидрокарбонатный, катионный – изменчивый; концентрация органики составляет 6,6 мг/л.

Основные климатические характеристики даны по справочнику по Иркутской области (Научно-прикладной справочник, 1991)

Поскольку климат имеет достаточное влияние на миграционные свойства урана, обозначим основные показатели в рассматриваемом районе. Прежде всего климат Восточной Сибири имеет резко континентальный характер, что влияет на распределение осадков в годовом цикле. Зима суровая, продолжительная, но сухая и малоснежная. С ноября по март осадков выпадает мало, в среднем, до 17% от многолетней годовой суммы. Мало выпадает осадков также в апреле - мае и в первой половине июня. Годовой максимум осадков выпадает на июнь - август. Годовой минимум осадков приходится на февраль - март. Согласно данным ЦГМС г. Ангарска годовая норма осадков составляет около 362 мм. В самые водообильные месяцы (май-сентябрь) выпадает 259 мм осадков. Снежный покров устанавливается незначительный, высота его в среднем за зиму достигает 36 см в защищенном месте. С ровных мест снег сдувается ветром. Устойчивый снежный покров образуется, в среднем, 18 октября, а дата схода снежного покрова - 23 апреля. Число дней со снежным покровом составляет в среднем 157 дней.

Основное увлажнение почвенного покрова связывается с дождевыми осадками поздней осенью и талыми весенними водами. Однако для района характерна небольшая величина поверхностного стока. Малоснежный покров не создает заметных потоков талых вод. Также редки для слабоувлажненного района и ливни со скатыванием вод по поверхности.

Среднемноголетнее испарение с водной поверхности за сутки составило 2.3 мм. Наибольшее суточное испарение - 4.2 мм, наименьшее - 0.7 мм. Годовая сумма испарения с поверхности суши принята равной 350 мм. Согласно данным ЦГМС г. Ангарска в самые водообильные месяцы (май-сентябрь) испарение составляет 312 мм. Количество инфильтрующихся метеорных осадков с учетом испарения составляет всего 12 мм в год.

Средняя годовая температура воздуха отрицательная -0.9°C . Самым холодным месяцем в году является январь (со среднемесячной температурой -20.6°C), а наиболее теплым – июль (среднемесячная температура составляет $+24.7^{\circ}\text{C}$). Температура почвы определяется снежным покровом зимой и в начале

весны, когда до глубины около 3м почвенный слой теплее воздуха. Ниже – температура положительная в течение всего года. В отдельные годы почва промерзает на глубину до 3м, средняя глубина промерзания – 2.44 м (Пособие, 1986).

ГЛАВА 3

Методы исследований

В работе использованы материалы, собранные в ходе проведения инженерно-экологических работ на площадке шламоохранилища комбината и прилегающей территории. Всего изучено около сотни образцов грунтов и почв из шести скважин глубиной от 6 до 12.5 м, проанализированы более пяти десятков проб грунтовых вод, а также пять проб шлама (содержимого шламоотстойников). В твердых образцах изучены элементный и минеральный состав, сорбционные характеристики отдельных литологических разностей, формы нахождения урана, структура отдельных минералов на микроуровне. В образцах грунтовых вод и высокоминерализованных растворах изучен химический состав. Опробование грунта, почв и шламов осуществлялось при рекогносцировке участка и проходке скважин в зимний период 2011 года. Всего на шламовом поле пройдено шесть скважин при непосредственном участии автора. Пробы грунта отбирались с поверхности земли и далее через каждый метр бурения или при смене литологического слоя. Отбор проб воды производился в два этапа: в зимний и весенний периоды (конец января и конец марта 2011 года). Воду отбирали как из вновь пройденных скважин, так и из мониторинговых, оборудованных предприятием. Методика опробования соответствует нормативным документам и требованиям.

Пробоподготовка твердых проб состояла из сушки до воздушно-сухого состояния, просеивания через сито 0.25 мм, измельчения до размера 200 меш и последующего отбора навесок для анализов в полиэтиленовые пакеты. Для выделения тонкой (пелитовой) фракции размером менее 0.005 мм из слоя песка использовался метод Стокса, основанный на зависимости между размером зерен и скоростью осаждения их в воде (Методы..., 1957). Пробы с высоким содержанием органических примесей концентрировались озолением в муфельной печи при температуре 550° С в течение 2 часов.

Элементный состав анализировался методом рентгенофлюоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения с регистрацией на Si (Li) детекторе на станции элементного анализа ВЭПП-3 ЦКП ИЯФ СО РАН (аналитик Колмогоров Ю.П.). Ошибка определения для отдельных элементов находится в пределах 5-15% (Барышев и др., 1986). Концентрация естественных радионуклидов определялась методом сцинтилляционной гамма-спектрометрии (СГС) в ЦКП ИГМ СО РАН (аналитик Степин А.С.): концентрация Ra (по продуктам распада ^{222}Rn), ^{232}Th , ^{40}K 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%.

Минеральные фазы исследовались методом рентгеновской дифрактометрии. Часть проб исследовалась на дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK α) (центр коллективного пользования ИГМ СО РАН, аналитик Пальчик Н.А.) Для дифференциации мелкозернистых слоистых алюмосиликатов ряд образцов перед определением напитывался этиленгликолем. Также рентгенодифракционный анализ проводился при помощи дифрактометра ULTIMA-IV (Rigaku) (геологический факультет МГУ, аналитик к.г.-м.н. Чернов М.С.). Для анализа использовались неориентированные образцы валовых проб и глинистых фракций (<2 мкм), которая 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 (Крупская и др., 2016).

Структурные и морфологические особенности строения глинистых частиц изучались с помощью электронной микроскопии в МГУ (растровый электронный микроскоп LEO 1450VP (Carl Zeiss), аналитик к.г.-м.н. Чернов М.С.) и ЦКП ИГМ СО РАН (сканирующий электронный микроскоп MIRA 3 LMU (Tescan Ltd) с системой микроанализа INCA Energy 450+ XMax 80

(Oxford Instruments Ltd), аналитик Хлестов М.В.). В первом случае подготовленные к исследованию препараты обрабатывались напылением золотом, во втором случае – углеродом.

Сорбционные свойства грунтов оценивались экспериментально. Для оценки были выбраны естественный суглинок и отмытая пелитовая фракция супеси, поскольку супеси и суглинки, помимо песка, занимают значительную часть в разрезе исследуемого участка. Песок, состоящий преимущественно из кварца и полевых шпатов в экспериментах не использовался, так как его сорбционная емкость незначительна. 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 (глинистые минералы пелитовой фракции пробы) более 30%. Исходное содержание урана <0.5 г/т.

Использованные растворы: 1) аналог фоновых вод, дополнительно обогащенный ураном до 50мг/л при общей минерализации 150мг/л; 2) имитация жидкой составляющей 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) (табл.3.1).

Табл. 3.1. Состав исходных растворов для эксперимента.

	Фоновые воды (аналог)	Высокоминерализованные растворы
pH	7.5	9.4
УЭП, мкСм/см ²	308	7600
NO ₃ ⁻ , мг/л	0.5	1400

NO_2^- , мг/л	7.1	2.4
NH_4^+ , мг/л	0.07	238
CO_3^{2-} , мг/л	54	702
HCO_3^{2-} , мг/л	162	0
Na, мг/л	12	1400
Mg, мг/л	11	6.9
Ca, мг/л	73	130
Mn, мкг/л	14	110
Co, мкг/л	<0.1	4.2
Ni, мкг/л	<10	1400
Cu, мкг/л	<10	310
Zn, мкг/л	<10	32
Sr, мкг/л	166	190
Zr, мкг/л	<0.1	3.2
Mo, мкг/л	2	38
W, мкг/л	0.15	3.3
U, мкг/л	40	40

Для имитации естественного режима инфильтрации вод проводили динамический эксперимент: через колонку с исследуемым грунтом пропускали растворы в течение около 30 суток (рис.3.1). В течение этого времени и по окончании эксперимента на выходе из колонок отбирали раствор для определения химического состава и других показателей. Таким образом было получено четыре комбинации: через два типа грунтов пропущены два типа растворов.



Рис. 3.1. Проведение динамического эксперимента в лаборатории. Внизу находится емкость с грунтом, через который проливается экспериментальный раствор (фото Богуславского А.Е.)

После завершения экспериментов твердое вещество извлекалось из колонки и анализировалось на содержание ряда элементов, причем рассматривали по-отдельности верхнюю, среднюю и нижнюю часть колонки.

Для определения предела насыщения грунтами загрязнителем был проведен статический эксперимент. Для этого были приготовлены растворы $UO_2(NO_3)_2$ на основе дистиллята с концентрациями урана в 1, 5, 50, 500 мкг/л и 1, 5, 50 и 100 мг/л. В плоскодонные колбы помещали навески пелитовой фракции супеси по 1 г, приливали по 200 мл раствора, ставили на перемешивание на магнитных мешалках на 2 ч (рис.3.2). После перемешивания отбирали аликвоты растворов по 1.5 мл, центрифугировали и анализировали на элементный состав. Осадок отфильтровывали, высушивали и анализировали.



Рис.3.2. Проведение статического эксперимента в лаборатории. Процесс перемешивания растворов на магнитных мешалках (фото Богуславского А.Е.)

Для *определения форм нахождения урана* в грунтах была использована методика ступенчатого выщелачивания. Различными авторами выделяются водорастворимая, обменная, карбонатная формы, форма оксидов Fe и Mn, органическая, разрушаемая силикатная и остаточная формы (таблица 3.2). Из различных методик для трансурановых элементов наиболее распространена схема, предложенная Клемтом (Klemm et al., 2002), которая является видоизмененным вариантом схемы Тессье (Tessier, 1979). Схема, предложенная Кузнецовым и Шимко (Кузнецов, Шимко, 1990) опробована только на осколочных элементах. Схема, используемая в институте физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) по отдельным фракциям схожа с упоминавшейся методикой Клемта, однако не учитывает генетических форм нахождения элементов. В результате для работы была использована схема Клемта, в которую мы добавили водорастворимую форму, выделяемую дистиллятом.

В этой схеме водорастворимую и обменную фракции можно отнести к легкоподвижным; карбонатная форма составляет ближайший резерв, вводимый в действие при изменении физико-химических условий в почве (Кузнецов, Шимко, 1990); фракции, связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца, органикой и силикатам мы относим к устойчивым в условиях зоны гипергенеза.

Таблица 3.2. Схемы выщелачивания элементов.

	Tessier, 1979	Кузнецов, Шимко, 1990	Klent, Болсуновский, 2002	Методика ИФХЭ РАН (Отчет о НИР, Северск, 2011)
Выщелачиваемые элементы Форма нахождения элементов	Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, and Mn	Co, Cu, V, Cr, Ni, Mn, Ti, Pb, Sr, Ba, Zr, Zn, B, Cs, Sr	Трансурановые элементы	Радионуклиды (естественные и искусственные)
Водорастворимая		H ₂ O + 70% этанол, твердое:жидкое = 1:5, используется 300-500мл для промывания навески 20-30г		H ₂ O; 25 ⁰ C; 0,25 ч
Обменная (легкообменная, ионообменная)	на 1г высушенного материала - при комнатной температуре добавляется 8мл 1 М MgCl (pH 7.0) или 1 М NaOAc (CH ₃ COONa) (pH 8.2), перемешивается	1н(ормальный) CH ₃ COONa, pH = 7.0, твердое:жидкое = 1:5, длительность 1 сутки	1 М CH ₃ COONH ₄ , pH=7; Перемешивание в течение 24 ч	1 моль/л CH ₃ COONH ₄ ; 25 ⁰ C; 1ч
Карбонатная	при комнатной температуре добавляется 8 мл 1 М NaOAc (pH доведен до 5	(и другие растворимые в слабокислой среде) 1н CH ₃ COOH + 1н CH ₃ COONa, pH = 3.5, твердое:жидкое = 1:5,	1 М CH ₃ COONH ₄ + 1 М HNO ₃ , pH=5; Перемешивание в течение 8-10ч.	(Подвижная) 1 моль/л HCl; 25 ⁰ C; 1ч

	уксусной кислотой НОАс (CH ₃ COOH); перемешивается	взболтать 5 мин, оставить на 12ч		
Оксиды Fe и Mn	20 мл 0.3 М Na ₂ S ₂ O ₄ + 0.175 М Na-citrate + 0.025 М H-citrate или 0.04 М NH ₂ OH-HCl в 25% (v/v) НОАс (CH ₃ COOH). Экстракция производится при температуре 96 ⁰ ± 3 ⁰ С при периодическом перемешивании	(Аморфные гидроксиды металлов и адсорбированные на них элементы) Дитионитлимоннокислая система + NaHCO ₃ (100мл 0,5млМ раствора лимоннокислого натрия + 10мл 1н NaHCO ₃ . Нагрев до 80 ⁰ , + дитионит + дальнейший нагрев 20мин при встряхивании. Для коагуляции осадка + 10- 20мл ацетона	0.2 М NH ₂ OH-HCl в CH ₃ COOH (25%); Перемешивание в течение 3 ч.	(Растворимые в кислотах) 6 моль/л HCl; 25 ⁰ С; 1ч
Органика	3 мл 0.02 М HNO ₃ и 5 мл 30% H ₂ O ₂ (рН доведен до 2 азотной кислотой HNO ₃), перемешивается при нагревании до 85 ⁰ ± 2 ⁰ С с периодическим встряхиванием в течение 2 ч. После	(и некоторые сульфиды) 30%-ная H ₂ O ₂ , (25-50мл дистиллята + пергидроль)	H ₂ O ₂ (35%) + 1 М HNO ₃ до 0,05моль/л; Нагрев до 85 ⁰ С, перемешивание в течение 3ч.	

	<p>этого добавляется 3 мл 30% H_2O_2 (рН доведен до 2 HSO) и проба снова нагревается до $85^0 \pm 2^0$ С в течение 3 часов, иногда встряхивая. После охлаждения добавляется 5 мл 3.2 М NH_4OAc, разбавляется до 20мл в 20% (v/v) HNO_3 и перемешивается в течение 30мин</p>			
Легкоразрушаемые, непрочной структуры силикаты		10% HCl, твердое:жидкое = 1:5, кипячение 5 мин.		
Аморфные силикаты			0.2 М NaOH; Нагрев до 80^0 С, перемешивание в течение 40мин	Труднорастворимые 7,5 моль/л HNO_3 ; 85^0 С; 0,5 ч (две последовательные обработки)
Прочее (остаток, прочносвязанные, трудноразлагаемые)				

Для лабораторного исследования распределения форм урана сначала максимально насыщали этим элементом грунты. Для этого отбирали по 2 г грунта (суглинок и пелитовая фракция супеси), добавляли 200 мл раствора $UO_2(NO_3)_2$ 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 по схеме, предложенной Бондаревой Л.Г. с соавторами (Бондарева и др., 2002, 2005). Так как для задач исследования требовались формы подвижные и потенциально подвижные, для фоновых вод рассматриваемого участка выделялись обменные и карбонатные формы урана, остальные принимались как устойчивые для данной климатической зоны. Определение проводилось следующим образом: грунты после насыщения ураном помещали в колбы, добавляли раствор CH_3COONH_4 1 моль/л (рН 7.6) (обменные формы) в соотношении грунт : раствор 1:100, перемешивали на магнитных мешалках в течение 24ч. После этого осадок отфильтровывался и высушивался, отбирались пробы твердой и жидких фаз. Далее высушенный осадок вновь помещали в колбы и заливали раствором CH_3COONH_4 1 моль/л + HNO_3 1 моль/л (рН 5) (карбонатные формы) в том же соотношении перемешивали на магнитных мешалках в течение 8 ч. Растворы и осадки анализировались.

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. Остальные формы, связанные с оксидами и гидроксидами Fe и Mn и органикой, и находящиеся в структуре акцессорных

силикатов, относятся к устойчивым формам, неподвижным в условиях зоны гипергенеза.

Анализ водных проб заключался в определении удельной электропроводности, рН, Eh, катионного и ионного состава.

Удельная электропроводность определялась кондуктометрическим методом на приборе фирмы «Мультитест», ошибка измерений составляет 1 % (РД 52.24.495-2005). Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) измеряли портативным прибором фирмы «Мультитест». Ошибка измерений составляет 5%. К значению потенциала, измеренного при помощи платинового электрода прибавляли 202 мВ для перехода к потенциалам относительно водородного электрода. рН измеряли на портативном приборе фирмы «Эконикс-Эксперт». Ошибка измерений составляет 10 %.

Ионный состав определяли различными методами: концентрации NO_3^- , NO_2^- -потенциометрическим, на портативном приборе фирмы «Эконикс Эксперт» с применением ион-селективных электродов. Ошибка измерений 10 %. Концентрации Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} - титриметрическим методом с солью серебра (хлорид-ион) и соляной кислотой (карбонат и гидрокарбонат ионы). Ошибка измерений 15 %. Концентрации SO_4^{2-} - турбидиметрическим методом с применением фотоколориметра ПЭ-5300 ВИ фирмы «ЭкоХим», ошибка измерений составляет 10 %.

Катионный состав, в частности NH_4^+ , - на портативном приборе фирмы «Эконикс Эксперт» с применением ион-селективных электродов. Ошибка измерений 10 %. Остальные катионы определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) высокого разрешения на приборе фирмы FINNIGAN MAT (Germany) с магнитным сектором и двойной фокусировкой (ЦКП ИГМ СО РАН, аналитик Николаева И.В.) Ошибка измерений 1-5 %. При пробоподготовке часть пробы консервировалась концентрированной азотной кислотой 1:100.

Термодинамические расчеты в гетерофазной 27-компонентной системе H-O-C-Cl-N-S-Al-Si-Na-Ca-Mg-Mn-Fe-U-Pu-Am-Ru-Cs-Co-Ni-Mo-Zr-Cu-Zn-

Cd-Ba-Sr проводились при 25 и 5°C и общем давлении 1 атм по алгоритму GIBBS с использованием встроенного банка термодинамической информации UNITHERM пакета программ NCh (Шваров, 1999). Исходный банк данных был дополнен согласованными значениями свободных энергий образования минералов урана и его комплексов в растворе (Ball et al., 1991-1992; Grenthe et al., 2004; Hummel et al., 2002). Расчеты равновесий проводились в условиях систем вода-порода-газ, в разной степени открытых по CO₂ и O₂ (вполне подвижные компоненты).

Построение трехмерной гидрогеохимической модели распространения загрязнений в подземных водах было выполнено в программе Micromine (версия 2016.1, для учебных целей, установленная на базе учебного центра НГУ) с предварительной интерполяцией данных с помощью геоинформационной системы ArcGIS.

Все основные результаты выполненных исследований получены лично автором или при его активном участии (отбор образцов, пробоподготовка, проведение экспериментальных и некоторых аналитических работ, моделирование в ГГИС Micromine, обработка полученных результатов).

ГЛАВА 4

Состояние подземных вод участка

На гидрогеохимические характеристики вод влияет множество факторов: климат (среднегодовая температура, а также соотношение метеорных осадков и испаряющейся воды), рельеф, тип горных пород, их проницаемость, наличие органического вещества и т.п. Основными процессами, имеющими значение, С.Л. Шварцевым (Гидрогеохимия, 1998) названы растворение, выщелачивание, обменные реакции, испарительная концентрация, сорбция, гидролиз и т.п. Также важен тот факт, что все эти моменты развиваются во времени.

Далее рассмотрим состав фоновых вод района исследования (поверхностных и подземных) и гидрохимические особенности грунтовых вод непосредственно под хранилищами жидких РАО.

Поверхностные воды в непосредственной близости от участка представлены реками Ангара, ее левым притоком р. Китоем и р. Малой Еловкой, которая в свою очередь впадает с правой стороны в Китой. Кроме того, неподалеку от площадки щламохранилища расположен отстойник ТЭЦ-9. Специалистами иркутского Лимнологического института СО РАН в 2007г. была проведена большая работа по оценке загрязненности поверхностных водотоков с целью обеспечения чистоты вод оз.Байкал (Отчет по теме..., 2007). По их данным приведен фоновый состав вод р. Ангара в районе водозабора для комбината (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Состав воды из водозабора р. Ангара (ppb)

Элемент	5-1-1	5-2-1	5-3-1	5-3-4.5	5-1	5-3
Li	1.97	2.06	2.11	2.17	2.16	2.19
B	9.56	10.57	10.71	11.14	10.23	10.40
Al	3.44	3.53	3.29	6.73	30.86	23.05
Ti	1.74	1.15	0.94	0.86	3.96	2.93
V	0.37	0.38	0.39	0.45	0.57	0.52
Cr	0.17	0.18	0.19	0.27	0.35	0.25

Mn	0.48	0.72	1.23	5.79	10.86	9.78
Co	0.07	0.05	0.06	0.07	0.11	0.09
Ni	0.96	0.96	0.80	1.05	1.52	0.83
Cu	0.35	0.07	0.05	0.19	1.69	0.27
Zn	2.55	1.18	2.47	5.95	9.80	0.64
As	0.32	0.30	0.31	0.33	0.33	0.32
Rb	0.62	0.63	0.66	0.71	0.87	0.70
Sr	101	105	108	112	109	110
Zr	0.09	0.06	0.06	0.04	0.06	0.02
Nb	0.07	0.04	0.03	0.01	0.01	0.01
Mo	1.06	1.03	1.03	1.24	1.63	1.16
Ag	0.043	0.026	0.065	0.054	0.016	0.00
Cd	0.21	0.14	0.12	0.18	0.66	0.01
Sn	0.06	0.01	0.04	0.07	0.06	<0.01
Sb	0.08	0.02	0.01	<0.01	-0.03	-0.04
Ba	11.72	12.49	12.00	12.10	13.09	12.70
La	0.12	0.04	0.04	0.08	0.13	0.09
Ce	0.16	0.04	0.05	0.08	0.12	0.09
W	0.10	0.07	0.07	0.09	0.10	0.08
Au	0.10	0.05	0.04	0.01	0.01	0.00
Pb	0.13	0.03	0.04	0.12	0.91	0.06
Th	0.06	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
U	0.55	0.56	0.56	0.57	0.59	0.58
Mg	3388	3612	3649	3609	3599	3629
Si	531	558	595	617	625	650
K	845	890	911	929	978	853
Ca	15516	16425	16621	17555	16505	16487

Примечание. Цифры в номере пробы: 511- первая цифра - номер точки отбора пробы, вторая - номер пробы, третья - диаметр пор лавсанового фильтра 1 и 4,5 мкм соответственно; пробы 5-1, 5-3 – неотфильтрованные.

В нефильтрованной воде отмечаются повышенные содержания Al, Ti, Mn, связанные с терригенным материалом. Более стабильные результаты дают пробы, отфильтрованные через фильтры в 1 мкм. Среднее содержание урана составляет 0,56 мкг/л. В целом воды р.Ангара гидрокарбонатные, кальциевые с минерализацией 0,2-0,3 г/л (Отчет о ведении..., 2009). Повышенное содержание щелочно-земельных элементов – Ca, Mg, Sr и Ba является характерной гидрогеохимической особенностью рек Присяянья.

Фоновые концентрации элементов в поверхностных водах водохранилища ТЭЦ представлены в таблице 4.2 (по данным Отчета по теме..., 2007)

Таблица 4.2. Состав воды водохранилища (ppb)

Элемент	3-1-1	3-1	3-2	3-3
Li	1.95	2.03	2.12	2.09
B	15.65	16.28	17.25	16.34
Al	1.52	10.46	16.27	12.20
Ti	0.88	1.20	2.33	1.75
V	0.28	0.43	0.48	0.46
Cr	0.73	0.83	0.90	0.85
Mn	0.56	11.65	13.71	13.34
Co	0.07	0.09	0.12	0.10
Ni	1.91	1.35	1.42	1.19
Cu	1.06	1.64	1.48	1.46
Zn	2.48	2.62	4.96	1.03
As	0.53	0.58	0.56	0.59
Rb	0.57	0.58	0.59	0.57
Sr	164	180	180	179
Zr	0.05	0.03	0.06	0.02
Nb	0.010	0.006	0.010	0.009
Mo	0.74	0.71	0.75	0.69
Cd	0.15	0.03	0.09	0.00
Sn	0.04	<0.01	0.02	0.01
Sb	0.04	<0.01	<0.01	<0.01
Ba	16.67	18.20	18.67	18.39
La	0.01	0.05	0.08	0.06
Ce	0.00	0.05	0.09	0.07
W	0.04	0.04	0.05	0.05
Pb	0.02	0.04	0.10	0.01
Th	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
U	0.46	0.52	0.53	0.52
Mg	6286	6458	6528	6486
Si	637	665	696	689
K	855	820	804	801
Ca	23180	24315	24005	24378

Примечание. Цифры в номере пробы: 311- первая цифра - номер точки отбора пробы, вторая - номер пробы, третья - диаметр пор лавсанового фильтра 1 мкм; пробы 3-1, 3-2, 3-3 – неотфильтрованные.

Подземные воды характеризуются в основном по данным многолетнего мониторинга на площадке соответствующими службами комбината, а также по собственным данным. Сеть наблюдательных скважин создана в 1999г. и оптимизирована в 2003-2005г.г. Используются данные 26 контрольно-наблюдательных скважин, сосредоточенных в основном возле объектов № 310 и № 311/1-6. Наблюдательными скважинами вскрыт первый от поверхности водоносный горизонт, водовмещающими породами которого являются юрские песчаники и песчано-глинистые аллювиальные отложения III надпойменной террасы.

Основное питание водоносного комплекса осуществляется за счет атмосферных осадков, а в местах примыкания террас к коренному склону происходит перетекание воды из юрского водоносного комплекса. По химическому составу воды гидрокарбонатные магниево-кальциевые со средней минерализацией 0.3 г/л. Содержание урана составляет 0.1-1 мкг/л. Из катионов преобладает кальций, концентрации натрия и калия очень малы. Из десятка изученных металлов (Cu, Co, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, Mn, Sr, Li) ПДК незначительно превышают Zn, Mn, Sr, Li. (Заключительный отчет, 2011; Отчет о ведении мониторинга, 2009, 2010; Вывод из эксплуатации, 2012). Химический состав фоновых грунтовых вод по отдельным скважинам, расположенным выше хранилищ жидких РАО по потоку грунтовых вод, приведен в табл. 4.3

Таблица 4.3. Химический состав фоновых грунтовых вод

№ скв	дата	TDS	pH	Na	K	Ca	Mg	Fe общ	U	NH ₄ ⁺	Cl	SO ₄	HCO ₃	CO ₃	NO ₂	NO ₃	F
		мг/л		мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мкг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
3	01.02.11	90	6.53	6.12	н.о.	55.8	12.4	0.01	1.3	0.016	54	22	214	н.о.	6	0.041	н.о.
51	30.03.11	590	7.1	7	н.о.	181	39	н.о.	3.4	0.08	36	29	357	60	10	28	н.о.
53	27.04.09	н.о.	7.4	3.2	н.о.	39	н.о.	0.01	н.о.	0.13	н.о.	60	146	н.о.	1	н.о.	0.5
	26.05.09	н.о.	7.6	3.2	н.о.	43	н.о.	4.2	н.о.	0.55	н.о.	17	221	н.о.	1	н.о.	0.5
	25.06.09	н.о.	6.8	5	н.о.	21	н.о.	0.055	н.о.	0.14	н.о.	50	129	н.о.	1	н.о.	0.5
	27.07.09	н.о.	7	4	н.о.	27	н.о.	0.015	н.о.	0.08	н.о.	55	126	н.о.	1	н.о.	0.5
	27.08.09	н.о.	6.7	3.6	н.о.	36	н.о.	0.1	н.о.	0.18	н.о.	45	112	н.о.	1	н.о.	0.5
	03.09.09	н.о.	7.2	5.9	н.о.	11	н.о.	0.12	н.о.	1.8	н.о.	40	129	н.о.	1	н.о.	0.5
	25.11.09	н.о.	7.2	4.5	н.о.	43	н.о.	3.5	н.о.	0.18	н.о.	50	125	н.о.	1	н.о.	0.5
	23.03.10	259	7.3	4.6	0.65	30	12	0.019	н.о.	0.17	5.6	75	119	6	1	5	0.5
	25.05.10	248	7.4	3	0.99	41	13	<0.006	н.о.	<0.05	5.2	56	126	н.о.	1	5	н.о.
	22.09.10	224	7	5	1.7	26	13	<0.006	н.о.	0.06	4	74	99	6	1	1	0.5
	10.11.10	221	н.о.	3	н.о.	24	н.о.	1.4	н.о.	<0.05	н.о.	60	131	н.о.	1.9	н.о.	0.5
	01.02.11	н.о.	7.57	4.64	н.о.	29.4	8.7	<0.005	0.2	0.001	72	49	153	н.о.	4.9	<0.01	н.о.
	29.05.11	80	6.7	2.8	н.о.	80	15	н.о.	0.3	0.14	14	50	171	54	9.3	0.54	н.о.
	27.06.13	244	7.1	3.3	1.1	31	8,5	0.05	н.о.	0.05	2.26	91	85	1	н.о.	5	<0.5
	29.08.13	н.о.	6.8	4.9	н.о.	н.о.	н.о.	0.122	н.о.	0.068	н.о.	100	н.о.	н.о.	н.о.	5	<0.5
	21.11.13	204	7.2	5.9	1.1	130	11	0.148	н.о.	0.05	2.21	82	83	1	0.01	5	<0.5
	13.03.14	н.о.	6.8	3.5	н.о.	н.о.	н.о.	0.05	н.о.	0.05	н.о.	95	н.о.	н.о.	н.о.	0.006	0.5
	24.06.14	280	7.2	3.9	н.о.	52	н.о.	0.05	н.о.	0.05	3.44	98	н.о.	1	0.007	5	0.5
	25.09.14	н.о.	7	4	н.о.	н.о.	н.о.	0.05	н.о.	0.05	н.о.	88	н.о.	н.о.	0.005	н.о.	0.5
	07.11.14	198	6.9	4.6	н.о.	27	н.о.	0.05	н.о.	0.096	5	115	н.о.	1	0.005	5	0.5
	20.04.15	н.о.	7.2	3.1	н.о.	н.о.	н.о.	2.57	н.о.	<0.05	н.о.	66	н.о.	н.о.	<0.005	н.о.	<0.5
	08.06.15	230	8	2.3	<1	28.7	12	0.57	н.о.	0.058	4.2	70	1405	<1	<0.005	<5	<0.5
	01.09.15	н.о.	7.1	3.7	н.о.	н.о.	н.о.	1.61	н.о.	0.071	н.о.	93	н.о.	н.о.	<0.1	<5	<0.5
	28.10.15	180	6.7	4.3	1.2	25.5	16	4.1	н.о.	0.079	4.2	120	50	<1	<0.005	<5	<0.05
	18.02.16	н.о.	7.5	4.6	н.о.	н.о.	н.о.	1.74	н.о.	0.12	н.о.	97	н.о.	н.о.	<0.005	н.о.	<0.5
	16.06.16	223	7.2	2.7	<1	38	10.5	<0.05	н.о.	0.089	2.8	75	77	<1	0.073	<5	<0.5
29.08.16	н.о.	7	4	н.о.	н.о.	н.о.	<0.05	н.о.	0.056	н.о.	91	н.о.	н.о.	<0.005	н.о.	<0.5	
09.11.16	299	6.8	3.8	<1	27.5	11.5	1.59	н.о.	0.26	32	14	70	<1	<0.005	<5	<0.19	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
55	01.02.11	90	7.4	6.8	н.о.	82.5	21.3	<0.005	1.05	н.о.	36	20	275	н.о.	15.4	0.092	н.о.
	29.05.11	420	7.2	4.1	н.о.	115	26	н.о.	0.9	1.8	23	19	256	54	20	13	н.о.
56	27.04.09	н.о.	7.8	3.1	н.о.	32	н.о.	0.59	н.о.	0.05	н.о.	85	202	н.о.	1	н.о.	0.5
	26.05.09	н.о.	7.9	4.2	н.о.	50	н.о.	0.11	н.о.	0.05	н.о.	58	206	н.о.	1	н.о.	0.5
	25.06.09	н.о.	7.8	3.9	н.о.	49	н.о.	0.01	н.о.	0.05	н.о.	40	231	н.о.	3.5	н.о.	0.5
	27.07.09	н.о.	7.7	4.8	н.о.	44	н.о.	0.11	н.о.	0.05	н.о.	60	211	н.о.	1	н.о.	0.5
	27.08.09	н.о.	7.6	3.4	н.о.	46	н.о.	0.01	н.о.	0.05	н.о.	85	193	н.о.	1	н.о.	0.5
	03.09.09	н.о.	7.9	4.7	н.о.	20	н.о.	0.02	н.о.	0.09	н.о.	60	182	н.о.	1	н.о.	0.5
	25.11.09	н.о.	7.7	3.4	н.о.	77	н.о.	0.07	н.о.	0.05	н.о.	75	180	н.о.	1	н.о.	0.5
58	27.04.09	н.о.	7.6	3.9	н.о.	56	н.о.	0.01	н.о.	0.05	н.о.	38	216	н.о.	1	н.о.	0.5
	26.05.09	н.о.	7.5	4.6	н.о.	61	н.о.	0.01	н.о.	0.05	н.о.	31	214	н.о.	1	н.о.	0.5
	25.06.09	н.о.	7.7	4.1	н.о.	74	н.о.	0.14	н.о.	0.05	н.о.	34	238	н.о.	14.5	н.о.	0.5
	27.07.09	н.о.	7.5	4.7	н.о.	43	н.о.	0.02	н.о.	0.05	н.о.	40	207	н.о.	1	н.о.	0.5
	27.08.09	н.о.	7.2	4	н.о.	48	н.о.	0.01	н.о.	0.05	н.о.	30	220	н.о.	1	н.о.	0.5
	03.09.09	н.о.	7.5	4.1	н.о.	22	н.о.	0.01	н.о.	0.24	н.о.	35	201	н.о.	1	н.о.	0.5
	25.11.09	н.о.	7.7	4	н.о.	66	н.о.	0.22	н.о.	0.05	н.о.	65	205	н.о.	1	н.о.	0.5
	01.02.11	90	7.25	5.3	н.о.	43.7	13	0.027	0.5	н.о.	54	30	92	н.о.	5.4	0.23	н.о.
29.05.11	334	7.1	3.4	н.о.	95	24	н.о.	0.6	8.1	25	28	240	72	25	27	н.о.	
61	27.04.09	н.о.	7.5	4.1	н.о.	75	н.о.	0.01	н.о.	0.07	н.о.	30	284	н.о.	1	н.о.	0.5
	26.05.09	н.о.	7.5	4.2	н.о.	77	н.о.	0.02	н.о.	0.05	н.о.	25	284	н.о.	1	н.о.	0.5
	25.06.09	н.о.	7.5	4.5	н.о.	29	н.о.	0.03	н.о.	0.7	н.о.	30	275	н.о.	1	н.о.	0.5
	27.07.09	н.о.	7.4	5.7	н.о.	60	н.о.	0.01	н.о.	0.12	н.о.	35	267	н.о.	1	н.о.	0.5
	27.08.09	н.о.	7.5	6.6	н.о.	59	н.о.	0.01	н.о.	1.3	н.о.	30	259	н.о.	1	н.о.	0.5
	03.09.09	н.о.	7.5	4.3	н.о.	21	н.о.	0.19	н.о.	0.05	н.о.	30	265	н.о.	1	н.о.	0.5
	25.11.09	н.о.	8	3.6	н.о.	100	н.о.	0.01	н.о.	0.05	н.о.	30	262	н.о.	1	н.о.	0.5
	23.03.10	383	7.7	4.2	0.6	52	17	0.01	н.о.	0.35	10.7	26	260	6	1	5	0.5
	25.05.10	414	7.7	6	1.1	100	22	0.12	н.о.	<0.05	11.1	26	252	н.о.	<1	н.о.	<0.5
	22.09.10	417	7.6	4	2.2	63	25	<0.006	н.о.	<0.05	10	26	273	6	1	6	0.5
	10.11.10	718	7.4	3.3	н.о.	60	н.о.	0.55	н.о.	<0.05	4.4	25	296	н.о.	1	н.о.	0.5
	01.02.11	90	7.35	6.8	н.о.	75	19.4	<0.005	0.9	0.001	90	20	320	н.о.	4.1	0.21	н.о.
	29.05.11	440	7.2	4	н.о.	110	26	н.о.	0.7	0.13	28	23	326	96	24	29	н.о.
63	27.04.09	н.о.	7.8	3.9	н.о.	78	н.о.	0.01	н.о.	0.05	н.о.	25	295	н.о.	1	н.о.	0.5
	26.05.09	н.о.	8.1	12	н.о.	79	н.о.	0.13	н.о.	0.56	н.о.	22	287	н.о.	1	н.о.	0.5
	25.06.09	н.о.	7.8	4.1	н.о.	40	н.о.	0.01	н.о.	0.05	н.о.	40	276	н.о.	8.7	н.о.	0.5
	27.07.09	н.о.	7.7	6.1	н.о.	46	н.о.	0.02	н.о.	0.14	н.о.	30	278	н.о.	1	н.о.	0.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	27.08.09	н.о.	7.6	4.2	н.о.	56	н.о.	0.01	н.о.	0.05	н.о.	25	278	н.о.	1	н.о.	0.5
	03.09.09	н.о.	7.9	4.3	н.о.	20	н.о.	0.01	н.о.	0.13	н.о.	25	272	н.о.	1	н.о.	0.5
	25.11.09	н.о.	8	7	н.о.	53	н.о.	0.01	н.о.	0.08	н.о.	25	269	н.о.	1	н.о.	0.5
	23.03.10	401	7.6	4.2	0.5	54	18	0.19	н.о.	0.06	11	22	274	6	<1	9	<0.5
	25.05.10	375	7.8	1.4	0.9	63	24	<0.006	н.о.	<0.05	10.8	21	252	н.о.	<1	<0.5	н.о.
	22.09.10	418	7.9	7.7	1.6	54	25	0.026	н.о.	0.29	10	33	268	6	1.5	11	0.5
	10.11.10	389	7.9	8.9	н.о.	51	н.о.	<0.006	н.о.	4.8	7	37	279	н.о.	2	н.о.	<0.5
	01.02.11	110	7.61	5.1	н.о.	55	21.6	0.035	1.2	н.о.	90	19	336	н.о.	5.6	0.05	н.о.
	29.05.11	400	7.4	4	н.о.	110	27	н.о.	0.9	0.11	25	23	207	54	22	17	н.о.
	27.06.13	318	77	3.7	1.1	63	19	0.05	н.о.	0.05	4.2	25	305	1	0.005	15	<0.5
	29.08.13	н.о.	7.7	5.6	н.о.	н.о.	н.о.	0.05	н.о.	<0.05	н.о.	26	н.о.	н.о.	н.о.	13	<0.5
	21.11.13	281	8	11.5	1.7	160	19	0.05	н.о.	0.39	6.3	25	267	1	0.37	11	0.5
	13.03.14	н.о.	8	7.7	н.о.	н.о.	н.о.	0.05	н.о.	0.05	н.о.	30	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.5
	24.06.14	440	7.9	5.2	н.о.	120	н.о.	0.32	н.о.	0.057	7.8	29	н.о.	1	0.272	33	0.5
	25.09.14	н.о.	7.8	6.5	н.о.	н.о.	н.о.	0.153	н.о.	0.094	н.о.	28	н.о.	н.о.	0.005	н.о.	0.5
	07.11.14	522	7.8	7.3	н.о.	65	н.о.	0.05	н.о.	0.058	6.8	30	н.о.	1	0.005	24.4	0.5
	20.04.15	н.о.	8.1	5.1	н.о.	н.о.	н.о.	0.066	н.о.	0.29	н.о.	26	н.о.	н.о.	0.58	н.о.	<0.5
	08.06.15	370	8.1	4.3	1.1	51	19	0.17	н.о.	0.07	11.7	26	280	<1	0.081	19	<0.5
	01.09.15	н.о.	7.7	5.3	н.о.	н.о.	н.о.	0.092	н.о.	1.84	н.о.	27	н.о.	н.о.	<0.1	н.о.	<0.05
	28.10.15	320	7.6	6.2	1.7	55	26	0.222	н.о.	1.35	11.7	33	270	<1	<0.005	29.4	<0.5
	18.02.16	н.о.	8.1	6.1	н.о.	н.о.	н.о.	0.1	н.о.	0.084	н.о.	26	н.о.	н.о.	0.5	н.о.	<0.5
	16.06.16	455	7.9	8.4	<1	76	21.5	<0.05	н.о.	<0.05	10	34	277	<1	>5	24.3	<0.5
	29.08.16	н.о.	7.6	7.8	н.о.	н.о.	н.о.	<0.05	н.о.	<0.05	н.о.	34	н.о.	н.о.	2.28	н.о.	<0.5
	09.11.16	304	7.7	30	3.9	103	30.3	<0.05	н.о.	0.073	6	<10	388	<1	<0.005	35	<0.19

Н.о. – не определялось

Непосредственно на шламовом поле глубина залегания подземных вод в основном определяется естественной поверхностью земли, а на участках вертикальной организации рельефа - искусственной поверхностью. Рельеф уровневой поверхности грунтового потока отличается присутствием гидродинамического купола растекания, образовавшегося из-за просачивания высокоминерализованных растворов из шламоотстойников. Уплощенный свод гидродинамической структуры располагается под отстойниками IV, V, VI сооружения 311 (рис. 4.1). Длинная её ось ориентирована на северо-запад. Средняя относительная величина уклонов на склонах достигает 0,01-0,02, что обеспечивает растекание техногенного инфильтрационного потока. Строение купола в гидрогеодинамическом отношении асимметрично. С юг-юго-востока наблюдается сгущение эквипотенциалей, что связано с затруднением растекания купола вверх по потоку грунтовых вод. Вниз по потоку, в северо-западном направлении гидроизогипсы, напротив, отстоят друг от друга довольно далеко. Поскольку поток подземных вод вблизи Китой-Ангарского мысового окончания междуречья приобретает радиально-расходящееся движение, то и в восточном направлении происходит вытяжка гидроизогипс (Матвеева, Шенькман, 2009). Дополнительное влияние на направление движения вод оказывает расположенный неподалеку отстойник ТЭЦ.

Уровень подземных вод на рассматриваемом участке составляет от 2.5м (С-63 11.11.2010) до 6.3м (С-76 23.03.2010) (Отчет о ведении мониторинга, 2010) от поверхности земли. Максимальная глубина, отмеченная нами в ходе полевых работ в 2011 году, составила от 3.0 м (С-63) до 9.5 м (С-55).

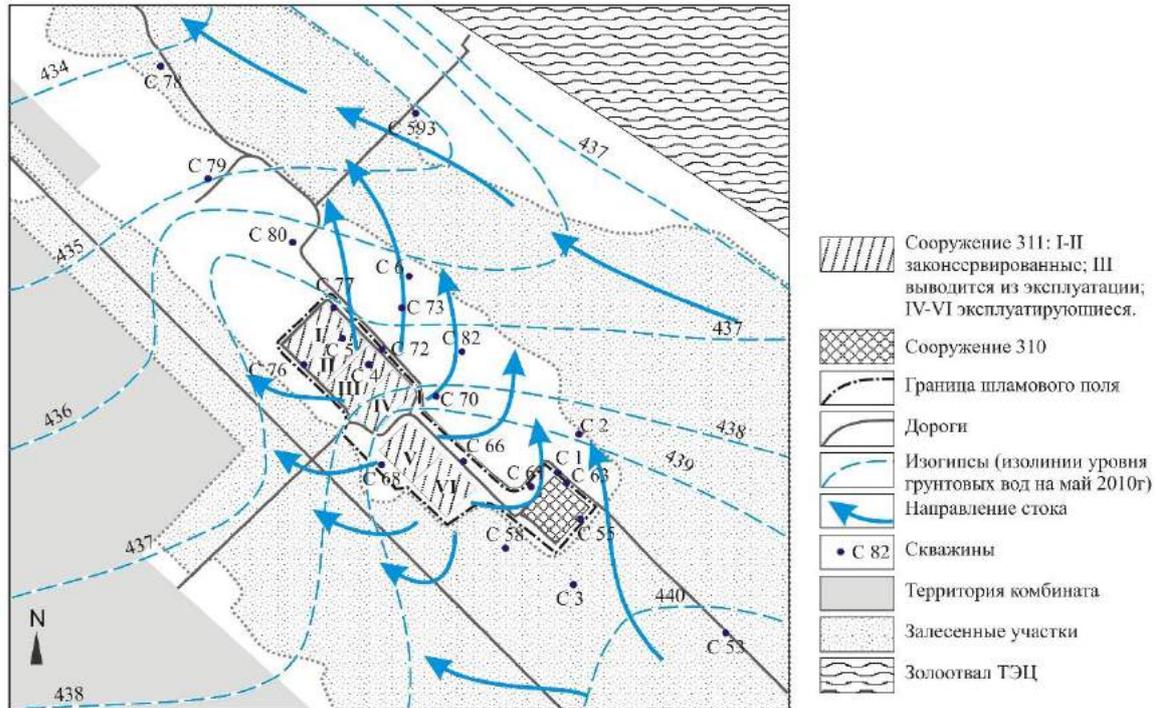


Рис. 4.1. Направление потоков грунтовых вод

Деформация грунтового потока также обусловлена и средой фильтрации. Коэффициент фильтрации водовмещающих пород в пределах вскрытой мощности водоносного горизонта изменяется в широких пределах: от 0.2 до 236 м²/сут. (Отчет о ведении..., 2010). Максимум зафиксирован на юго-западной оконечности площадки. Фильтрационная аномалия ориентирована в ССЗ направлении и она хорошо обозначается скважинами: 57-59, 66, 69, 70, 72 и 74. Эта зона является главным элементом фильтрационного поля. Ориентировка зоны с высокой величиной коэффициента фильтрации подчинена региональной тектонической трещиноватости. Коэффициенты фильтрации в отдельных литологических разностях вмещающих пород по результатам лабораторных исследований следующие: в супесях - от $1.6 \cdot 10^{-3}$ м²/сут до $3.5 \cdot 10^{-5}$ м²/сут; в песках – от 0.32 м²/сут до 2.41 м²/сут; в песчаниках с прослоями угля – от $2 \cdot 10^{-2}$ м²/сут до $9.1 \cdot 10^{-3}$ м²/сут (Сеньковская, 1997).

Важно подчеркнуть, что с фильтрационной аномалией пространственно совпадают гидрогеохимические и гидрогеотемпературная аномалии. Исходя из этого факта, можно сделать вывод, что форма и протяженность

гидрогеохимических и гидрогеотемпературной аномалий обусловлена неоднородностью фильтрационных характеристик. Основной объем массопереноса от источников загрязнения (сооружения 311) происходит в пределах зоны с аномальной водопроницаемостью.

Несмотря на систему барьеров: гидроизолирующие (асфальтобетонные) и хемосорбирующие экраны дна, стенок и верха шламоотстойников, которая должна препятствовать проникновению отходов в грунты, в подземный сток все же попадает некоторое количество загрязняющих соединений из отходов. Между дном шламохранилищ и максимально зафиксированным уровнем грунтовых вод располагается зона аэрации в несколько десятков сантиметров, которая также служит геохимическим барьером, замедляющим движение радионуклидов и других загрязнителей к водоносным горизонтам (Крайнов и др., 2004). Но все же в результате воздействия хранилищ № 311 характеристики грунтовых вод в непосредственной близости от шламохранилищ существенно изменены: УЭП составляет 3654-8191, общая минерализация 3.86-9.05 г/л, содержание урана 0.1-0.6 мкг/л.

Таким образом, на изучаемом участке вопрос основного источника химического загрязнения не составляет проблемы. Это растворы, проникающие в окружающую среду из емкостей-хранилищ низкоактивной пульпы.

Согласно предшествующим (Матвеева, Шенькман, 2005; Консервация шламоотстойников, 2004) и нашим данным (пробоотбор 2011 и 2017г.), состав жидкой фазы пульпы непосредственно в шламохранилищах по химическому составу является щелочным многокомпонентным раствором с высокими значениями рН (до 10-11), минерализацией более 5 г/л, а иногда превышающей значение в 30 г/л. Отличительной чертой является присутствие в составе растворов иона аммония (от сотен мг/л до первых г/л), одновременно с нитратами и сульфатами (табл. 4.4).

Табл. 4.4. Наиболее характерные анионы и катионы жидкой фазы пульпы.

Показатель	Ед.изм.	Сбросы в карты (2005г.)	Скв № 311/6 (2011г.)	Карта № 5 (2017)
pH		10-11	9.6	8.9
УЭП*	мкСм/см ²	-	6805	2240
минерализация	г/л	-	6.48	1.19
F ⁻	мг/л	≤ 63	-	-
SO ₄ ²⁻	мг/л	≥ 3000	508	637
NO ₃ ⁻	мг/л	-	1370	22.5
NO ₂ ⁻	мг/л	-	2.4	8.2
CO ₃ ²⁻	мг/л	-	702	42
Cl ⁻	мг/л	≤ 150	153	9
NH ₄ ⁺	мг/л	≤ 3500	238	99
Na	мг/л	≤ 2000-3000	1615	178
K	мг/л	≤ 138.2	-	49.4
Mg	мг/л	-	10	1.8
Ca	мг/л	≤ 431.2	156	77
Fe	мг/л	≤ 0.035	-	-
U	мг/л	≤ 0.01	0.0005	0.0031

*- удельная электропроводность

Загрязнение распространяется с потоком подземных вод. На расстоянии от сооружения 311 концентрации загрязняющих элементов постепенно уменьшаются под действием разбавления и сорбции катионов на грунтах (см. главу 5), приближаясь к фоновым значениям. В результате в грунтах и водах шламового поля формируются техногенные аномалии, как непосредственно под хранилищем РАО, так и по направлению движения загрязненных грунтовых вод.

Для определения границ загрязненного участка с помощью программ ArcGIS и Micromine были построены трехмерные модели распространения загрязнений (рис. 4.2 – 4.5). Основным ограничивающим параметром послужили значения общей минерализации. Поскольку в разные годы в разных скважинах пробоотбор воды осуществлялся от 2 до 6 раз в год, для моделирования были использованы среднегодовые значения общей минерализации. По градации, принятой автором для моделирования, содержание <1000 мг/л характеризует пресные воды, от 1000 до 2000 мг/л – слабозагрязненные воды, >2000мг/л – сильнозагрязненные воды. Поскольку в

распоряжении автора работы имеются данные по химическому составу грунтовых вод участка за несколько последних лет, модели загрязненных участков также были построены по каждому году, по которому есть данные, а именно: 2011, 2013, 2015, 2016.

Оценка объемов загрязненных вод выполнена трехмерным моделированием существующей гидрологической ситуации. Создание модели в ГИС Micromine позволило одновременно рассчитать объем пор, заполненных водами различной степени минерализации с учетом литологии разного генеза.

По данным 2011 года зона техногенного воздействия сосредоточена в центральной части шламового поля, с дальнейшим распространением по потоку грунтовых вод в северо-северо-западном направлении (рис. 4.2). Смещение загрязненных вод в юго-юго-западном направлении объясняется наличием гидродинамического купола, рассмотренного выше. Наиболее минерализованные воды фиксируются скважинами №70, 69, 71, расположенными рядом с действовавшими в 2011 году картами 311/4,5,6. Зона сильнозагрязненных вод характеризуется следующими параметрами: общая минерализация составляет 4579 мг/л, рН изменяется от 7,9 до 9,9. Зона слабозагрязненных вод (1000-2000 мг/л) повторяет контуры более сильного загрязнения и, по всей видимости, выходит за пределы шламового поля, распространяясь в сторону промплощадки комбината.

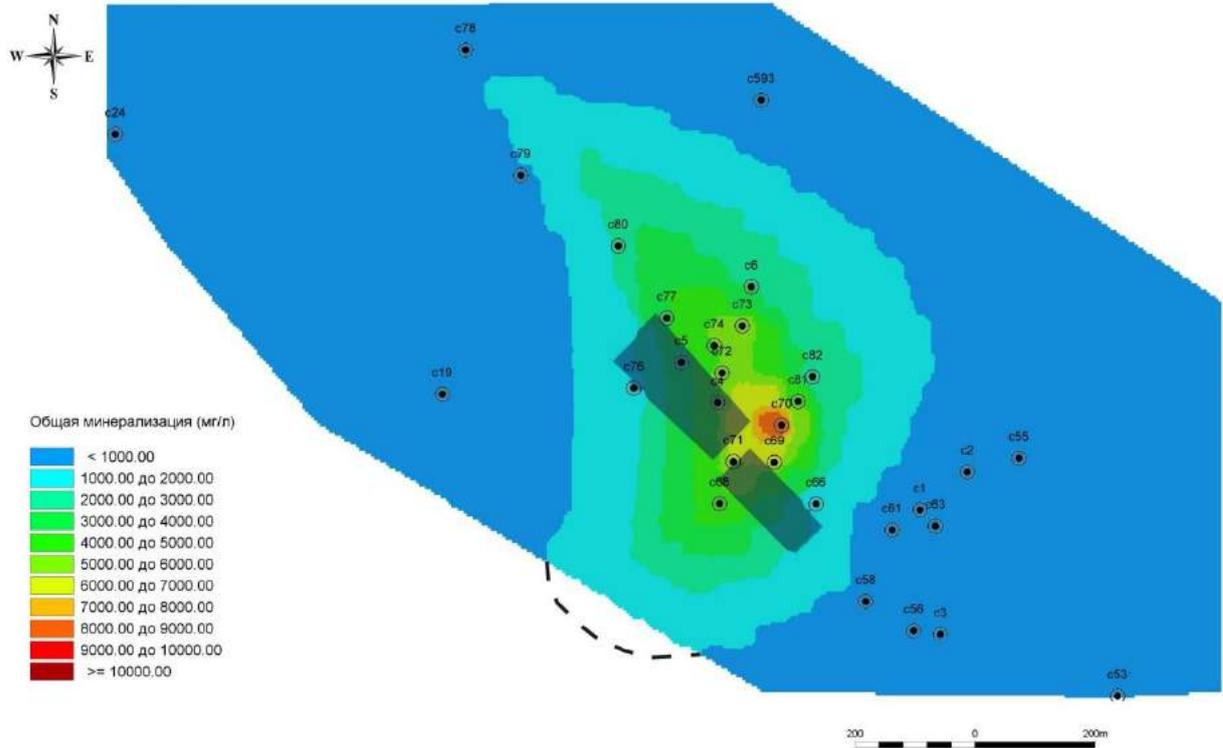


Рис. 4.2. Модель распространения загрязнения в подземных водах по данным 2011г. Скважины обозначены точками с номерами, темные прямоугольники – места расположения емкостей-хранилищ № 311, штриховкой обозначена вероятная граница распространения слабозагрязненных вод.

Основные параметры и концентрации наиболее характерных ионов в водах по данным 2011 года приведены в таблице 4.5 (первое число – среднее значение по выделенной зоне, в скобках – минимальное и максимальное значения, через слэш (/) – количество использованных для статистики значений).

Табл. 4.5. Основные параметры техногенно загрязненной зоны по данным 2011 года.

		Пресные	Слабо загрязненные	Сильно загрязненные
Параметр	ед.изм.	Среднее (макс-мин)/ кол-во значений	среднее (макс-мин)/ кол-во значений	среднее (макс-мин)/ кол-во значений
Общая минерализация	мг/л	297 (10-730) /14	1473 (90-3340) /6	4579 (1870-9050) /11
pH		7.18 (6.31-7.61) /15	7.24 (7.1-7.4) /6	8.47 (7.3-9.90) /11
Eh		350 (19-478) /15	396 (352-460) /6	308 (148-405) /11
NO ₃ ⁻	мг/л	27.2 (0.01-225) /15	257 (0.23-1300) /6	5057 (6-18800) /11
CO ₃ ²⁻	мг/л	61 (48-96) /8	96 (72-120) /3	192 (54-360) /7
HCO ₃ ⁻	мг/л	241 (137-357) /15	199 (92-275) /6	124 (67-214) /9

SO ₄ ²⁻	мг/л	47 (19-151) /15	232 (28-425) /6	361 (267-523) /11
Cl	мг/л	47 (14-108) /15	110 (4-360) /6	315 (57-882) /11
Na	мг/л	9.5 (2.8-45) /15	100 (3.4-172) /6	919 (115-2356) /11
Mg	мг/л	23 (7.5-400) /15	40 (13-57) /6	51 (0.7-127) /11
Ca	мг/л	94 (27-193) /15	191 (44-265) /6	406 (62-687) /11
U	мкг/л	1 (0.1-3.4) /13	1.2 (0.5-1.8) /6	0.6 (0.1-1.3) /11

Распределение отдельных параметров в целом совпадает с общим контуром загрязнений. Так, высокие значения рН (9.9) зафиксированы в районе действующих карт, минимумы размещаются в периферийных зонах. Окислительно-восстановительные условия (редокс-обстановка) характеризуются довольно широким диапазоном значений Eh: от 0,019 В до 0,478 В. Такое существенное изменение состояния грунтового потока – от восстановительного до окислительного – делит всю область влияния шламоотстойников на две зоны. Одна из них, восстановительная, занимает внутреннее поле, примыкая непосредственно к источникам загрязнения. Эта зона имеет минимальные значения в скважинах, расположенных с северной стороны карт 311/1-2, 311-5. Самые восстановительные (0.019 В) условия были идентифицированы в скважине С-1, расположенной вниз по склону от сооружения 310 (хранилища ТРО в железобетонных конструкциях). Далее, как и все другие показатели, значения Eh снижаются по направлению движения грунтовых вод (с учетом наличия гидродинамического купола) и редокс-потенциал приходит к уровню естественного фона, в крайнем случае – слабо нарушенного. Такое строение Eh поля говорит о том, что сточные воды целиком обескислорожены, в отличие от грунтовых вод. Грунтовые воды чувствительны не только к техногенным загрязнителям. Они также реагируют и на естественную инфильтрацию атмосферных осадков, особенно жидких. Так по данным весеннего опробования воды оказались несколько более окислительными, что является следствием разбавления талыми поверхностными стоками в марте месяце, стимулирующими вынос нитратов из карт (при этом увеличения концентраций сульфатов практически не наблюдается).

По данным опробования 2013 года картина минерализации подземных вод шламового поля несколько меняется (рис. 4.3). Общие контуры загрязнения больше не выходят за пределы шламового поля, а направление распространения ориентировано на северо-запад. Наибольшая минерализация вод по-прежнему фиксируется в скважине 69.

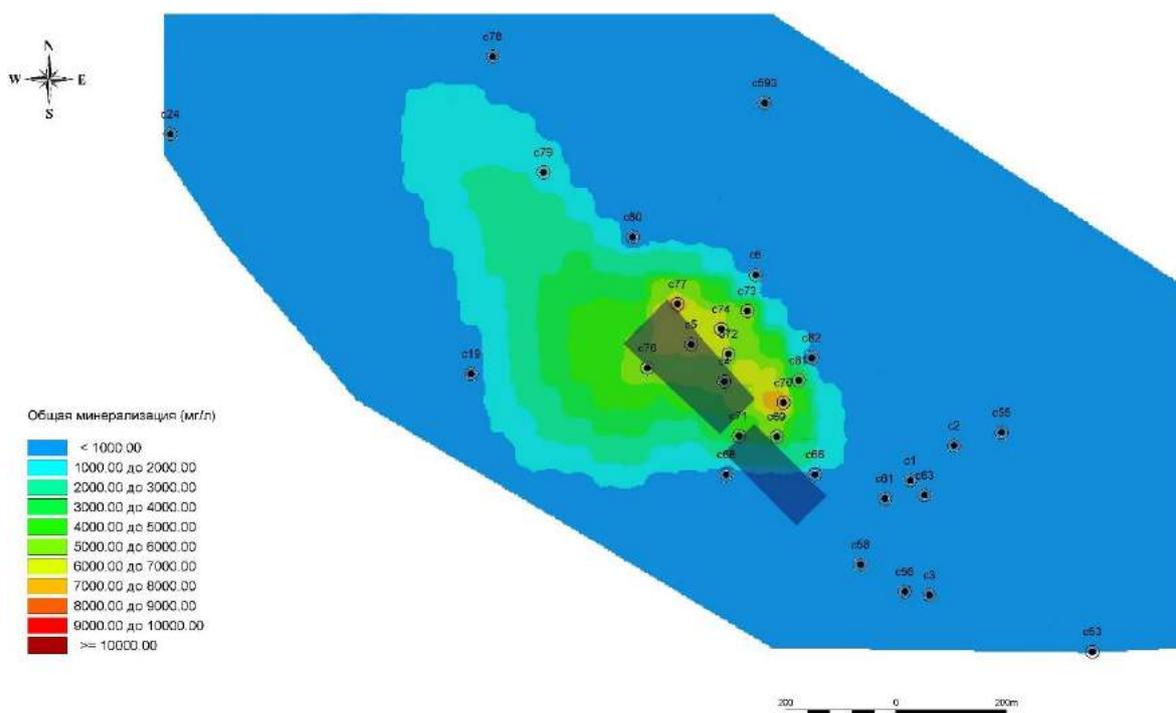


Рис.4.3. Модель распространения загрязнения в подземных водах по данным 2013г. скважины обозначены точками с номерами, темные прямоугольники – места расположения емкостей-хранилищ № 311.

Основные параметры и концентрации наиболее характерных ионов в водах по данным 2013 года приведены в таблице 4.6. Данные предоставлены АО АЭХК.

Табл. 4.6. Основные параметры техногенно загрязненной зоны по данным 2013 года.

Параметр	ед.изм.	Пресные	Слабо загрязненные	Сильно загрязненные
		Среднее (макс-мин)/ кол-во значений	среднее (макс-мин)/ кол-во значений	среднее (макс-мин)/ кол-во значений
Общая минерализация	мг/л	500 (73-1330) /17	1627 (404-2850) /2	6611 (1000-12050) /8
рН		7.73 (6.8-8.9) /23	7.87 (7.8-7.9) /3	8.5 (7.1-9.7) /12
NO ₃	мг/л	46 (5-300) /23	5 (5-5) /2	398 (5-1340) /12
CO ₃	мг/л	13 (1-140) /17	1 (1-1) /2	120 (1-360) /8
HCO ₃	мг/л	206 (83-326) /17	172 (164-1800) /2	674 (56-2480) /8

SO ₄	мг/л	265 (10-820) /23	730 (190-1200) /3	2638 (360-4800) /12
Cl	мг/л	24 (2-180) /17	12 (2.6-22) /2	90 (35-180) /8
Na	мг/л	61 (3-360) /23	23 (6-47) /3	1008 (138-2000) /12
Mg	мг/л	25 (0.9-55) /17	40 (25-54) /2	28 (0.2-68) /8
Ca	мг/л	144 (13-380) /17	270 (49-490) /2	308 (39-570) /8
K	мг/л	2.8 (1-13) /17	1.5 (1-2) /2	37 (4-110) /8

В 2015 году мониторинг химического состояния показал снижение общей минерализации в подземных водах. Объемы загрязненных вод также уменьшились (рис. 4.4). Кроме того, примечательно, что наиболее загрязненной теперь оказалась скважина ниже по течению подземных вод по сравнению с 2011 и 2013 годами. Численные значения основных параметров приведены в таблице 4.7. Данные предоставлены АО АЭХК.

Табл. 4.7. Основные параметры техногенно загрязненной зоны по данным 2015 года.

		Пресные	Слабо загрязненные	Сильно загрязненные
Параметр	ед.изм.	Среднее (макс-мин)/ кол-во значений	среднее (макс-мин)/ кол-во значений	среднее (макс-мин)/ кол-во значений
Общая минерализация	мг/л	468 (180-1020) /12	1127 (630-1600) /6	5640 (1900-22000) /10
pH		7.84 (6.7-9.1) /24	7.59 (7.2-8) /12	8.71 (6.4-10.3) /20
NO ₃	мг/л	122 (19-280) /9	259 (28-650) /6	293 (60-400) /10
HCO ₃	мг/л	459 (50-1507) /12	179 (150-210) /6	636 (24-2600) /10
SO ₄	мг/л	166 (16-650) /20	506 (300-900) /12	2665 (950-5070) /20
Cl	мг/л	23 (4-85) /14	17 (14-19) /6	55 (9-76) /10
Na	мг/л	60 (3-300) /20	77 (8-182) /12	763 (11-2200) /20
Mg	мг/л	17 (1-28) /12	69 (47-96) /6	38 (0.7-190) /10
Ca	мг/л	45 (26-59) /12	190 (100-320) /6	493 (45-1500) /10
K	мг/л	3.6 (1.41-12) /11	2.9 (1.3-4.4) /6	46 (2.7-250) /10

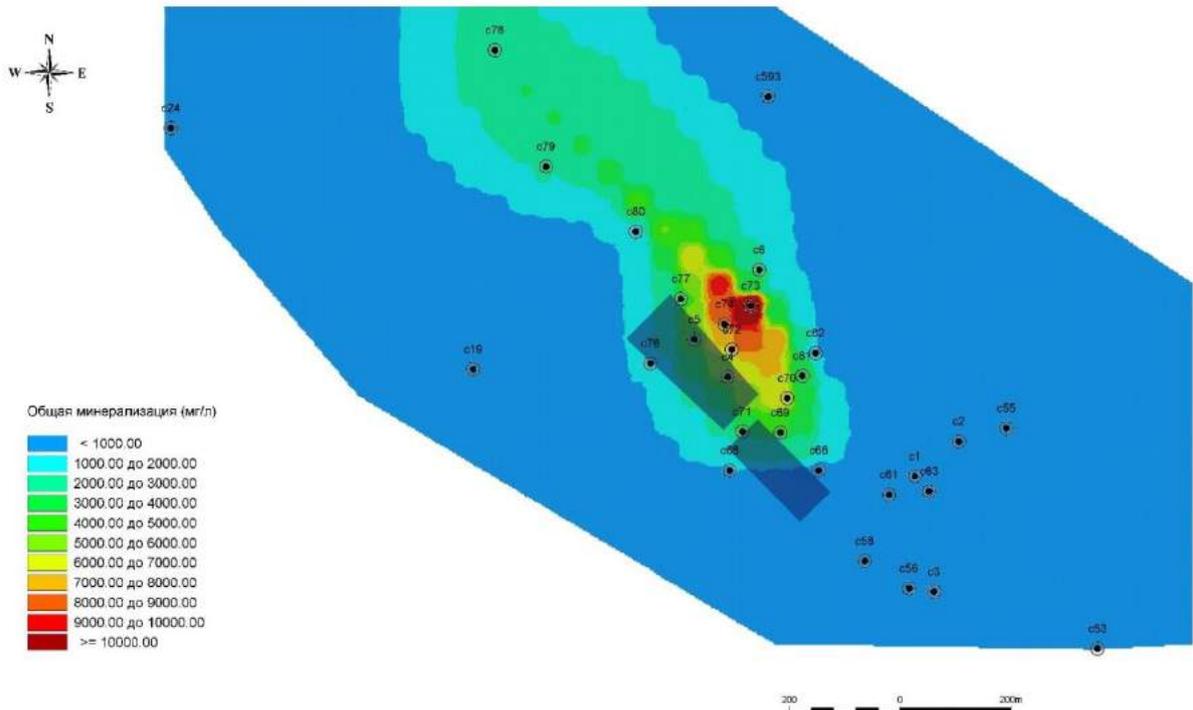


Рис.4.4. Модель распространения загрязнения в подземных водах по данным 2015г. скважины обозначены точками с номерами, темные прямоугольники – места расположения емкостей-хранилищ № 311

И, наконец, в 2016 году область высокозагрязненных вод еще более смещается в северо-западном направлении и фиксируется в районе законсервированной карты № 311/1-2 (рис. 4.5). Численные значения основных параметров приведены в таблице 4.8. Данные предоставлены АО АЭХК.

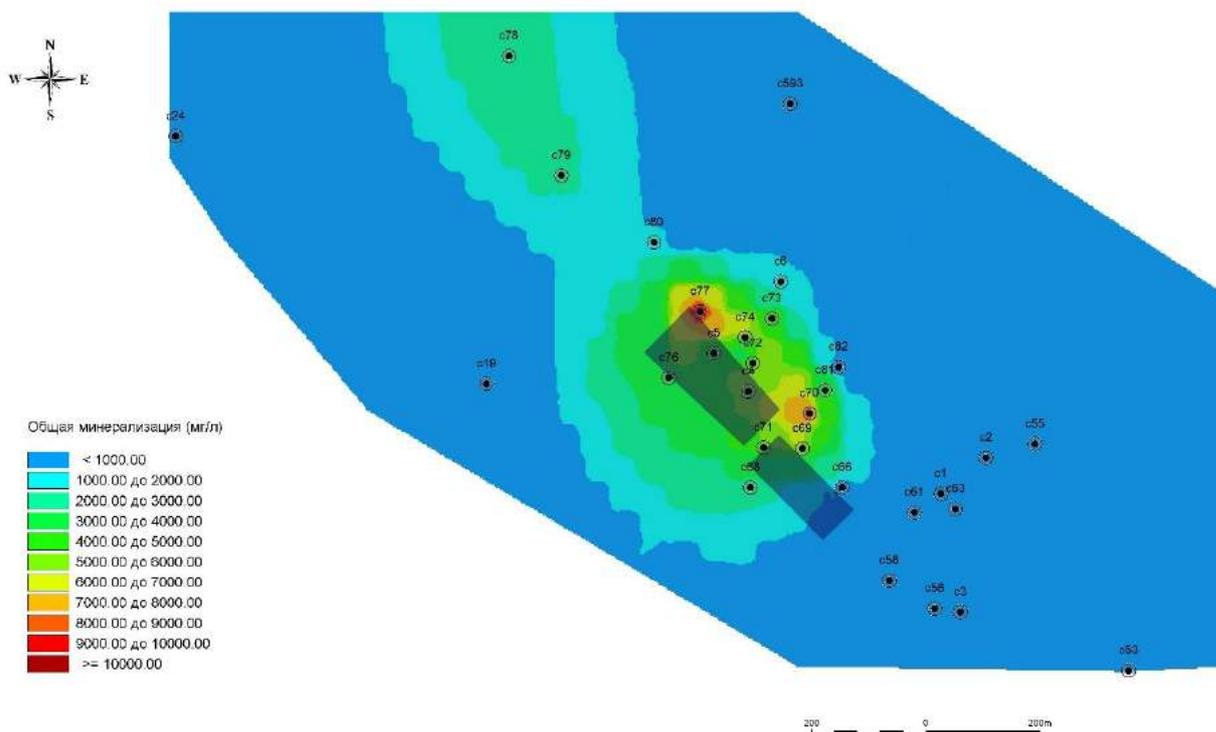


Рис.4.5. Модель распространения загрязнения в подземных водах по данным 2016г. скважины обозначены точками с номерами, темные прямоугольники – места расположения емкостей-хранилищ № 311

Табл. 4.8. Основные параметры техногенно загрязненной зоны по данным 2016 года.

Параметр	ед.изм.	Пресные	Слабо	Сильно
		Среднее (макс-мин)/ кол-во значений	загрязненные среднее (макс-мин)/ кол-во значений	загрязненные среднее (макс-мин)/ кол-во значений
Общая минерализация	мг/л	398 (8-727) / 8	1004 (735-1273) / 2	4970 (1170-16830) / 14
pH		7.6 (6.8-8.2) / 16	7.7 (7.4-8.2) / 4	8.3 (6.1-9.7) / 28
NO ₃	мг/л	51 (0.2-136) / 8	6.7 (6.4-6.9) / 2	1071 (26-3069) / 14
HCO ₃	мг/л	228 (70-388) / 8	140 (112-167) / 2	163 (16-478) / 12
SO ₄	мг/л	146 (10-500) / 16	423 (300-380) / 4	2668 (270-244000) / 28
Cl	мг/л	11 (1.4-32) / 8	22 (16-28) / 2	56 (6-280) / 14
Na	мг/л	50 (3-200) / 16	20 (11-40) / 4	690 (41-4000) / 28
Mg	мг/л	33 (11-110) / 8	61 (42-80) / 2	40 (0.3-140) / 14
Ca	мг/л	69 (11-120) / 8	160 (120-200) / 2	362 (48-800) / 14
K	мг/л	2 (1-4) / 8	1.5 / 2	14 (1-80) / 14

Полученные модели распространения загрязненных вод свидетельствуют о горизонтальном смещении ареолов загрязнения в северном направлении, совпадающем с направлением движения грунтовых вод. Также

в течение рассматриваемого времени (с 2011 по 2016г.) на участке несколько снижается количество загрязненных вод, которые постепенно замещаются фоновыми пресными водами. Происходит перераспределение количества воды по содержанию общей минерализации: уменьшение высоких значений (>2000 мг/л) и увеличение средних (1000-2000 мг/л) (табл. 4.9). Такое распределение одновременно со смещением загрязненной зоны в пространстве может свидетельствовать о постепенном «размывании» (разбавлении) гидрохимической аномалии вновь поступающими фоновыми грунтовыми водами.

Табл.4.9. Относительные объемы загрязненных подземных вод на участке, в %.

	2011	2013	2015	2016
1000-2000 мг/л	44.38	36.77	42.54	47.37
>2000 мг/л	55.62	63.23	57.46	52.63

В целом, концентрации загрязнений снижаются до фоновых значений на расстоянии порядка 1 км по направлению течения грунтовых вод, т.е. в ССЗ направлении, от источника загрязнения, то есть карт 311/4,5,6. В поперечнике зона высокоминерализованных вод распространена приблизительно на 600м в 2011 году и сокращается до 400м к 2016 году.

Рассмотрим основные компоненты, загрязняющие природные грунтовые воды. 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 2450 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 обусловлена химической неустойчивостью иона, который переходит при определенных условиях в нитрат- и нитрит-ионы, кроме того, он хорошо сорбируется. Поэтому вниз по потоку подземных вод концентрация аммония резко падает (Матвеева, Шенькман, 2009).

В отличие от иона аммония, нитрит-ион NO_2^- присутствует во всех пробах грунтовых вод из скважин мониторинговой сети в небольших количествах. Распространение наибольших значений этого компонента коррелирует с изменениями Eh-pH поля в сторону снижения величин водородного показателя и редокс потенциала. Это означает, что появление нитритов происходит главным образом из-за окисления аммонийного азота. Поскольку процесс окисления на этом не останавливается, то в водах появляется нитрат-ион NO_3^- . Нитратная форма азота является более устойчивой, поскольку нитрат-ион является конечным продуктом нитрификации аммонийных ионов в присутствии кислорода. Условия для нитрификации вполне благоприятны: практически по всему шламовому полю окислительно-восстановительная обстановка меняется от слабо-восстановительной до окислительной (Eh выше +300мВ), за исключением единичных отдельных точек с ярко выраженными восстановительными условиями.

В значимых количествах в пробах воды в районе шламоотстойников присутствует сульфат-ион. Среднемноголетняя концентрация – от 10 до 24400 мг/л. Фоновое содержание сульфат-иона в подземных водах составляет от 10 до 50 мг/л. Значительная разница в концентрациях иона объясняется неоднородностями фильтрационного поля, а также пересыщением растворов кальцием и сульфат-ионом и, как следствие, образованием гипса.

Основным катионом в химическом составе грунтовых вод является кальций, при этом в составе промстоков он присутствует в небольших количествах по сравнению со щелочными металлами (табл. 4.10). Кальций можно отнести к числу неустойчивых во времени компонентов химического состава, его внутригодовая концентрация может существенно отклоняться от среднемноголетнего значения. Динамика изменений содержания зависит от качественного состояния промстоков, их количества и режима сброса. Параллельно снижению концентраций кальция уменьшаются и концентрации карбонат-иона до нуля. Одновременное обеднение растворов CO_3^{2-} и Ca^{2+}

связано с образованием твердой фазы CaCO_3 и ее выпадением из раствора. Однако непропорциональность концентраций этих компонентов в стоках ($\text{Ca}^{2+} < \text{CO}_3^{2-}$) не может обеспечить полное удаление карбонат-иона. По всей видимости, дополнительный кальций поступает в раствор в результате адсорбционно-обменных реакций вода-порода. При этом уменьшается и содержание в жидкой фазе натрия, который преобладает среди катионов в высокоминерализованных растворах, попадающих в подземный сток. Зона аномальных концентраций (более 600 мг/л) этого металла приурочена к месту сброса (карта 311/5-6). Далее по потоку грунтовых вод в пределах шламowego поля содержание натрия довольно быстро снижается до ПДК_В (200 мг/л) и ниже.

Содержание калия в высокоминерализованных растворах достигает 50-140 мг/л. Однако в подземных водах его содержание значительно снижается. Это объясняется сорбционной активностью вмещающих пород, в которых на микроуровне наблюдается существенное преобладание иллитовых пакетов в смешаннослойных минералах непосредственно под картами (см. Главу 5).

Таблица 4.10. Катионный состав проб (мг/л)

	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	C-593
Na	7,01	2,80	4,14	3,39	3,98	3,89	131,05	711,10	2356	1162	1208	144,88	1277	13,42	12,54	114,86	218,74	1615	45,34
Mg	38,84	14,83	26,30	23,97	26,42	26,51	46,56	1,86	0,72	15,84	126,78	49,49	5,70	40,30	25,04	95,58	102,83	9,99	36,64
Al	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0	<0,05	<0,05	<0,05	0	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,1	<0,05
Ca	180,71	80,00	115,30	94,67	110,13	109,93	264,82	401,95	611,21	533,28	579,78	239,29	82,60	193,08	126,46	417,83	489,69	156,41	75,73
Ti	<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	<0,01
V	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,00	0,00	0,01	0,00	<0,001	0,00	0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,00	<0,001
Cr	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,29	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,01	<0,003
Mn	0,12	0,35	0,06	0,15	0,08	0,20	0,04	0,03	<0,01	0,05	0,33	0,11	<0,01	0,18	<0,01	0,19	0,01	0,12	0,95
Co	0,0004	0,0003	0,0001	0,0007	0,0010	0,0010	0,0002	0,0007	0,0054	0,0006	<0,000 1	<0,000 1	0,0033	0,0019	<0,000 1	0,0004	<0,000 1	0,0038	<0,000 1
Ni	<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	1,72	<0,02
Cu	<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	0,51	<0,005
Zn	<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	<0,01
Sr	0,54	0,18	0,29	0,26	0,31	0,30	0,54	0,75	1,34	1,06	1,80	0,44	0,40	0,47	0,34	1,02	0,98	0,21	0,17
Zr	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,0021	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,0037	<0,001
Mo	<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	<0,001
Cd	<0,000 1	0,00	<0,000 1	<0,000 1	<0,000 1	<0,000 1	0,00	<0,000 1	<0,000 1	<0,000 1	0,00	<0,000 1							
Ba	0,06	0,07	0,06	0,06	0,05	0,04	0,11	0,02	0,03	0,03	0,01	0,03	0,04	0,04	0,05	0,07	0,03	0,02	0,07
Pb	<0,001	0,00	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Bi	<0,000 1																		
Th	<0,000 1																		
U	0,0034	0,0003	0,0009	0,0006	0,0007	0,0009	0,0014	0,0001	0,0006	0,0003	<0,000 1	0,0011	0,0006	0,0013	0,0006	0,0012	0,0008	0,0005	0,0001

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

И, наконец, содержание урана в загрязненных водах изменяется от 0,0001 до 0,0079 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 3,6-4,0⁰С, что соответствует зональной норме. Температура сбрасываемой воды (при охлаждении оборудования) достигает 21⁰С (Отчет о ведении мониторинга, 2010). В результате техногенного влияния на участке гидродинамического купола температура воды колебалась в интервале от 2 до 11⁰С, при среднегодовых значениях 3,8-7,9⁰С. У подошвы купола, где уже произошло разбавление – средняя температура воды – 4,7-5,7⁰С, что приближается к естественным значениям (Отчет о ведении мониторинга. 2009). 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 2-3⁰С. Однако, увеличение температуры воды на 1⁰ приводит к росту P_{CO_2} на 0,07атм, что в свою очередь влияет на карбонатное равновесие в системе (Шварцев, 1998).

ГЛАВА 5

Особенности состава низкорadioактивных отходов, свойства вмещающих грунтов и их взаимодействие

Элементный и минеральный состав вмещающих грунтов

Исследуемый участок включает в себя площадки сооружений 310 и 311 и прилегающие территории на расстоянии, порядка, 1000 м в северо-западном и юго-восточном направлениях и ограниченные с юго-запада дорогой к корпусам АЭХК, а с северо-востока отстойником ТЭЦ.

В геологическом строении рассматриваемого участка выделяются 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 забоя на глубине 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 каменного угля. Песчаники от мелко- до среднезернистых с включениями гальки от 5 до 20%. Песчаники слюдистые сцементированы глинистым материалом. Основными минералами выветрелого песчаника являются также кварц, плагиоклаз, КШШ, каолинит, смектит, слюда, иллит-смектит, вермикулит, в следовых количествах хлорит, амфибол, апатит. Глинистой составляющей более 20%, иногда более 50% с преобладанием каолинита. В целом породы представляют собой выветрелую зону, для которой характерны выщелачивание и интенсивный гидролиз алюмосиликатов.

На выветрелых песчаниках 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. В минеральном составе преобладают кварц, плагиоклаз, КППШ, в меньшем количестве содержатся амфиболы, кальцит, доломит, хлорит, вермикулит, каолинит, апатит, иллит-сметтит. Дифрактометрия отмечает наличие хлорита в слое. Глинистая составляющая (пелитовой фракции пробы с размером частиц менее 0,005мм) образует 20-30%.

Фоновый элементный состав (осредненный) для основных типов грунтов участка представлен в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Элементный состав вмещающих грунтов

Описание грунта	Почва	Песок	Супеси и суглинки	Песчаник	Песчаник с прослоями угля*
U(Ra), г/г**	1.57	1.26	1.28	0.8	0.73
Th, г/г**	5.98	5.65	6.19	3.73	3.39
K, %**	1.49	1.59	1.59	1.79	1.81
K, %	1.98	1.07	2.18	1.32	2.4
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, г/г	100	42	118	57	171
Cr, г/г	121	38.13	110	52.1	211
Ni, г/г	60	30	91	40	128
Cu, г/г	29.3	13.33	46.5	20.34	194
Zn, г/г	79	24.6	65.7	39.20	77
Ga, г/г	22.4	12.9	23.7	12.62	24.8
Ge, г/г	1.48	1.3	0.71	0.75	3.19
Rb, г/г	58	29.6	54.2	41.20	60
Sr, г/г	421	223	337	128	208
Y, г/г	17.7	97	22.3	8.2	22.5
Zr, г/г	185	80.8	238	67	152
Nb, г/г	6.53	4.1	8.2	3.3	10.7
Mo, г/г	1.58	0.26	0.8	0.52	1.12
Pb, г/г	13.5	6.1	13	8.18	1.8
Th, г/г	2.7	2.1	4.8	2.46	3.8
U, г/г	>1	>1	1.7	>1	31.5

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

** - содержание элементов определено гамма-спектрометрическим методом, содержание остальных элементов определено методом РФА-СИ

Для большинства микроэлементов минимальные концентрации отмечаются в песках и песчаниках. Пониженные содержания характерны для грунтов с частицами песчаной размерности, состоящих преимущественно из кварца и плагиоклаза. Тяжелые металлы и радионуклиды содержатся в основном в немногочисленных зернах акцессорных минералов. Кроме зерен акцессорных минералов, эти элементы могут содержаться в пелитовой фракции (размерностью менее 0.005мм), присутствующей в песке. Количество этой фракции изменяется от 13 до 28%. Более 30% ее представлено глинистыми минералами: каолинитом, смектитом и иллитом. В супесях и суглинках рентгенофазовый анализ устанавливает содержание глинистых минералов до 50%. В результате в этих образцах наблюдаем содержание большинства элементов выше в 2-3.5 раза. Еще более заметное накопление микроэлементов фиксируется на образце из углистого прослоя - концентрация отдельных элементов здесь возрастает до 10 раз (табл. 5.1, рис. 5.5). Особое внимание привлекает количество урана в этой пробе: здесь оно достигает 31.5 г/т, что более чем в тридцать раз выше по сравнению с содержанием во вмещающих песчаниках. Это количество также является фоновым и характеризует воздействие комплексного сорбционно-восстановительного геохимического барьера, где в качестве сорбента и восстановителя выступает органическое углистое вещество.

Микростроение под электронным микроскопом является достаточно характерным для слабосцементированных супесчаных грунтов. Терригенные зерна довольно выветрелые и рыхлые (рис. 5.1). Отчетливо видны довольно крупные изометричные частицы и агрегаты плотных глинистых частиц (вероятно, каолинита, иллита и, возможно, смектитов), а также тонкие агрегаты смектита (рис. 5.2).

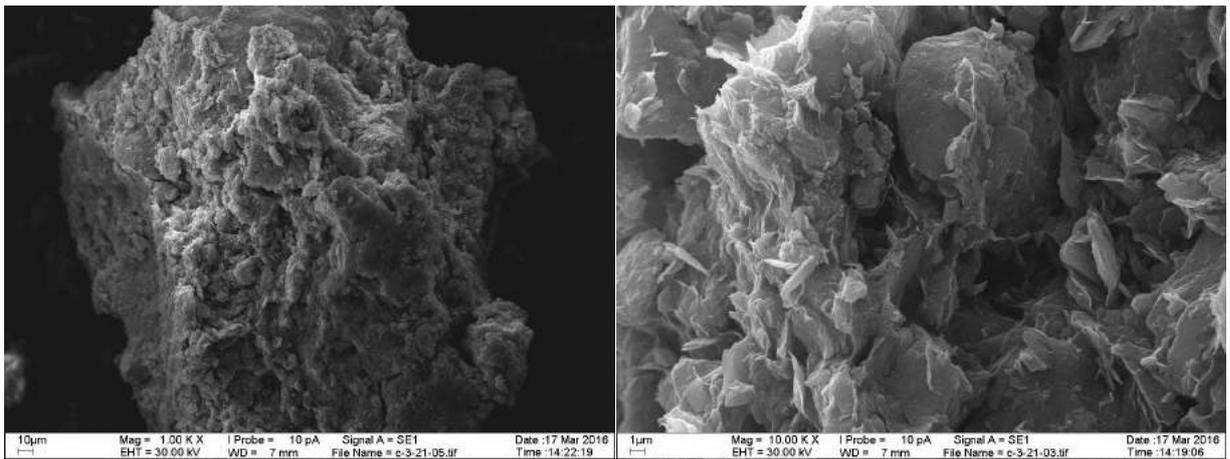


Рис. 5.1. Микростроение выветрелых песчаников

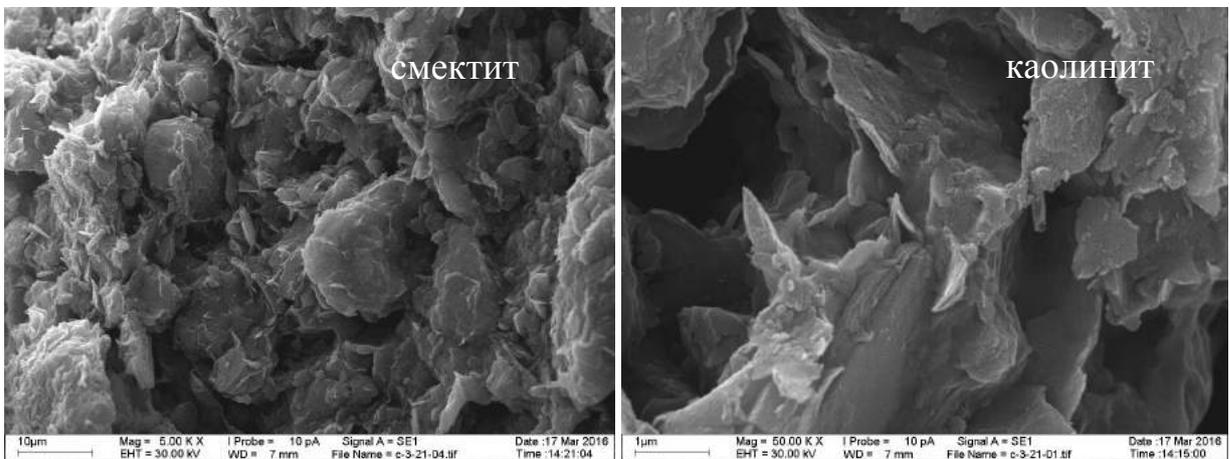


Рис. 5.2. Микростроение глинистой фракции выветрелых песчаников.

Рентгенофазовый анализ минерального состава показывает, что выветрелые песчаники обогащены каолинитом (рис.5.3). А песчаные отложения в своем составе почти не содержат каолинит, но в них присутствует хлорит (рис.5.4).

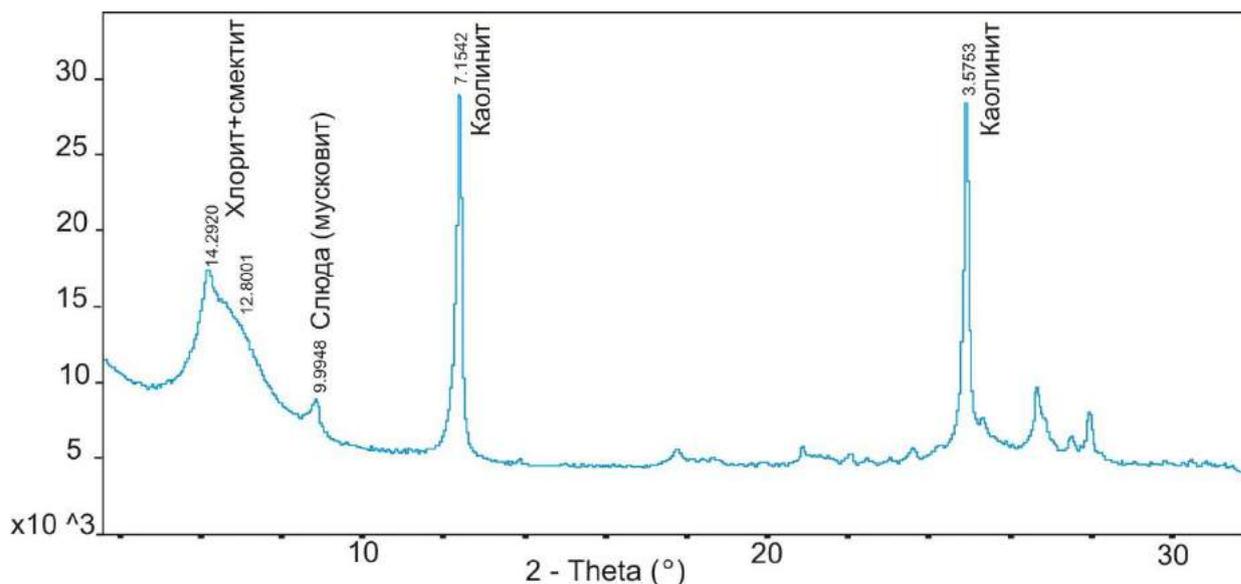


Рис. 5.3. Дифрактограмма образца выветрелого песчаника из фоновых грунтов.

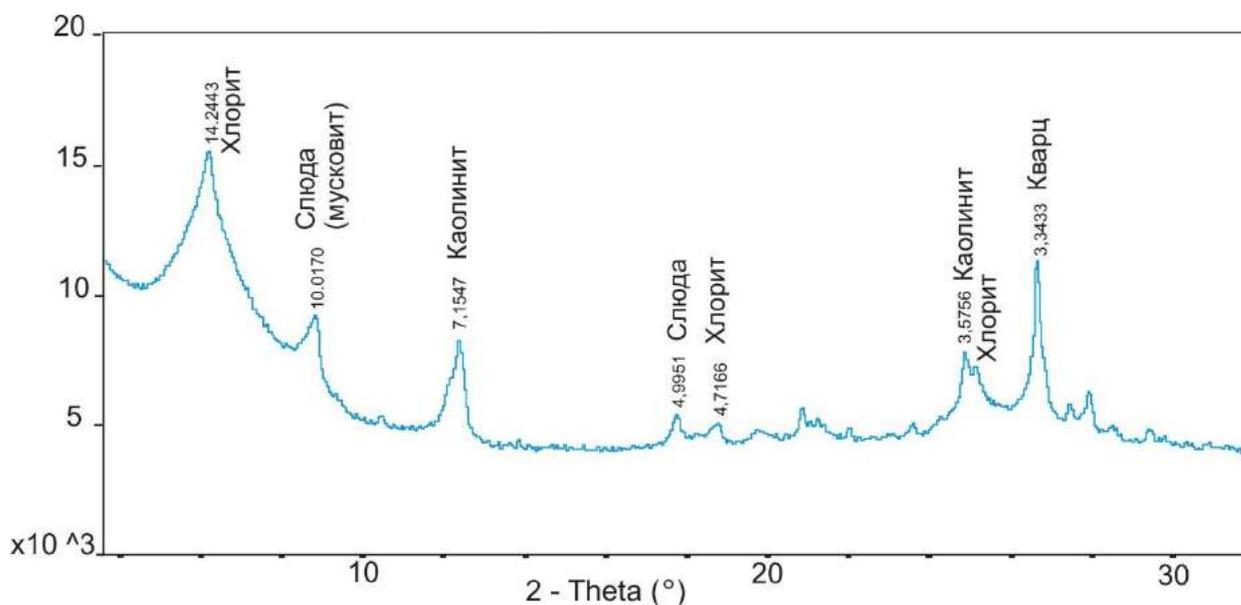


Рис. 5.4. Дифрактограмма образца супеси из фоновых грунтов.

В оценке фонового содержания радионуклидов важным показателем является отношение урана к урану, измеренному по радию, и торий-урановое отношение. На рис. 5.5 графически продемонстрированы содержания U, U(Ra), Th и отношение Th/U. Концентрации урана в зоне аэрации немного ниже концентраций урана, измеренного по радию, а ниже уровня грунтовых вод их отношение превышает единицу. Таким образом, можно отметить, что в зоне движения грунтовых вод происходит незначительный привнос урана вне техногенного влияния.

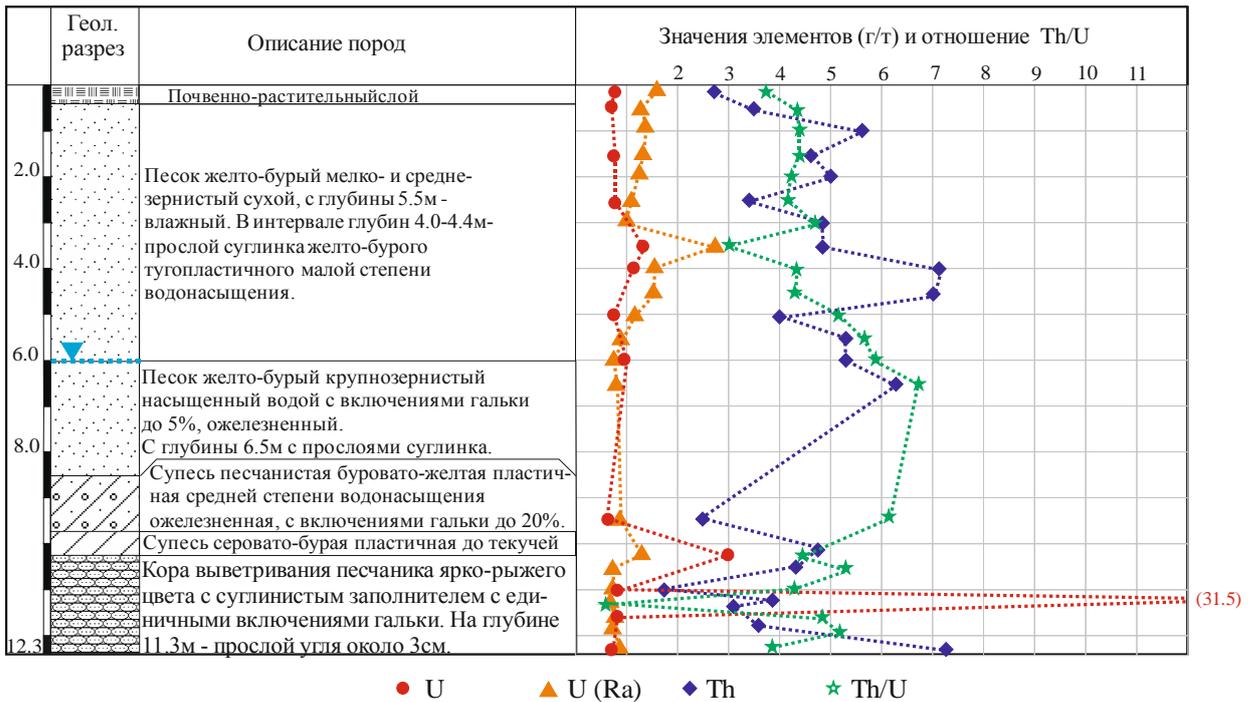


Рис. 5.5. Концентрации радионуклидов в фоновых грунтах.

Что касается торий-уранового отношения, то в грунтах не подверженных техногенному загрязнению это отношение равно 3-5. Для рассматриваемого региона природное отношение Th/U составляет 3.8-4.0. Среднее значение торий-уранового отношения в фоновых грунтах составляет 4.7 (рис. 5.5), что характерно для осадочных пород этого региона. На территории вокруг АЭХК эта величина падает до 2 и менее, что может свидетельствовать о техногенном загрязнении.

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. Здесь средние содержания урана составляют: в коренных породах – 1.66 мг/кг, почвах – 2.38–3.60 мг/кг (Гребенщикова, 2009). Вероятно, чуть более повышенное фоновое количество урана в породах и, как следствие, в почвах связано с Иркутским угольным бассейном.

Исследователи Западной Сибири и Прибайкалья (Экогеохимия, 1996; Гребенщикова, 2009) 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 ими 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 также отмечается подобная аномалия с содержанием урана в делювиальных почвах до 11 г/т.

Также стоит подчеркнуть, что общая масса всего урана, находящаяся в верхнем километровом слое земной коры, составляет $5 \cdot 10^{12}$ т. При этом в рудных аккумуляциях, сосредоточенных в этом объеме, содержится приблизительно одна миллионная часть от общего урана. И вся эта масса фонового урана на поверхности активно взаимодействует с метеорными и грунтовыми водами (Ковалев, 2001).

Состав РАО

Как уже говорилось, в емкости шламохранилища сливаемая пульпа отстаивается и расслаивается на твердую фазу и высокоминерализованный раствор. Твердая фаза представляет собой мягкопластичные белесого цвета илы (шламы). Содержание твердой фазы в пульпе составляет 11 г/л. Общий объем илов оценивается приблизительно в 47 тыс. м³. Средняя концентрация урана в илах - 240 г/т (Рабочий проект, 2004)

Основные минеральные фазы илов, определенные рентгено-структурным анализом – флюорит низкой степени кристалличности, в меньшем количестве содержится гипс, брусит, кальцит, кварц, параалюмогидрокальцит ($\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), эттрингит, амфибол. Хотя содержание урана в отдельных пробах достигает почти 0.1%, собственных минеральных фаз уран не образует. Под электронным сканирующим микроскопом (Tescan MIRA 3 LMU) видны отдельные выделения карбонатов уранила (рис. 5.6). Среднее валовое содержание урана в шламах определено

рентгено-флюоресцентным анализом с синхротронным излучением и составляет 0,23%.

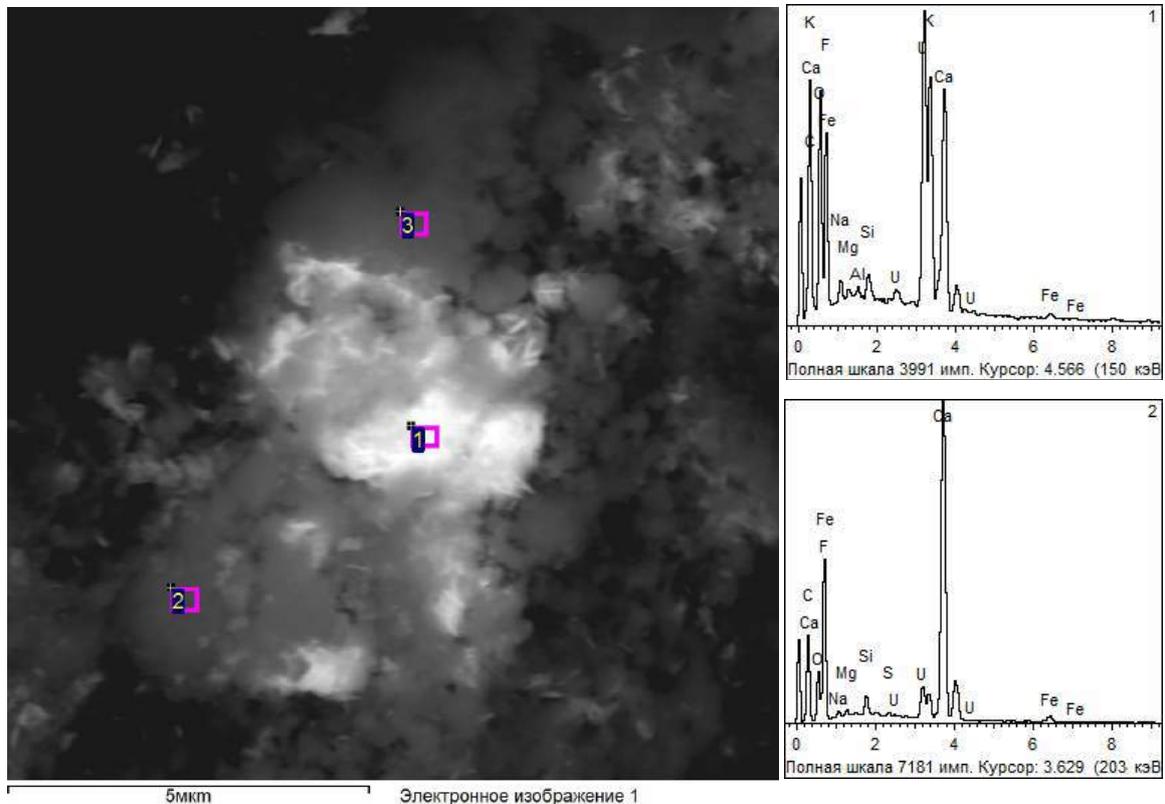


Рис. 5.6. Снимок образца шлама, выполненный с помощью электронного сканирующего микроскопа в режиме обратно-рассеянных электронов.

Методом ступенчатого выщелачивания (Klemt E. et al., 2002) было установлено, что в твердой фазе пульпы основное место занимает карбонатная фракция (81.5%). В эту фракцию попадает и флюорит, поскольку при выделении данной фракции используется смесь ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) и азотной кислоты, в которой растворяется основная масса флюорита. Остальные фракции твердой фазы распределяются следующим образом – водорастворимая 0.6%, обменная 16.1%, оксиды и гидроксиды Fe и Mn 1.1%, органическая 0.6%, нерастворимые силикаты 0.1% (Богуславский, 2013; Гаськова, 2015)

При этом концентрации собственно урана распределяются несколько иначе. На карбонатную фракцию приходится максимальное содержание урана – 63.7%, в водорастворимой – 4.8%, в обменной – 2.9%, в форме оксидов и

гидроксидов железа и марганца – 13.8%, в органической – 12.6% и в форме нерастворимых силикатов – 2.2% (рис. 5.7). Количество урана в разных формах оценивалось при помощи РФА-СИ (ЦКП СО РАН). Элементный состав шламов приведен в таблице 5.2.

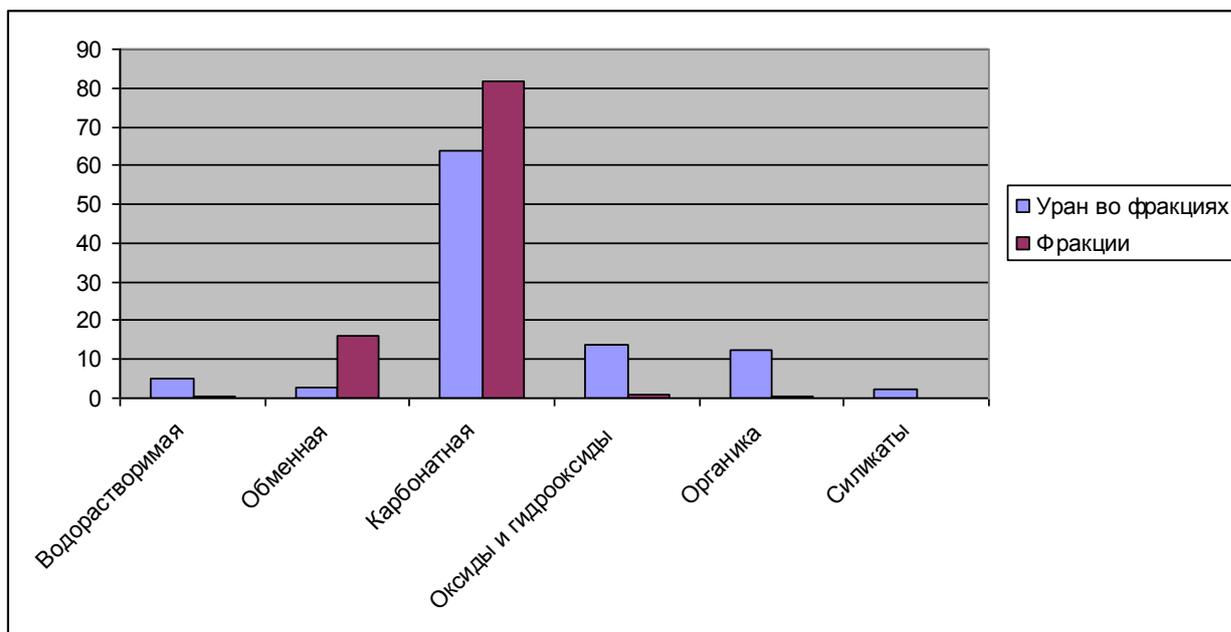


Рис.5.7. Распределение урана по фракциям, выделенным в илах (по Богуславский, 2013)

Табл.5.2. Элементный состав твердой фазы отходов в шламохранилище.

Элементы	Илы сооружения 311/1-2			Илы сооружения 311/3			Среднее
	С-4-4	С-4-5	С-4-7	С-5-2	С-5-3	С-5-4	
U(Ra)*, г/т	2.1	3.7	12.7	2.4	1.6	1	3.9
Th*, г/т	2.1	2.3	0.4	-	0.7	1	1.1
K*, %	0.07	0.2	0.61	0.01	0.04	0.06	0.2
Cs-137*, Бк/кг	152	128	245	73	55	12	111
K, %	0.23	0.45	0.76	0.25	0.22	0.2	0.4
Ca, %	37.7	39.9	48.3	34.6	25.8	29.1	35.9
Ti, %	0.009	0.022	0.022	0.008	0.005	0.004	0
Mn, %	0.016	0.019	0.016	0.007	0.004	0.007	0
Fe, %	0.66	0.76	0.56	0.28	0.23	0.29	0.5
Cr, г/т	88	70	15	10	12	-	39
Ni, г/т	136	132	59	116	21	37.9	83.7
Cu, г/т	153	676	604	1059	1386	2785	1110
Zn, г/т	154	129	59	47.7	46.7	66	83.7
Ga, г/т	2.33	2.91	3,88	4.44	4.13	2.81	3.4

Ge, г/т	-	-	0.65	1.22	0.74	0.91	0.9
Rb, г/т	1.83	11.4	24.3	6.83	9.56	4.51	9.7
Sr, г/т	170	213	228	129	87	59	148
Y, г/т	2	3.4	0.64	3.73	4.39	3.87	3
Zr, г/т	12.6	20.2	23.7	14.1	9.22	5.09	14.2
Nb, г/т	3.22	3.43	7.52	2.66	2.88	2.04	3.6
Mo, г/т	2.25	4.39	12.6	3.75	4.54	2.18	5.0
Ag, г/т	0.34	0.66	0.52	0.34	0.24	0.39	0.4
Cd, г/т	1.71	1.14	0.59	0.48	0.86	0.79	0.9
Pb, г/т	31.3	52	37.6	79.3	62.2	30.6	48.8
Th, г/т	4.6	5.9	16.1	4	4.4	2.1	6.2
U, г/т	30.5	178	878	182	296	107	278.6

Большинство элементов определено методом РФА СИ в ЦКП СО РАН, содержание U(Ra), Th, K и Cs-137 также определялось гамма-спектрометрическим методом в ИГМ СО РАН. Различие концентраций тория, а также появление следов радиоактивного калия и цезия-137 связано с методикой определения.

В производствах комбината используется урановый концентрат, очищенный от дочерних радионуклидов. Об этом свидетельствует и гамма-фон, замеренный непосредственно над картами, который не отличается от фонового. Отсюда же появляется и значительная разница между ураном и ураном, замеренным по радию, достигающая двух порядков.

Кроме того, обращает на себя внимание неравномерное распределение некоторых элементов в илах (табл. 5.2), образцы которых взяты в разных скважинах на разных глубинах. Это связано прежде всего с технологическими особенностями производства: в разные годы перед комбинатом ставились разные задачи, соответственно и отходы производства различались.

Чтобы установить вероятную степень выноса урана из твердой фазы шламов, был проведен динамический эксперимент, имитирующий естественный контакт РАО и грунтовых вод. На протяжении 65-80 суток через высушенные образцы РАО пропускали воду, аналогичную фоновой воде района размещения шламохранилища. В результате установлено, что уран

активно выносятся только в течение первых дней. Далее вынос урана значительно снижается. Это связано с анионным составом шламов, где первыми начинают растворяться сульфаты. Затем, по мере их вымывания, уран продолжает выноситься в виде уранил-карбонатных комплексов в результате воздействия гидрокарбонат-иона (Богуславский, 2013; Гаськова, 2015). За время протекания эксперимента процент выщелачивания образца в целом составил 6,1%, процент выщелачивания собственно урана – 2,4%.

Проведенный динамический эксперимент показал, что при многократном (в соотношении шлама : вода порядка 1:160) промывании, количество загрязняющих элементов по большинству параметров достигает фоновых значений. Кроме урана в инфильтратах обнаруживаются и тяжелые металлы, однако ни один из элементов не превышает ПДК.

Сорбционные свойства вмещающих грунтов

Изучение свойств вмещающих грунтов направлено в первую очередь на установление их иммобилизационных характеристик, т.е. их способности влиять на распространение загрязняющих компонентов. В числе прочих задач в данной работе определены емкости вмещающих грунтов, типы возникающих геохимических барьеров и формирующиеся на них вторичные геохимические аномалии, а также направление и обратимость изменений в породах, вызванных инфильтрацией поллютантов. Иммобилизация в рассматриваемой ситуации представляет собой совокупность процессов: физическая и химическая сорбция, катионный обмен, соосаждение, в результате которых загрязняющие элементы при контакте вод с грунтами переходят в твердую фазу (Шемелина, Богуславский, Юркевич, 2012). Из перечисленных процессов наиболее важным является сорбция, поэтому вся совокупность иммобилизационных характеристик в основном сведена к сорбционным свойствам. Сорбция делится на обратимую, при которой возможен вынос урана, находящегося в водорастворимой, ионообменной и карбонатной формах, и необратимую (прочие формы). Такое разделение

основано на высокой подвижности урана, находящегося в вышеперечисленных формах, в условиях гипергенеза рассматриваемой климатической зоны.

Проведенный динамический эксперимент (условия описаны в главе 3), призванный смоделировать ситуацию промывания грунтов в естественных условиях и оценить емкость поглощения урана при нарастающем соотношении вода : порода, показал следующее. Общим результатом для всех четырех экспериментальных колонок стал вынос молибдена, стронция, хрома и накопление урана. Для высокоминерализованных растворов отмечен вынос калия (14 - 49%) и натрия (14 - 16%), и 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.

Наиболее эффективно накопление урана происходит на пелитовой фракции при медленном взаимодействии с протекающим низкоминерализованным раствором. В таких условиях по данным РФА-СИ емкость поглощения достигает 12 мкг/г. При этом наибольшие концентрации урана характерны для верхнего слоя грунта в колонке, с глубиной его концентрация падает. Вероятно, на поверхности реагирующего грунта формируется сорбционно-осадительный геохимический барьер, позволяющий значительно снизить (на 1 порядок) концентрацию урана в растворе и удерживать уран в течение 8 суток вплоть до соотношения вода : порода = 70:1. Дальнейшее взаимодействие грунта с раствором оказывается неэффективным, геохимический барьер перенасыщается, уран перестает осаждаться и остается в растворе.

Взаимодействие грунтов с растворами, дополнительно насыщенными ураном (см. условия статического эксперимента в главе 3), позволило достичь максимальных емкостей поглощения, которые оказались на 3 порядка выше, чем при динамическом прохождении раствора через грунт. Максимальное

насыщение достигает 2-2,2% при взаимодействии с растворами с концентрацией урана выше 500 мг/л (рис. 5.8). В диапазоне концентраций до 1 мг/л содержание урана в растворе падает примерно на порядок, соответственно поглощается около 90% урана.

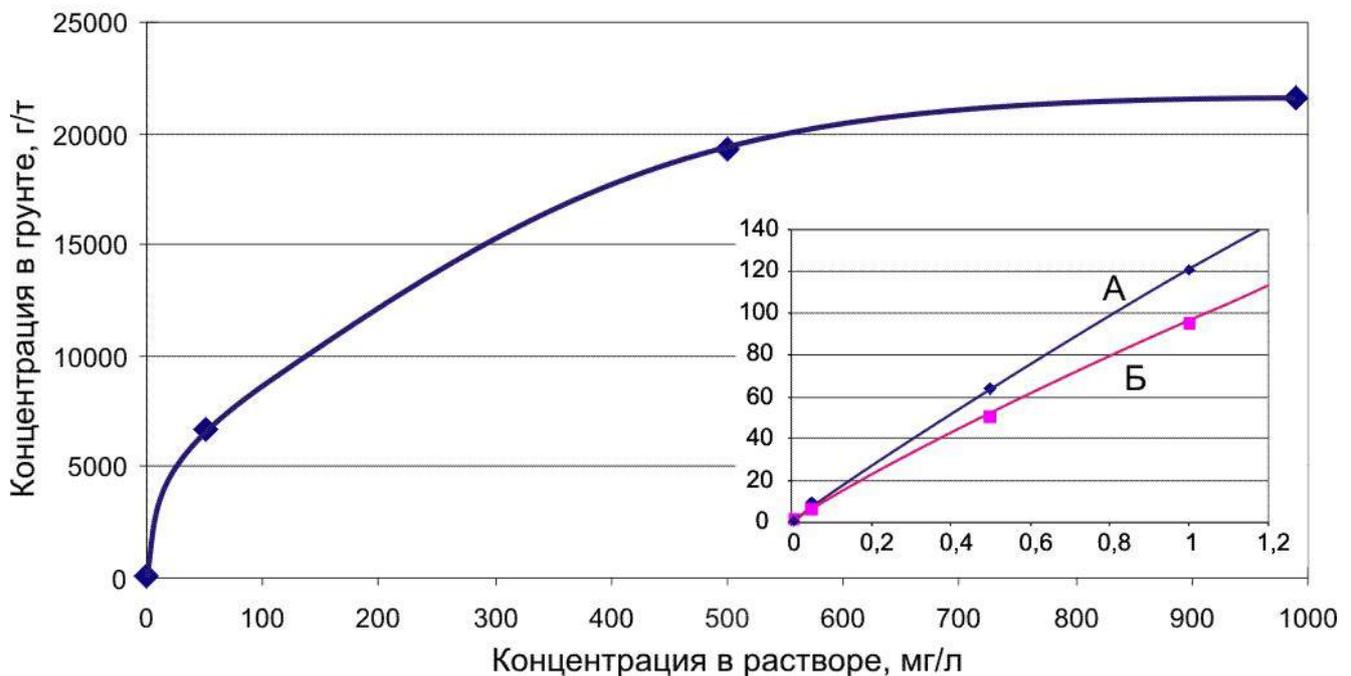


Рис. 5.8. Сорбционная кривая для вмещающих грунтов. На врезке показан участок низких концентраций: А – пелитовая составляющая супесей, Б – суглинки.

Для оценки ёмкости формирующихся геохимических барьеров можно принять следующие показатели сорбции: 0,3 – 2,5 мкг/кг в динамическом режиме, со скоростями прохождения растворов через грунты до 5 см/сут, 10 мкг/кг - в статических условиях.

При сопоставлении составов растворов до и после взаимодействия с исследуемыми грунтами можно приближенно судить о происходящем катионном обмене. То есть сорбция урана с одновременным выходом в раствор щелочных (Na), щелочноземельных (Ca, Mg), амфотерных (Al) элементов и некоторых металлов (Cr, Mn) может свидетельствовать о

выщелачивании катионов из структуры каолинита, иллита и смектита. Кроме того, из тонкой фракции выходят в раствор Ti, Mn, Sr, Ba, которые или содержатся в грунте в виде микропримесей, или были ранее сорбированы и теперь в ходе катионного обмена выходят в раствор. Причем наиболее вероятно участие в катионном обмене ионов с высокой валентностью, например Mn^{4+} или Al^{3+} . И хотя ионные радиусы Mn^{4+} (0.53 Å), Al^{3+} (0.92 Å) и U^{6+} (0.73 Å) близки, уран, как катионоген, образует в растворе наиболее вероятно уранил-ион UO_2^{2+} с радиусом 3Å. Катионы всех найденных в растворе элементов имеют значительно меньшие размеры, поэтому с достоверностью говорить о катионном обмене нельзя.

Также для оценки обратимости сорбции урана были изучены формы нахождения урана в грунтах. Грунты насыщали растворами с концентрацией урана 100 мг/л, а затем последовательным выщелачиванием определяли формы нахождения. Формы урана разделялись на три группы: легкорастворимая (водорастворимая и обменные формы), труднорастворимая (карбонатные формы) и нерастворимые (связанные с оксидами и гидроксидами Fe и Mn, органикой и находящиеся в структуре акцессорных силикатов). Уран, находящийся в грунте в легкорастворимых формах, может снова легко переходить в раствор даже при существующих физико-химических условиях. Карбонатные формы урана растворяются при изменении физико-химических параметров среды (снижение pH), что возможно при кардинальном изменении климатических условий. Нерастворимые формы могут выноситься только при появлении в водах высоких концентраций сильных неорганических кислот, что в существующих геохимических условиях невозможно.

Экспериментально определено, что 50-54% урана, сорбированного на грунтах из раствора с концентрацией U 100 мг/л, выщелачивается через 24 часа взаимодействия с аммонийно-ацетатным буферным раствором (pH 7.6). То есть около 50 % всего U содержится в грунте в обменных формах. При последующем взаимодействии пелитовой фракции с раствором уксусно-

кислого аммония в раствор переходит 26 % от исходного содержания урана в насыщенном грунте, что составляет долю его карбонатных форм. Чуть более прочно уран удерживается суглинке, доля его карбонатных форм составляет около 8 % от исходного содержания урана в насыщенном образце. В общей сложности, с пелитовой фракции супеси, предварительно насыщенной ураном, после двухступенчатого выщелачивания в раствор переходит около 80% урана (от исходного содержания в насыщенном образце), с суглинка – около 60%.

Таким образом, в распределении форм урана, который осаждается и/или сорбируется на исследуемых грунтах, преобладают легкорастворимые (обменные и водорастворимые) формы ~ 50%. Доля труднорастворимых (карбонатных) форм составляет ~26% для тонкой (пелитовой) фракции и ~8% для суглинков. Нерастворимые формы, среди которых - гидроксидная и органическая, составляют ~ 20 % от всех форм урана (1.4-1.5 г/т) для тонкой фракции и ~ 41-42% (2.4 – 2.7 г/т) для суглинков.

Аномалии

Под воздействием загрязнения, просачивающегося из отстойников, в грунтах и подземных водах возникают аномальные содержания урана и других элементов, а также меняется структура и минеральный состав подстилающих грунтов.

Практически на границе сооружения 310 (рис. 2.3) концентрации большинства элементов находятся на уровне фона, за исключением урана. 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 5.9 приведена геологическая колонка скважины С-1 с распределением радиоактивных элементов и торий-урановое отношение по разрезу. 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.

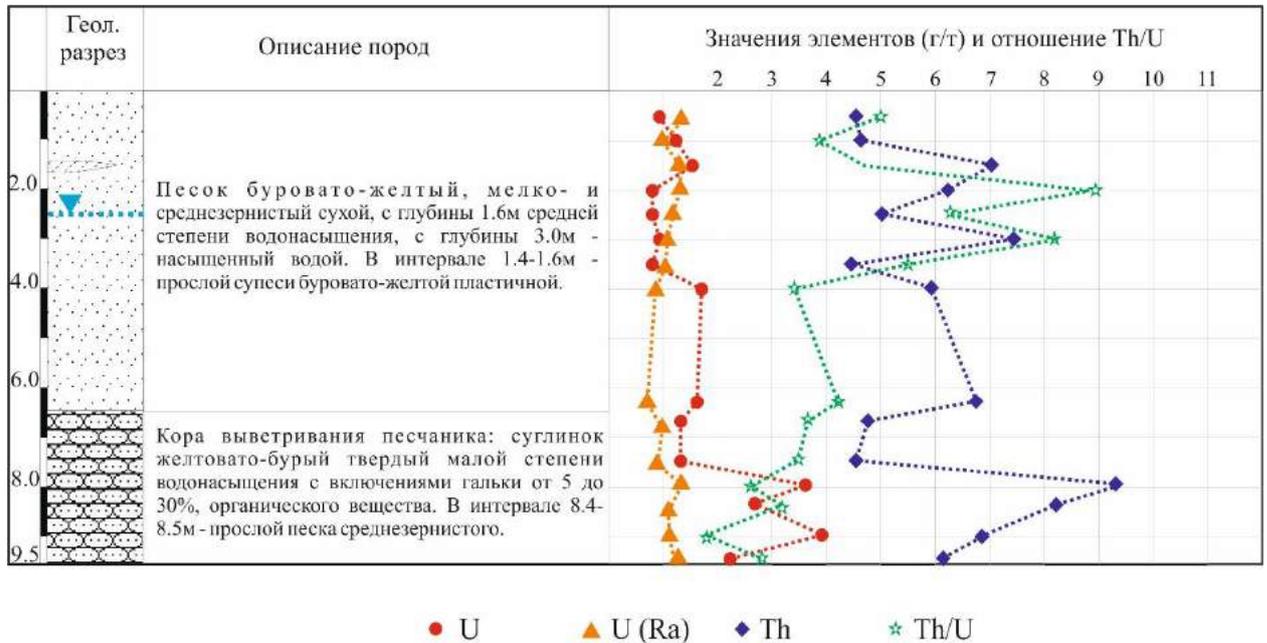


Рис.5.9. Геохимическая колонка скважины С-1

На 100 м севернее по направлению движения грунтовых вод (скважина С-2) накопления урана фиксируются практически по всему разрезу (рис. 5.10). В абсолютных величинах (за исключением прослоя углистого вещества) увеличение концентрации не превышает 2-3 г/т. 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.

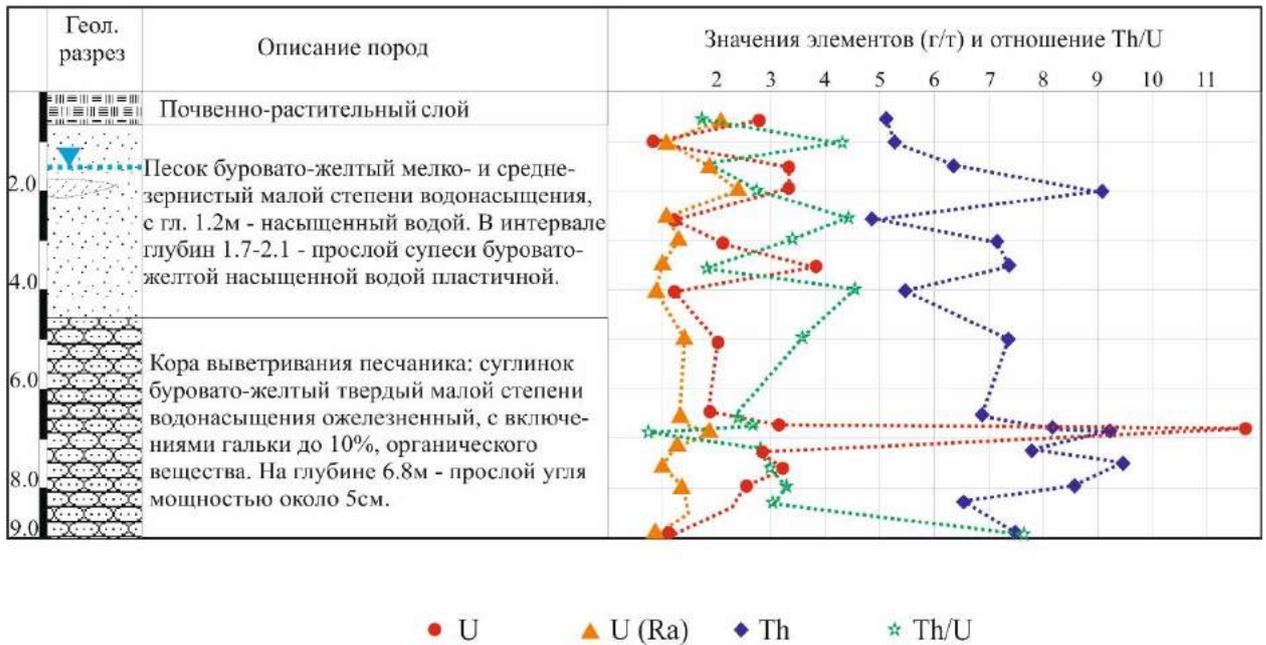


Рис.5.10. Геохимическая колонка скважины С-2

Представляется важным отметить тот факт, что накопление урана в описываемой точке (С-2) существенно выше чем в предыдущей (С-1). Это связано с тем, что грунтовые воды здесь по химическому составу приближаются к фоновым водам. В результате действуют два совместных процесса: концентрация анионов падает преимущественно из-за разбавления, концентрация катионов из-за разбавления и сорбции на вмещающих грунтах. При снижении концентрации нитрат-иона до подчиненных содержаний в водах по всей видимости формируются более восстановительные условия и начинает действовать восстановительный барьер. Тогда как в скважинах 1 и 6 имеет место лишь сорбция на глинистых минералах. Скважина 6 расположена ниже по основному направлению стока на расстоянии около 100м севернее от сооружений 311 (рис. 2.3). С глубины трех метров, содержание урана в грунтах резко увеличивается до 2.8 – 3.4 г/т (рис. 5.11). В одной точке отмечена концентрация урана 6 г/т. Это максимальное содержания урана в песках, отмеченное на рассматриваемом участке. Это значение коррелирует с увеличением по разрезу содержания тория, поэтому, по всей видимости, это связано с флуктуацией природного фона – повышенным содержанием аксессуарных минералов. Примечательно, что содержание урана,

определенного по радию, плавно снижается сверху вниз с 1.6 до 0.9 г/т. В данной скважине, как и в первой и второй, отмечается накопление урана.

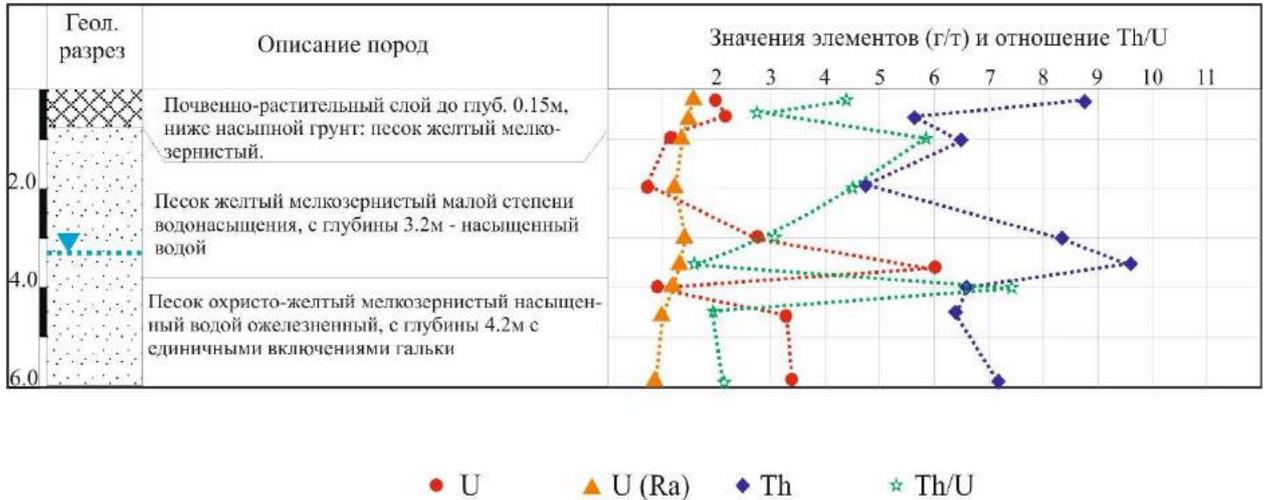


Рис.5.11. Геохимическая колонка скважины С-6

В грунтах, непосредственно подстилающих карты, максимальные значения урана составили 5.6 г/т под сооружением 311/2 и 11 г/т под сооружением 311/3 (С-4 и С-5, рис. 5.12, 5.13).

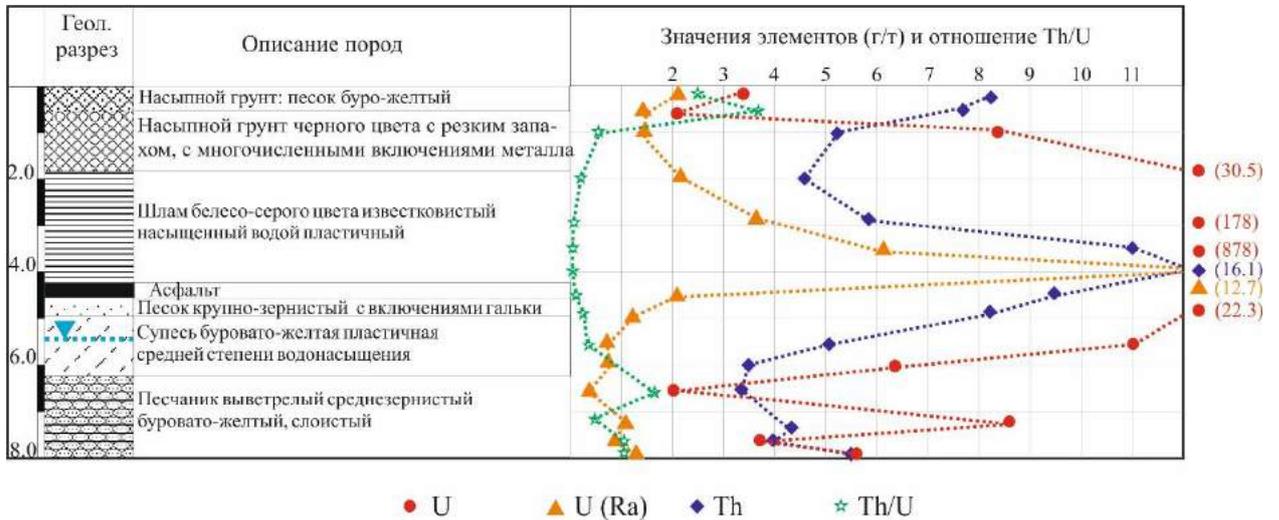


Рис.5.12. Геохимическая колонка скважины С-4

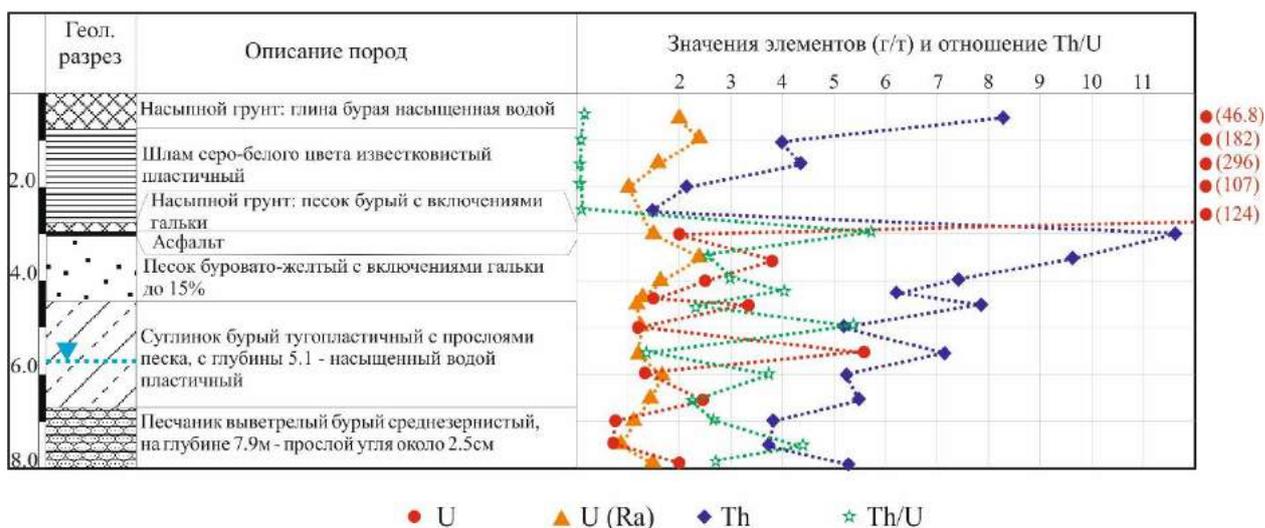


Рис.5.13. Геохимическая колонка скважины С-5

Примечательно, что в аномалиях, формирующихся непосредственно под картами относительно низкие концентрации урана. При этом воздействие многолетнего промывания вмещающих пород высокоминерализованными растворами привело к изменению их минерального состава. В грунтах, подстилающих емкости с отходами, выделяются две зоны: аэрации, литологически она совпадает с аллювиальными отложениями - песками и супесями, и зона грунтовых вод, литологически совпадающая с зоной выветривания юрских песчаников.

В зоне *аэрации* 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 (ССМ) иллит-смектиты с явным преобладанием смектитовых пакетов (рис. 5.14). 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

азрации. 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 объясняется и химическим составом высокоминерализованных растворов с высоким содержанием нитрат-иона, определяющего окислительно-восстановительные условия. В присутствии нитрат-иона уран находится в высокоподвижной форме U(VI).

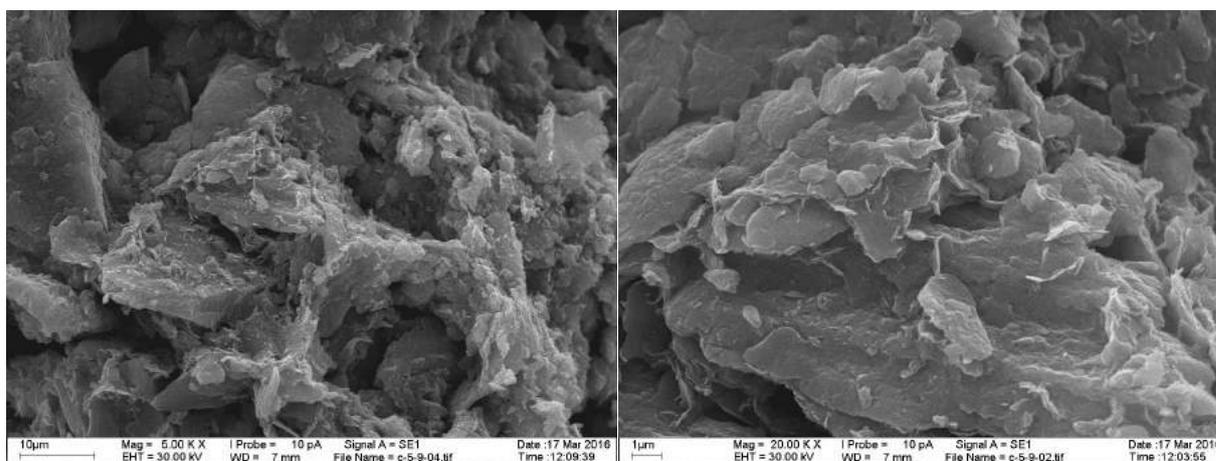


Рис. 5.14. Микростроение глинистой фракции образца с глубины 1.5м под картой. На рисунке справа видны отдельные ажурные образования новых смешанослойных фаз

В зоне *грунтовых вод* происходит смешение просачивающихся высокоминерализованных вод с естественными. В литологическом отношении эта зона представлена выветрелыми юрскими песчаниками. 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. Метасоматизация пород высокоминерализованными загрязненными стоками сопровождается выносом бóльших 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 неизменном виде преобладает каолинит, а также смектит. В зоне, подверженной влиянию высоминерализованных растворов, в глинистой фракции песчаников преобладают каолинит, мусковит, иллит-смектит, смектит (монтмориллонит). На рентгеновских дифрактограммах отмечается низкое содержание смектита в грунтах и значительное увеличение доли смешаннослойных минералов (ССМ) — иллит-смектитов. Кроме того, снова появляются соли. Возможно, это обусловлено затрудненным водообменом в суглинистых прослоях.

На дифрактограмме отмечается специфический «техногенный иллит», что выражается в появлении отчетливых рефлексов (рис. 5.15), 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.

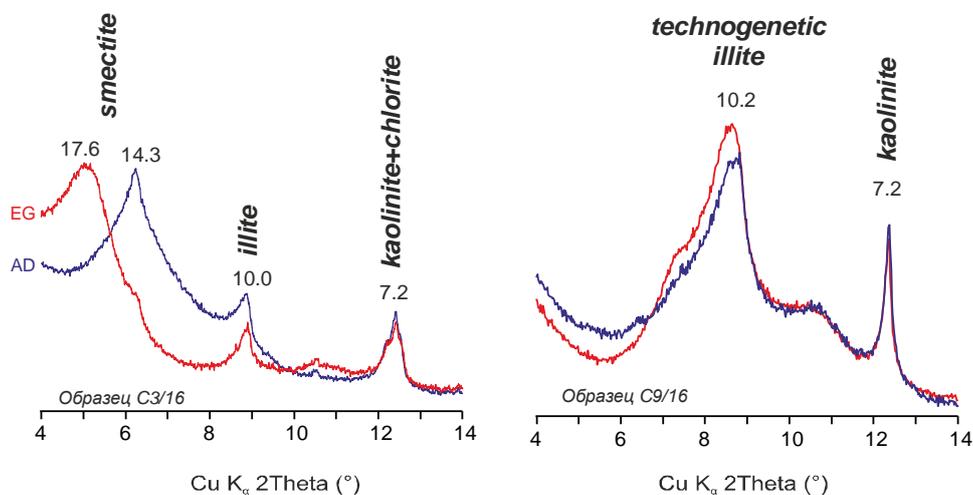


Рис. 5.15. Фрагменты дифрактограмм неизменных (слева) и измененных (справа) аллювиальных песков.

И, наконец, в образце с глубины 4.5м под дном карты отмечаются наибольшие минеральные преобразования. Сметит в чистом виде отсутствует, преобразовавшись в ССМ иллит-сметит с существенным преобладанием иллитовых пакетов.

Под электронным микроскопом видна сильно преобразованная порода: выщелоченные полевые шпаты (рис. 5.16а) и новообразованные (преобразованные) глинистые минералы со специфической ажурной структурой (рис. 5.16б)

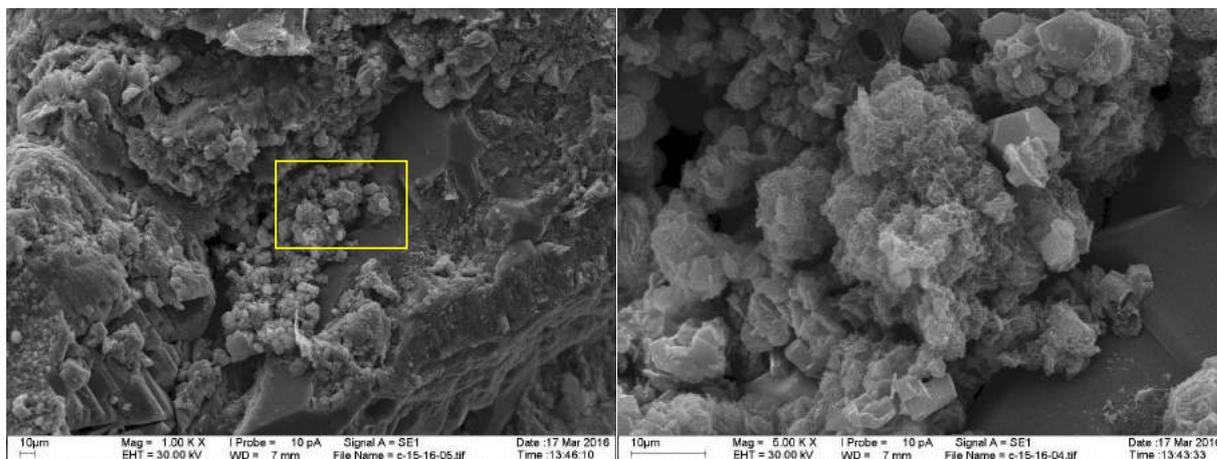


Рис. 5.16. Изменения в подстилающих грунтах.

Реликтовая ажурная структура ССМ свидетельствует о достаточно быстром преобразовании смектитового материала в иллитовый без изменения микроморфологии и взаимодействия частиц между собой.

Из других слоистых минералов наблюдается развитие хлоритизации по поверхности плагиоклазовых зерен. А на глубине около 5м под дном хранилища, где рН снижен и приближен к нейтральному, отмечаются новообразования опала (рис. 5.17). Поскольку грунты в которых происходят наблюдаемые процессы обеднены кремнеземом вследствие выветривания, предполагаем, что аутигенный опал образован в результате снижения уровня рН и выпадения SiO_2 из пересыщенного раствора.

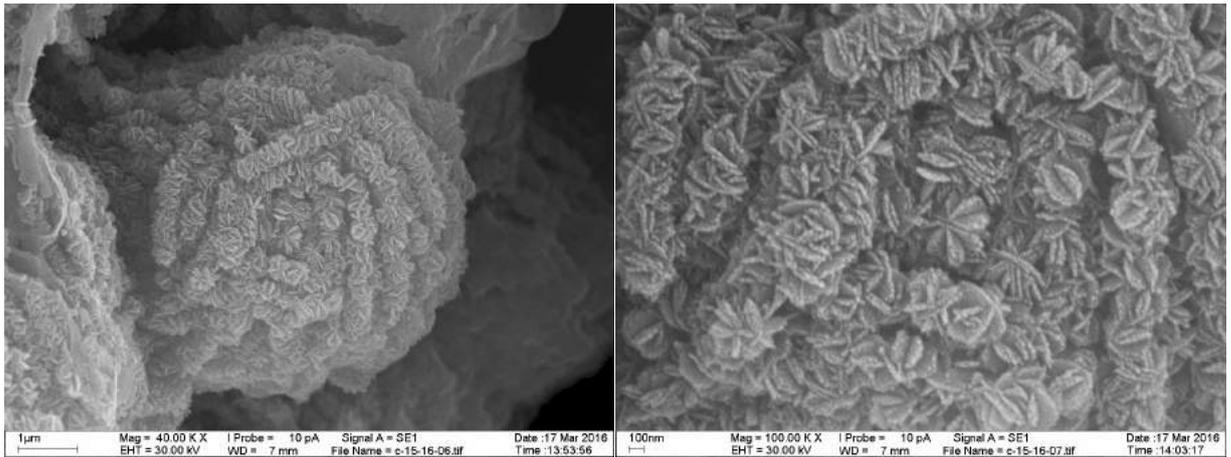


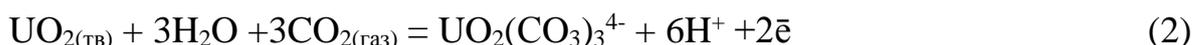
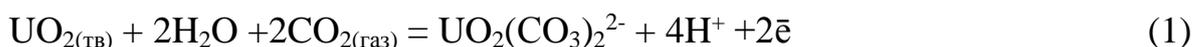
Рис. 5.17. Новообразованный опал.

И, наконец, интересно рассмотреть торий-урановую диаграмму (рис. 5.18). Здесь фоновые точки выстраиваются в виде единого тренда. 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 радиационных аномалий, вызывающих опасение с точки зрения охраны окружающей среды.

ГЛАВА 6

Термодинамическое моделирование взаимодействия вода-порода и прогноз развития техноприродной системы

Для оценки развития процессов в сложившейся техноприродной системе были произведены термодинамические расчеты в гетерофазной 27-компонентной системе H-O-C-Cl-N-S-Al-Si-Na-Ca-Mg-Mn-Fe-U-Pu-Am-Ru-Cs-Co-Ni-Mo-Zr-Cu-Zn-Cd-Ba-Sr. Концентрация урана для расчетов была принята по максимальному значению, принятому для подземных вод района исследования, – 3мкг/л, парциальное давление $p\text{CO}_2(\text{газ})$ принято равным $10^{-2.5}$ атм. Химический состав грунтовых вод, на основе которого проведено моделирование, приведен в табл.6.1. Наиболее значимыми компонентами в гидрохимической системе участка представляются карбонаты и соединения азота. В поле устойчивости воды (диаграмма Пурбэ) линии равновесия форм азота и урана представлены на рис. 6.1. Линии равновесия $\text{UO}_2(\text{тв})$ и ведущих карбонатных комплексов шестивалентного урана $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ рассчитаны по уравнениям Нернста (1, 2):



Значения отобранных проб воды по показателям Eh и pH, вынесенные на диаграмму, показывают, что уран в грунтовых водах района должен мигрировать преимущественно в виде комплексов U(VI).

Для оценки влияния соединений азота на редокс-условия гидрохимической системы участка проведен расчет линий равновесия $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ и $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ также с помощью уравнений Нернста (3, 4):



Таблица 6.1.

Химический состав грунтовых вод в районе шламового поля АЭХК (№№1-15 зима, №№16-34 весна, № 4, 33 – шламохранилище)

№ п/п	№ Скв.	pH	Eh, мВ	Минн., г/л	NO ₃ ⁻ , мг/л	NO ₂ ⁻ , мг/л	NH ₄ ⁺ , мг/л	CO ₃ ²⁻ , мг/л	HCO ₃ ⁻ , мг/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л	Na ⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	Ca ²⁺ , мг/л	Al ³⁺ , мг/л	Mn, мг/л	Fe, мг/л	Ni, мг/л	Cu, мг/л	Zn, мг/л	Sr, мг/л	Zr, мг/л	Mo, мг/л	V, мг/л	U, мг/л
1	C-1	7.28	19	0.13	0.79	19.2	0.007	Н.о.	275	60	12.41	25.83	101.28	0.045	0.09	0.0617	<0.001	0.0010	0.0002	0.35	0.0032	0.0018	0.0004	Н.о.
2	C-2	6.31	334	0.01	0.008	2.0	0.1	Н.о.	153	20	8.41	7.46	26.90	0.026	0.24	<0.005	0.01	<0.001	<0.001	0.11	0.0023	0.0035	<0.00003	Н.о.
3	C-3	6.53	196	0.09	0.041	6.0	0.016	Н.о.	214	22	6.12	12.37	55.83	0.010	0.36	0.0100	0.01	0.0019	<0.001	0.15	0.0003	0.0031	0.0001	0.0013
4	C-5	9.23	312	0.45	390	14.8	47	210	-	406	1214.04	16.96	178.15	0.064	0.02	0.1017	0.005	0.0312	<0.001	0.51	0.0051	0.0435	0.0022	0.0030
5	C-55	7.40	342	0.09	0.092	15.4	-	Н.о.	275	20	6.82	21.32	82.48	0.016	0.09	<0.005	<0.001	<0.001	<0.001	0.26	0.0001	<0.001	0.004	0.0011
6	C-58	7.25	387	0.09	0.230	5.4	-	Н.о.	92	30	5.31	12.96	43.67	0.020	0.08	0.0265	<0.001	0.0252	<0.001	0.17	<0.00003	<0.001	<0.00003	0.0005
7	C-53	7.57	160	-	<0.005	4.9	0.001	Н.о.	153	49	4.64	8.73	29.43	0.003	0.30	<0.005	<0.001	<0.001	<0.001	0.11	<0.00003	0.0015	0.0003	0.0002
8	C-61	7.35	377	0.09	0.21	4.1	0.001	Н.о.	320	20	6.79	19.39	75.00	0.009	0.09	<0.005	0.003	0.0021	<0.001	0.26	<0.00003	<0.001	0.0001	0.0009
9	C-63	7.61	391	0.11	0.05	5.6	-	Н.о.	336	19	5.06	21.58	54.88	0.037	0.23	0.0350	<0.001	<0.001	<0.001	0.29	<0.00003	0.0013	0.0001	0.0012
10	C-66	7.35	352	1.10	18	7.3	4.6	Н.о.	275	335	145.65	46.74	242.41	<0.001	0.07	<0.005	<0.001	0.0014	0.0054	0.56	0.0004	0.0054	0.0006	0.0018
11	C-68	9.12	358	4.22	38	15.3	92	360	-	340	641.58	3.41	352.82	0.039	0.04	<0.005	<0.001	0.0079	<0.001	0.73	0.0008	0.0585	0.0010	0.0002
12	C-73	7.62	148	5.76	546	5.9	12	Н.о.	92	523	1172.5	117.51	687.22	<0.001	0.31	<0.005	0.01	0.0012	<0.001	1.89	0.0021	0.1090	<0.00003	0.0004
13	C-76	7.14	361	1.38	45	5.6	7.5	Н.о.	244	425	172.3	56.58	259.47	0.055	0.19	0.0149	<0.001	0.0015	0.0035	0.58	0.0008	0.0068	0.0006	0.0017
14	C-77	9.28	329	3.96	253	24.5	52	240	92	313	1026.2	4.53	61.87	0.043	<0.01	<0.005	0.005	0.0054	0.0031	0.37	0.0066	0.0814	0.0031	0.0008
15	C-82	7.46	256	1.87	62	3.5	4	Н.о.	214	424	216.86	88.95	427.92	<0.001	0.03	0.0179	0.001	<0.001	0.0042	0.95	0.0003	0.0116	0.0002	0.0013
16	C-51	7.10	478	0.59	28	10	0.08	60	357	29	7.01	38.84	180.71	<0.05	0.12	Н.о.	<0.02	<0.005	<0.01	0.54	<0.001	<0.001	<0.001	0.0034
17	C-53	6.70	402	0.08	0.540	9.3	0.14	54	171	50	2.80	14.83	80.00	<0.05	0.35	Н.о.	<0.02	<0.005	<0.01	0.18	<0.001	<0.001	<0.001	0.0003
18	C-55	7.20	474	0.42	13	20	1.8	54	256	19	4.14	26.30	115.30	<0.05	0.06	Н.о.	<0.02	<0.005	<0.01	0.29	<0.001	<0.001	<0.001	0.0009
19	C-58	7.10	460	3.34	27	25	8.1	72	240	28	3.39	23.97	94.67	<0.05	0.15	Н.о.	<0.02	<0.005	<0.01	0.26	<0.001	<0.001	<0.001	0.0006
20	C-61	7.20	454	0.44	29	24	0.13	96	326	23	3.98	26.42	110.13	<0.05	0.08	Н.о.	<0.02	<0.005	<0.01	0.31	<0.001	<0.001	<0.001	0.0007
21	C-63	7.40	472	0.40	17	22	0.11	54	207	23	3.89	26.51	109.93	<0.05	0.20	Н.о.	<0.02	<0.005	<0.01	0.30	<0.001	<0.001	<0.001	0.0009
22	C-66	7.40	443	1.29	163	21	6.1	120	156	258	131.05	46.56	264.82	<0.05	0.04	Н.о.	<0.02	<0.005	<0.01	0.54	<0.001	0.001	0.0016	0.0014
23	C-68	9.10	333	5.64	273	10	140	96	67	267	711.10	1.86	401.95	<0.05	0.03	Н.о.	<0.02	<0.005	<0.01	0.75	<0.001	0.071	0.0016	0.0001
24	C-70	9.90	246	9.05	13300	3.4	189	360	-	436	2355.57	0.72	611.21	0.1150	<0.01	Н.о.	<0.02	0.02	<0.01	1.34	<0.001	0.276	0.01	0.0006
25	C-72	8.80	294	5.21	8100	10	120	Н.о.	106	276	1162.11	15.84	533.28	<0.05	0.05	Н.о.	<0.02	<0.005	<0.01	1.06	<0.001	0.057	0.0027	0.0003
26	C-73	7.90	333	5.91	18800	2.4	21	Н.о.	79	358	1208.07	126.78	579.78	<0.05	0.33	Н.о.	<0.02	<0.005	<0.01	1.80	<0.001	0.079	<0.001	<0.0001
27	C-76	7.20	371	1.64	1300	13	12	96	186	316	144.88	49.49	239.29	<0.05	0.11	Н.о.	<0.02	<0.005	<0.01	0.44	<0.001	0.003	0.001	0.0011
28	C-77	9.30	290	3.86	7500	21	98	162	128	336	1276.54	5.70	82.60	0.1115	<0.01	Н.о.	<0.02	<0.005	0.01	0.40	0.0021	0.091	0.051	0.0006
29	C-78	7.30	384	0.73	225	10	3.6	54	232	151	13.42	40.30	193.08	<0.05	0.18	Н.о.	<0.02	<0.005	0.01	0.47	<0.001	0.001	<0.001	0.0013
30	C-79	7.60	406	0.48	37	7.8	0.23	48	207	55	12.54	25.04	126.46	<0.05	<0.01	Н.о.	<0.02	<0.005	<0.01	0.34	<0.001	0.006	<0.001	0.0006
31	C-80	7.40	405	2.23	2700	8.1	1.4	54	171	390	114.86	95.58	417.83	<0.05	0.19	Н.о.	<0.02	<0.005	<0.01	1.02	<0.001	0.001	<0.001	0.0012
32	C-82	7.30	398	2.66	4600	9	8.7	72	170	303	218.74	102.83	489.69	<0.05	0.01	Н.о.	<0.02	<0.005	0.01	0.98	<0.001	0.009	<0.001	0.0008
33	311/6	9.60	257	6.48	1370	2.4	238	702	-	508	1614.60	9.99	156.41	0.1	0.12	Н.о.	1.72	1.72	0.03	0.21	0.0037	0.055	0.0031	0.0005
34	№593	7.10	364	0.50	30	12	3.1	66	137	140	45.34	36.64	75.73	<0.05	0.95	Н.о.	<0.02	<0.005	<0.01	0.17	<0.001	<0.001	<0.001	0.0001

Н.о. – не определялось.

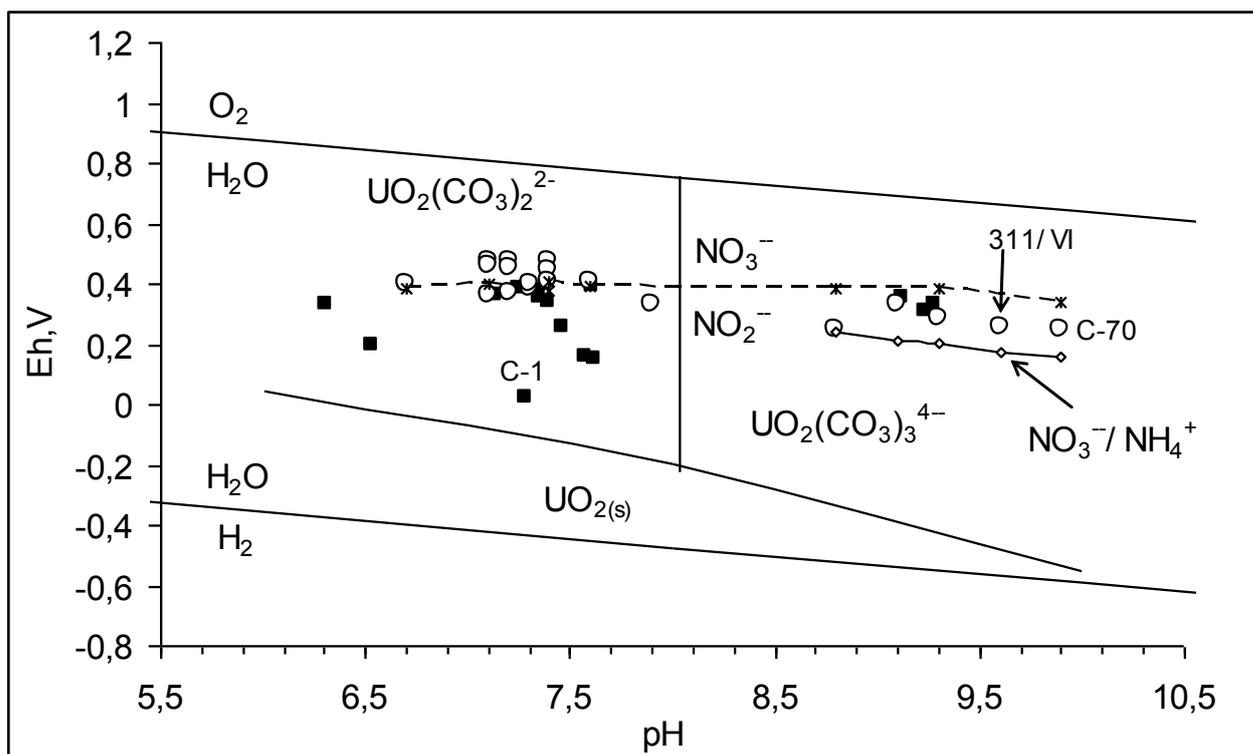


Рис. 6.1. Eh и pH грунтовых вод (за исключением 311/VI) на шламовом поле АЭХК (черные квадраты – зима 2011 г., полые кружки – весна). Подписаны точки, относящиеся к пробам вод: наименее окислительной (С-1) и наиболее щелочной (С-70), а также линии равновесия форм азота и урана в поле устойчивости воды.

Сравнение расчетных и измеренных окислительно-восстановительных величин определяет потенциал-задающей парой $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$ (линия $\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+$ располагается ниже даже для точек, где высокие активности аммония). То есть выявленная потенциал-задающая пара нитрат/нитрит оказывает наиболее значимое влияние на окислительно-восстановительную обстановку рассматриваемого участка, повышая окислительный потенциал грунтовых вод. Таким образом, присутствие нитратов способствует подвижности урана, но не за счет образования слабых нитратных комплексов, а потому, что нитраты препятствуют восстановлению U(VI) до U(IV) , а значит препятствуют его иммобилизации.

Не менее значимое влияние на поведение урана в грунтовых водах оказывает железо. Закисная форма Fe(II) восстанавливает уран 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). Кроме того, присутствие гидроксидов железа в грунтовых водах усиливает сорбционные свойства большинства присутствующих минералов. Для сооружения с твердыми отходами (310), где в составе много железа, рассчитано его влияние на редокс-условия в зоне этого хранилища. На той же диаграмме Пурбе (рис. 6.2) обозначены рассчитанные линии равновесия $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$. Редокс потенциалы буферов $\text{Fe}_{(\text{ТВ})}/\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{ТВ})}$, $\text{FeO}_{(\text{ТВ})}/\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{ТВ})}$, $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ для растворов с $\text{pH} \geq 7$ лежат в области отрицательных Eh, стимулируя иммобилизацию урана еще внутри контейнеров. Учитывая слабо-восстановительные условия в скважине С-1 около ТРО (Eh = 0.019 В) и приняв во внимание одну из самых высоких концентраций Fe в этих растворах (0.062 мг/л), расчет Eh для равновесия (5) при pH 7-8 показывает, что пара $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ может быть потенциал-задающей.



Термодинамические расчеты подтверждают, что в водах скважины С-1 железо присутствует в растворе в виде аквагидратированного катиона Fe^{2+} (70%) и бикарбонатного комплекса FeHCO_3^0 , доля остальных форм незначительна.

Расчеты минеральных равновесий по водам в скважинах также показывают недосыщенность по отношению к карбонатным минералам и незначительную пересыщенность по отношению к гетиту FeOOH и каолиниту $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

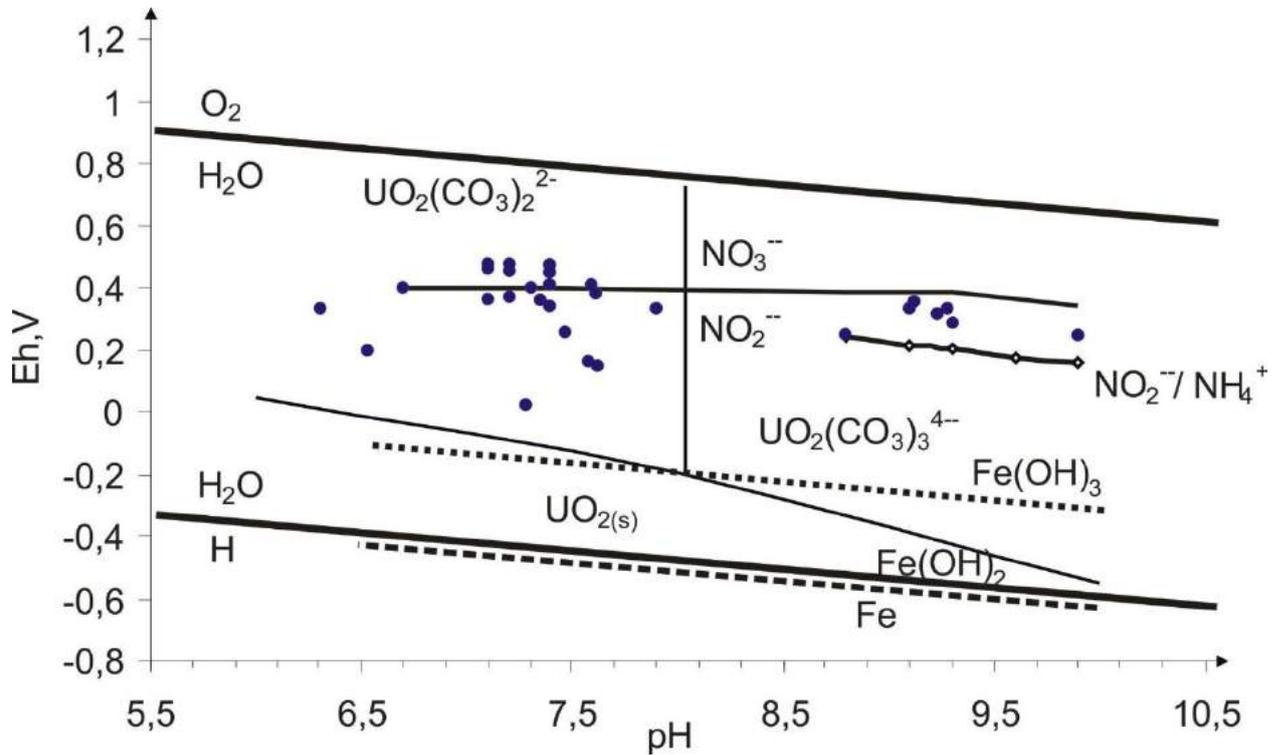
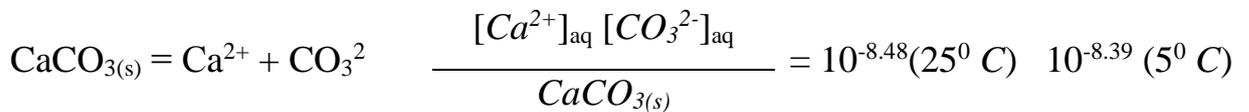


Рис. 6.2. Линии равновесия соединений железа в поле устойчивости воды.

Помимо расчета равновесий, проведено моделирование состава фаз, способных осаждаться в хранилище при нейтрализации растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и отстаивании пульпы, а также рассчитаны предельные концентрации урана в растворах. Эти концентрации зависят от образования и растворимости урансодержащих минералов, что в свою очередь зависит от pH растворов, парциального давления CO_2 и наличия катионов Ca, Si, Al. Отношения Ca и уголекислоты определяются константой растворимости кальцита:



Т.е. чем меньше бикарбонат и карбонат-ионов в растворе, тем больше Ca и наоборот.

Термодинамические модели фазового состояния системы базируются на химическом составе сбрасываемых отходов (Богуславский и др., 2012).

Первая модель основана на гидрохимическом составе осветленного раствора сбрасываемых шламов с минерализацией 31 г/л, Eh ~200 мВ и pH 9.55. Расчет равновесия при 25°C показал, что щелочные растворы сброса в

карту пересыщены по отношению к целому ряду (гидр)оксидов и карбонатов. Если расположить фазы в порядке убывания, то это будет выглядеть следующим образом: флюорит CaF_2 , SiO_2 , кальцит-доломит, FeOOH , CuO , $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{ТВ})}$, иллит-сметиты, SrCO_3 и MnCO_3 . Такой широкий состав карбонатов предполагает вероятное образование твердых растворов этих металлов на основе кальцита $\text{Ca}_x(\text{Mg},\text{Sr},\text{Mn})_{1-x}\text{CO}_3$. Например, из 100 литров раствора может осадиться до 40 г кальцита и 14 г доломита, около 1 г FeOOH и гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{ТВ})}$. Это означает, что при отстаивании растворов содержания многих элементов могут значительно снижаться, например, Mg остается всего лишь 0.056 мг/л, что соответствует данным опробования 2005 года (Оценка фильтрационных...), свидетельствующим об “исчезновении” магния из состава стоков. Никель также более нигде в грунтовых водах не превышает ПДК, выпадая в виде гидроксида. Серы сульфатной, натрия и хлора в составе модельных твердых фаз не обнаружено, как и цинка, несмотря на его высокую концентрацию 6 г/л. Это означает, что снижению их концентраций, как и NO_3^- , должно способствовать разбавление при смешении с грунтовыми водами. Уран остается в растворе в виде $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, другие комплексы не играют роли (нитратные, хлоридные, сульфатные), при этом в составе твердой фазы шламов находится в среднем до 20 г/т урана. В отдельных пробах отмечаются концентрации до 200 г/т урана. Это свидетельствует об эффективности применяемой технологии нейтрализации отработанных пульп, предусматривающей образование нерастворимых соединений урана. Модельный состав твердых фаз отличается от определенного рентгенофазовым анализом тем, что в нем отсутствуют брусит $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{ТВ})}$, алюмо-кальциевый гидрат эттрингит $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ и параалюмогидрокальцит $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, несмотря на их наличие в базе термодинамических данных. В расчетах они появляются лишь при $\text{pH} > 10$, что может быть связано как с точностью термодинамических данных, так и с фактической неравновесностью реальной системы (Богуславский и др., 2012).

Вторая модель рассчитана для состава раствора из законсервированной карты (см. скв. С-5 в табл. 6.1) при 5°C, pH 9.2, Eh 312 мВ и $p\text{CO}_2$ 10^{-3} атм (соответствует анализам количества CO_3^{2-}). Моделирование компонентного состава показывает (Богуславский и др., 2012), что раствор пересыщен в меньшей степени по отношению к тем же фазам, что названы выше.

Еще одна модель построена для предполагаемой ситуации подтопления шламохранилищ в случае катастрофического подъема уровня грунтовых вод. Это вариант смешивания щелочных высокоминерализованных растворов и нейтральных фоновых вод. Расчеты проводились при 5°C в открытой по $\text{O}_{2(\text{газ})}$ и $\text{CO}_{2(\text{газ})}$ системе с концентрацией урана 50 мкг/л. Химический состав грунтовых вод скважины С-53 (табл. 6.1), принятых в расчете за нейтральные, имеет сбалансированный катионно-анионный состав, равновесие достигается после первой итерации практически с полным соответствием измеренным Eh и pH. О равновесии вода-порода свидетельствует также отсутствие пересыщенности растворов (в твердой фазе отмечены только наноколичества гетита и каолинита). Однако, после смешения на первом шаге (табл. 6.2) растворы становятся пересыщенными по отношению к целому ряду минералов (табл. 6.3, г/моль).

Таблица 6.2

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

№ шага	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Высокоминер. раствор	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

Таблица 6.3

Количество твердых фаз, осаждающихся из литра модельного раствора на первом шаге

Флюорит, Гетит	Кальцит, Доломит	Кварц, Куприт	$\text{SrCO}_3(\text{тв})$ $\text{MnCO}_3(\text{тв})$	$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{тв})$, $\text{PuO}_2(\text{тв})$	Мирабилит, $\text{CdCO}_3(\text{тв})$	Глинистые минералы
$3.08 \cdot 10^{-3}$, $1.21 \cdot 10^{-5}$	$4.66 \cdot 10^{-3}$, $7.48 \cdot 10^{-4}$	$5.51 \cdot 10^{-4}$, $2.79 \cdot 10^{-6}$	$3.28 \cdot 10^{-6}$, $1.15 \cdot 10^{-6}$	$2.68 \cdot 10^{-4}$, $2.04 \cdot 10^{-7}$	$7.72 \cdot 10^{-2}$, $3.56 \cdot 10^{-9}$	$7.79 \cdot 10^{-7}$

Далее на каждом шаге разбавления количество фаз уменьшается, например, на четвертом шаге исчезают $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{ТВ})}$ и $\text{CdCO}_{3(\text{ТВ})}$, на шестом – мирабилит, седьмом – стронцианит, восьмом - кварц. Изменения в составе твердых фаз отражаются в компонентном составе растворов (рис. 6.3). Например, перегиб на кривых Na и SO_4 четко соответствует удалению мирабилита из состава твердых фаз. По мере разбавления смешанные воды становятся все более нейтральными, при этом происходит (наблюдаемая и в реальности) смена катионного состава Na-Ca-Mg на Ca-Na-Mg и Ca-Mg-Na. При этом натрий преобладает вплоть до девятого шага, т.е. загрязнение может мигрировать на значительные расстояния.

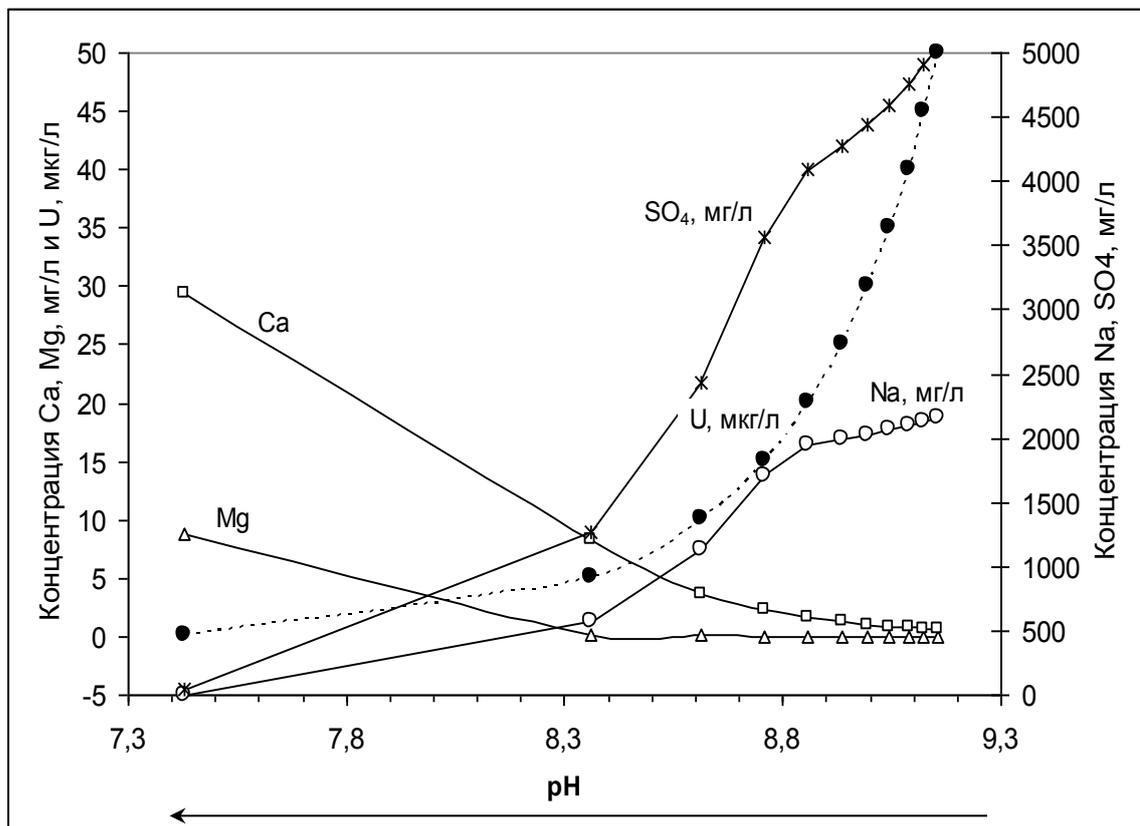


Рис. 6.3. Модель смешения «высокоминерализованных растворов» (щелочные растворы с pH ~9.5) и нейтральных (pH ~7.5) фоновых грунтовых вод района. Направление стрелки соответствует распространению фронта загрязнения, а точки на кривых – шагу от 0 до 10 (по Богуславский и др., 2012).

Таким образом можно предположить, что разбавление растворов всего лишь в десять раз приведет состав грунтовых вод к уровню фоновых концентраций.

Прогноз развития техноприродной системы

Детальная работа по изучению влияния отстойников-шламохранилищ на вмещающие грунты и подземные воды начата в 2011 году. Данные по подземным водам, собранные в первый год изучения, легли в основу модельных решений, рассмотренных выше. Позже, на протяжении шести лет, автор имел возможность знакомиться с данными мониторинговых наблюдений на шламовом поле. Эти данные, на основе которых были рассчитаны объемы загрязненных вод (см. главу 4), позволили судить о верности расчетного моделирования техноприродной системы.

В первую очередь результаты расчетов показали, что потенциал-задающей парой, определяющей окислительно-восстановительные условия в водах участка, являются пары $\text{NO}_2^- / \text{NO}_3^-$ и $\text{NH}_4^+ / \text{NO}_2^-$. Присутствие нитратов способствует подвижности урана, но не за счет образования нитратных комплексов, а потому, что нитрат препятствует восстановлению урана до четырехвалентного, как одной из главных причин его удаления из растворов. При всем разнообразии состава изученных грунтовых вод оказалось, что уран способен мигрировать в них в виде карбонатных комплексов U(VI) , практически не участвуя в процессе минералообразования, за исключением единственного случая стоков ниже отходов, хранящихся в железобетонных контейнерах.

Мониторинг химического состава грунтовых вод шламового поля на протяжении шести лет показал, что с течением времени происходит перераспределение количества воды по содержанию общей минерализации: уменьшение высоких значений (>2000 мг/л) и увеличение средних (1000-2000 мг/л) (табл. 4.10). Такое распределение одновременно со смещением загрязненной зоны в пространстве может свидетельствовать о постепенном

«размывании» (разбавлении) гидрохимической аномалии вновь поступающими фоновыми грунтовыми водами.

Таким образом, натурные наблюдения поддерживают расчетные модельные построения, выполненные по данным 2011 года. В целом, концентрации загрязнений снижаются до фоновых значений на расстоянии порядка 1 км по направлению течения грунтовых вод, т.е. в ССЗ направлении, от источника загрязнения, то есть карт 311/4,5,6. В поперечнике зона высокоминерализованных вод распространена приблизительно на 600м в 2011 году и сокращается до 400м к 2016 году.

В качестве прогноза также следует рассмотреть и критическую ситуацию «подтопления» существующих шламохранилищ или «размывания» хранилищ метеорными или грунтовыми водами. В настоящее время из шести карт шламохранилища две полностью заполнены, законсервированы и рекультивированы, третья находится в стадии консервации и остальные в стадии вывода из эксплуатации. Схема вывода карт из эксплуатации, их консервация и рекультивация определены проектом шламохранилища, принятого до введения в действие закона о РАО ФЗ-190. Ранее предполагалась консервация с созданием покрывающего слоя из различных элементов: РАО закрываются и выравниваются слоем из местного грунта с уклоном в сторону понижения рельефа площадки. Толщина слоя от 0,5 метра до 1,5 метров. Для обеспечения гидроизоляции от поверхностных вод, а также противозерозионной защиты запроектирован глиняный «замок» толщиной 0,5 метра из каолинитовых и монтмориллонитовых глин Трошковского месторождения. Над поверхностью гидроизолирующего слоя запроектирован слой рекультивации толщиной 0,5 метра, необходимый для развития корневой системы трав.

В настоящее время две карты из шести полностью изолированы от воздействия метеорных вод, а остальные четыре по-прежнему получают питание в виде атмосферных осадков. По данным климатического справочника годовая норма осадков в г. Ангарске составляет около 362мм, а

годовая сумма испарения с поверхности суши принята равной 350 мм. Таким образом, количество инфильтрующихся метеорных осадков с учетом испарения составляет всего 12мм в год. Однако, с учетом сложившейся обстановки в грунтовых водах с выраженным восстановительным характером в непосредственной близости от карт шламохранилища, насыщенные кислородом метеорные осадки оказывают достаточное влияние на окислительно-восстановительный баланс системы.

В основу расчетного моделирования равновесного фазового состояния был положен химический состав жидких отходов с высокой минерализацией 31 г/л, $E_h \sim 200$ мВ и pH 9.55. Для этого раствора характерно пересыщение по отношению к целому ряду гидроксидов SiO_2 , $FeOOH$, CuO , $Ni(OH)_{2(ТВ)}$ и карбонатов $CaCO_3$, $Ca,Mg(CO_3)_2$, $SrCO_3$ и $MnCO_3$, и свободная миграция в растворах элементов U, Am, Cl, Zn, K; NO_3 , SO_4 и Na. То есть разбавление раствора путем смешения с фоновыми подземными водами должно привести к снижению концентрации этих элементов. Для урана, элемента с переменной валентностью, также должно быть эффективно создание восстановительной среды. Если ограничить доступ кислорода атмосферы с помощью перекрытий (глина, пленка, цементация или грунт с органическими составляющими), то теоретически уран будет осаждаться в виде оксидов U(IV).

Моделирование катастрофического сценария «подтопления» шламохранилища показывает, что по мере разбавления растворы высокоминерализованные растворы жидкой фазы пульпы становятся все более нейтральными и обедняются Na и SO_4 , резко снижаются концентрации урана в растворе. Растворы смешения долго остаются натриевыми, нитратно-сульфатными (рис. 6.3). В результате нейтрализации растворов, т.е. приближения кислотности к pH 7.4, исчезают все минералы кроме гетита и каолинита. Растворы становятся кальций-магний-натриевыми, гидрокарбонатными. Это касается прежде всего распространения фронта загрязнения. Концентрации микрокомпонентов, к которым относится уран и другие актиниды, не будут превышать ПДК, несмотря на то, что их поведение

контролируется не осаждением твердых фаз, а только режимом динамического разбавления и сорбцией на грунтах, сквозь которые происходит минерализация вод.

Распространение фронта смешения растворов восстановительной зоны с типичными грунтовыми водами региона при возрастании их количества будет, конечно, создавать более окислительные условия, однако постепенное разбавление также приводит к очищению растворов зоны техногенного влияния от всех нежелательных элементов и их соединений. Присутствие других анионов, в частности фторид ион, содержащийся в отходах, не влияет на комплексообразование $U(VI)$ и не способствует возрастанию его мобильности. Более того, если анионы способны снижать кислотность растворов и как следствие разрушать карбонатные комплексы урана, это еще более снижает подвижность урана.

В настоящее время схема консервации отстойников шламохранилищ жидких РАО, разработанная при проектировании предприятия, вполне надежно защищает накопленные отходы от размывания метеорными водами, а также от эолового развевания пересыхающих емкостей. В то же время, изоляция стенок и дна отстойников не дает необходимой степени изоляции и высокоминерализованные растворы проникают во вмещающие грунты, заметно загрязняя грунты и воды в непосредственной близости от емкостей. Тем не менее, ореол загрязнения по подавляющему большинству параметров остается в границах шламового поля. Общее количество урана, которое может быть вынесено за пределы шламохранилища оценивается в 3.7т, что несоизмеримо с масштабами природной миграции урана (например, только р.Ангара ежегодно переносит 25-35 тонн). Вмещающие грунты, несмотря на их невысокую сорбционную емкость, обусловленную небольшим количеством глинистой фракции (13-28%), и метасоматические изменения, вызванные промыванием высокоминерализованными инфильтратами, все же способны удерживать некоторую часть урана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что в настоящее время на территории предприятия находится более 87 тыс. м³ средне- и низкоактивных отходов, накопленных до вступления в силу закона ФЗ-190 «Об обращении с радиоактивными отходами...». Статус накопленного «наследия» определяется как временное и долговременное хранение РАО (Годовой отчет АЭХК за 2015 год). В результате выполненного исследования оценено влияние емкостей-шламохранилищ с пульпой с остаточным содержанием урана на прилегающие участки, главным образом, на вмещающие грунты и подземные воды.

Определены формы нахождения урана в шламах и при миграции загрязнений за пределы комплекса хранилищ РАО. Твердая фаза низкорadioактивных шламов в минеральном отношении представлены преимущественно флюоритом, гипсом, бруситом, кальцитом. Содержание урана в картах шламохранилищ оценивается в 22 тонны, из которых 3.7 тонны приходится на растворимые формы. В процентном отношении водорастворимые и обменные формы составляют 16.7%. На формы, связанные с карбонатами и фторидами приходится 81.5%, остальное составляют оксиды и гидроксиды Fe и Mn, органические формы и нерастворимые силикатные формы. При этом концентрации собственно урана в этих соединениях распределены следующим образом: на карбонатную фракцию приходится максимальное содержание урана – 63.7%, в водорастворимой – 4.8%, в обменной – 2.9%, в форме оксидов и гидроксидов Fe и Mn – 13.8%, в органической – 12.6% и в форме нерастворимых силикатов – 2.2%. При этом экспериментально показано, что процент выщелачивания урана из шламов в целом составляет всего 6% при активном промывании водой. Это связано с анионным составом шламов, где первыми начинают растворяться сульфаты. Затем, по мере их вымывания, уран продолжает выноситься в виде уранил-карбонатных комплексов в результате воздействия гидрокарбонат-иона.

Охарактеризованы свойства вмещающих грунтов. Микроэлементы могут содержаться, кроме зерен акцессорных минералов, в пелитовой фракции (размерностью менее 0.005мм), присутствующей в песке. Количество этой фракции изменяется от 13 до 28%. Более 30% ее представлено глинистыми минералами: каолинитом, смектитом и иллитом. В супесях и суглинках рентгенофазовый анализ устанавливает содержание глинистых минералов до 50%. В результате содержание большинства элементов здесь выше в 2-3.5 раза. Еще более заметное накопление микроэлементов фиксируется в углистых прослоях - концентрация отдельных элементов возрастает до 10 раз, а содержание урана достигает 31.5 г/т, что более чем в тридцать раз выше по сравнению с содержанием во вмещающих песчаниках. Это количество также является фоновым и характеризует воздействие комплексного сорбционно-восстановительного геохимического барьера, где в качестве сорбента и восстановителя выступает органическое углистое вещество. При этом в целом для Прибайкальского региона 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. Здесь средние содержания урана составляют: в коренных породах – 1.66 мг/кг, почвах – 2.38–3.60 мг/кг. Вероятно, чуть более повышенное фоновое количество урана в породах и, как следствие, в почвах связано с Иркутским угольным бассейном.

Установлено, что наиболее эффективно накопление урана происходит на пелитовой фракции при медленном взаимодействии с протекающим низкоминерализованным раствором. В таких условиях по данным РФА-СИ емкость поглощения достигает 12 мкг/г. Для оценки ёмкости формирующихся геохимических барьеров можно принять следующие показатели сорбции: 0.3 – 2.5 мкг/кг в динамическом режиме, со скоростями прохождения растворов через грунты до 5 см/сут, 10 мг/кг - в статических условиях.

Оценены формы нахождения урана, который осаждается и/или сорбируется на исследуемых грунтах. Легкорастворимые (обменные и водорастворимые) формы составляют около 50%. Доля труднорастворимых

(карбонатных) форм составляет 8-27%. Нерастворимые формы, среди которых гидроксидная и органическая, составляют 20-42 %.

Определены изменения в грунтах, подвергшихся воздействию просачивающихся высокоминерализованных вод. Это образование гипса и различных солей в межзерновом пространстве зоны аэрации и преобразование смектита в смешаннослойные минералы (ССМ) иллит-смектиты с явным преобладанием смектитовых пакетов. В зоне грунтовых вод наблюдаются метасоматические изменения во смещающих грунтах в виде появления специфического «техногенного» иллита. В целом отмечено практически полное исчезновение смектита и образование ССМ с явным преобладанием иллитовых пакетов.

Определены ведущие компоненты, выносящиеся из отстойников при контакте с природными водами. Это ионы кальция и сульфаты, остальные анионы и катионы находятся в подчиненном положении.

В сформировавшихся геохимических условиях вынос урана с грунтовыми водами за пределы шламового поля находится на уровне фоновых концентраций, характерных для данной климатической зоны, что меньше значений ПДК, рекомендованных ВОЗ для питьевых вод (0.015 мг/л). Но установлено растекание гидродинамического купола загрязнений и проникновение щелочных нитратных растворов в подземные горизонты вод вокруг шламохранилищ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ball J.W., Nordstrom D.K. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic database. Menlo Park: U.S. Geological Survey, 1991–1992. 189 p.
2. 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, Volume 48, Issue 16, Pages 9086-9093.
3. Bots P., Behrends T. Uranium mobility in subsurface aqueous systems: the influence of redox conditions // Mineralogical Magazine. 2008. V. 72(1). P. 381-384.
4. Campbell K.M., Kukkadapu R.K., Qafoku N.P., Peacock A.D., Leshner E., Williams K.H., Bargar J.R., Wilkins M.J., Figueroa L., Ranville J. Geochemical, mineralogical and microbiological characteristics of sediment from a naturally reduced zone in a uranium-contaminated aquifer APPLIED GEOCHEMISTRY, 2012, Volume: 27, Issue: 8, Pages: 1499-1511
5. Chakraborty S., Favre F., Banerjee D., Scheinost A.C., Mullet M., Ehrhardt J.J., Brendle J., Vidal L., Charlet L. U(VI) Sorption and Reduction by Fe(II) Sorbed on Montmorillonite. ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, 2010, Volume 44, Issue 10, Pages 3779-3785
6. Coppin F., Berger G., Bauer A., Caster S., Louber M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. Chemical Geology 182 (2002) p.57-68.
7. Efstathiou M., Aristarchou T., Kiliari T., Demetriou A., Pashalidis I. Seasonal variation, chemical behavior and kinetics of uranium in an unconfined groundwater system. JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY, 2014, Volume: 299, Issue: 1, Pages: 171-175
8. 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

9. Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M. et al. Chemical thermodynamics of uranium (Eds. H. Wanner and I. Forest). France: OECD Nuclear Energy Agency, 2004. 715 p.
10. Gurzhiy V.V., Krzhizhanovskaya M.G., Izatulina A.R., Sigmon G.E., Krivovichev S.V., Burns P.C. Structure Refinement and Thermal Stability Studies of the Uranyl Carbonate Mineral Andersonite, $\text{Na}_2\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3] \cdot (5+x)\text{H}_2\text{O}$. *Minerals*, 8(12), 586, 2018, DOI: 10.3390/min8120586
11. 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.
12. Ilton E.S., Boily J-F., Buck E.C., Skomurski F.N., Rosso K.M., Cahill C.L., Bargar J.R. and Felmy A.R. Influence of Dynamical Conditions on the Reduction of U^{VI} at the Magnetite–Solution Interface. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44 (1), pp 170–176.
13. Ilton E.S., Heald S.M., Smith S.C., Elbert D., Liu C. Reduction of uranyl in the interlayer region of low iron micas under anoxic and aerobic conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2006), pp. 5003-5009.
14. Jung H.B., Boyanov M.I., Konishi H., Sun Y.B., Mishra B., Kemner K.M., Roden E.E., Xu H.F. Redox Behavior of Uranium at the Nanoporous Aluminum Oxide-Water Interface: Implications for Uranium Remediation. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 2012, Volume: 46, Issue: 13, Pages: 7301-7309.
15. Klemt E., Spasova Y., Zibold G., Bolsunovsky A. In: Per Strand, Torun Jolle and Ase Sand (eds) *Environmental Radioactivity in the Arctic & Antarctic*. Norwegian Radiation Protection Authority, Norway. 2002. – P.67–70.
16. Krivovichev S.V., Meisser N., Brugger J., Chernyshov D.V., Gurzhiy V.V. Synchrotron Diffraction Study of the Crystal Structure of $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, a Natural Phase Related to Uranopilite. 2018. *Minerals*, V. 8, No.12, P. 569 DOI: 10.3390/min8120569

17. Latta D.E., Pearce C.I., Rosso K.M., Kemner K.M., Boyanov M.I. Reaction of U-VI with Titanium-Substituted Magnetite: Influence of Ti on U-IV Speciation ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, 2013, Volume: 47, Issue: 9, Pages: 4121-4130.
18. Near Surface Disposal Facilities for Radioactive Waste. Specific Safety Guide, No. SSG-29, IAEA, Vienna, 2014
19. Newsome L, Morris K, Trivedi D, Atherton N, Lloyd JR. Microbial reduction of uranium (VI) in sediments of different lithologies collected from Sellafield. // APPLIED GEOCHEMISTRY, 2014, V. 51, P. 55-64.
20. Papanicolaou F, Antoniou S, Pashalidis I. Redox chemistry of sulphate and uranium in a phosphogypsum tailings dump. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITY, 2010, Volume: 101, Issue: 8, Pages: 601-605
21. Pekov I.V., Levitskiy V.V., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Bryzgalov I.A., Zadov A.E., Chukanov N.V. New nickel-uranium-arsenic mineral species from the oxidation zone of the Belorechenskoye deposit, Northern Caucasus, Russia: I. Rauchite, $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a member of the autunite group. European Journal of Mineralogy, Volume 24, Number 5, October 2012, pp. 913-922(10).
22. Phillips D.H., Watson D.B., Roh Y., Mehlhorn T.L., Moon J.-W., Jardine P.M. Distribution of uranium contamination in weathered fractured saprolite/shale and ground water. J.Environmental qual., vol.35, september-october 2006, 1715-1730. Doi 10.2134/jeg2005.0124
23. Tessier A., Campbell P. G. C., and Bisson M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals //Analytical chemistry, vol. 51, no.7, June 1979
24. The chemistry of the Actinide and Transactinide elements. 4th edition, V.1-6. Edited by L.R.Morss, N.M.Edelstein, J.Fuger. Springer, 2010
25. Walenta Kurt, Theye Thomas. Heisenbergite, a new uranium mineral from the uranium deposit of Menzenschwand in the Southern Black Forest, Germany. Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen: Journal of Mineralogy and Geochemistry, Volume 189, Number 2, April 2012, pp. 117-123(7)

26. Yan S., Chen Y.H., Xiang W., Bao Z.Y., Liu C.X., Deng B.L. Uranium(VI) reduction by nanoscale zero-valent iron in anoxic batch systems: The role of Fe(II) and Fe(III) CHEMOSPHERE, 2014, Volume 117, Pages 625-630
27. Yang Z.W., Kang M.L., Ma B., Xie J.L., Chen F.R., Charlet L., Liu C.L. ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, 2014, Volume 48, Issue 18, Pages 10716-10724
28. Zeng H., Giammar D.E. U(VI) reduction by Fe(II) on hematite nanoparticles. Journal of Nanoparticle Research. Volume 13 (2011), Issue 9, pp 3741–3754
29. Zhou P. and Gu B. 2005. Extraction of oxidized and reduced forms of uranium from contaminated soils: the effects of carbonate concentration and pH. Environ. Sci. Technol. 39:4435-4440.
30. Акт санитарного обследования хранилищ, 2003.
31. Александрова О.Н. Изучение роли гуминового вещества в распределении радионуклидов между твердой и жидкой фазой донных отложений в водоемах-хранилищах радиоактивных отходов ПО "Маяк". Вопросы радиационной безопасности. 1 (49), 2008, стр. 48-64.
32. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия: Учебник. – М.Логос. 2000 – 627с.
33. Андреев С.С., Попова И.Я., Пряхин Е.А. Радиоактивное загрязнение некоторых водоёмов - хранилищ жидких радиоактивных отходов ПО "Маяк". Вестник челябинского государственного университета. 7 (298), 2013, стр. 85-87.
34. Атлас Иркутской области. - М. - Иркутск: ГУГК, 1962.
35. Баранов В.И., Титаева Н.А. Радиогеология. МГУ, 1973.
36. Баринов А.С., Кобелев А.П., Флит В.Ю. Консервация «исторических» хранилищ РАО. Безопасность окружающей среды, № 2, 2008. – с. 54-57.
37. Бекман И.Н. РАДИЙ Учебное пособие Москва 2010, МГУ <http://profbeckman.narod.ru/>
38. Бекман И.Н. Радиохимия. Курс лекций. М., 2006. <http://profbeckman.narod.ru/RH0.html>

39. Богуславский А.Е. Определение состава низкоуровневых отходов предприятий уранового производства // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы IV Международной конференции (Томск, 4-8 июня 2013 г.). - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. - С. 103-106
40. 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. № 20(2012) стр. 515-529.
41. Бондарева Л.Г. Исследование содержания трития в некоторых компонентах экосистемы р. Енисей на участке среднего течения. Радиохимия. Т.57, № 5, 2015, стр. 475-480.
42. Бондарева Л.Г. и др. Оценка миграционной способности трансурановых радионуклидов (^{241}Am , изотопов Pu) и ^{152}Eu в донных отложениях р. Енисей методом химического фракционирования: модельные эксперименты. Радиохимия, 2005, т.47, № 4, с. 379-384.
43. Бондарева Л.Г., Болсуновский А.Я. Изучение взаимодействия техногенных радионуклидов с частицами пойменных почв методом химического фракционирования. Радиохимия, 2002, т.44, N 6, с.542-544.
44. Бондарева Л.Г., Болсуновский А.Я. Изучение форм нахождения техногенных радионуклидов ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{152}Eu и ^{241}Am в донных отложениях р. Енисей. Радиохимия, 2008, т.50, № 5, с. 475-480.
45. Величкин В.И., Кочкин Б.Т. Активность тектонических движений в районе ПО "Маяк" (Челябинская область) в связи с перспективой захоронения радиоактивных отходов. Геология, Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 1 (2008), стр. 3-13.
46. Величкин В.И., Солодов И.Н., Петров В.А., Тарасов Н.Н., Мышкин В.И. Геологические, геохимические и гидрогеохимические факторы, определяющие миграцию радиоактивных подземных вод в районе озера

Карачай (ПО «Маяк», Челябинская обл.). Геология, Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 5 (2008), стр. 389-400.

47. Владимиров А.Г., Ковалев В.П. Теоретические основы и технологические принципы бесконфликтного с окружающей средой захоронения высокорadioактивных отходов (геоконсервация). СО РАН, Новосибирск, 2000-2002.

48. Вывод из эксплуатации корпуса 2, здание № 802 и корпуса 4, здание № 804, как части ЯУ производства разделения изотопов урана ОАО «АЭХК» Проектная документация, т.8. Инв. № 12-00094. ОАО «Восточно-европейский головной научно-исследовательский и проектный институт энергетических технологий», 2012.

49. Гаськова О.Л., Богуславский А.Е. Концептуальная модель миграции урана и сопутствующих элементов из шламохранилищ низкоактивных РАО в окружающую среду (на основе полевых, экспериментальных и термодинамических данных) // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы II Всероссийс. науч. конф. с международ. участием (г. Владивосток, 6-11 сентября 2015 г.). - Владивосток: Дальнаука, 2015. - С. 183-186

50. Гаськова О.Л., Богуславский А.Е., Сиротенко Т.Г. Геохимический состав природных вод в районе расположения пункта хранения низкоактивных радиоактивных отходов // Водные ресурсы. – 2011. №5. – С. 553 – 563.

51. Геологический словарь: в 2-х томах. — М.: Недра. Под редакцией К. Н. Паффенгольца и др. 1973.

52. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. 19-е, пер. Л., «Химия», 1977.

53. Годовой отчет АО «АЭХК» за 2016 год http://www.aecc.ru/index.php?option=com_flippingbook&view=book&id=6&page=1&Itemid=620&lang=ru

54. Гребенщикова В.И., Китаев Н.А., Лустенберг Э.Е., Медведев В.И., Ломоносов И.С., Карчевский А.Н. Распределение радиоактивных элементов в

окружающей среде Прибайкалья. (Сообщение I. Уран) / Сибирский экологический журнал, 1 (2009), с. 17-28.

55. Дойникова О.А. Минералогия урана восстановительной зоны гипергенеза (по данным электронной микроскопии) /О. А. Дойникова, Ин-т геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Рос. акад. наук. – М. : Физматлит, 2012 . – 216 с. - ISBN 978-5-9221-1388-5 .

56. Евсеева Л.С., Перельман А.И. Геохимия урана в зоне гипергенеза. Госатомиздат, Москва, 1962.

57. Жариков А.В., Величкин В.И., Мальковский В.И., Шмонов В.М. Экспериментальные исследования фильтрационных свойств кристаллических пород в целях подземного захоронения радиоактивных отходов. Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2 (2013), стр. 123-171.

58. Жерин И.И. Химия тория, урана, плутония: учебное пособие / Жерин И.И., Амелина Г.Н. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – 147с.

59. Заключительный отчет по НИР № 410-108 «Инженерно-экологическое обследование площадки размещения сооружения 310» ИГМ СО РАН, Новосибирск, 2011.

60. Зверев В.П. Роль подземных вод в миграции химических элементов. М., Недра, 1982, 186с.

61. Зубков А.А., Рыбальченко А.И., Румынин В.Г., Токарев И.В., Данилов В.В., Сухоруков В.А., Захарова Е.В., Александрова Л.Н. Анализ системы геотехнологического мониторинга полигона подземного захоронения жидких радиоактивных отходов СХК. Разведка и охрана недр. 11 (2007), стр. 56-61.

62. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн./Под ред. Э.К.Буренкова. - М., Экология, 1997. – Кн.6: Редкие f-элементы. - 607с.

63. Карпенко Е.И., Томсон А.В., Соломатин В.М. Радиоэкологическая обстановка в районе размещения АО "СХК". Статья в сборнике трудов конференции Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018. Стр. 513-516.

64. Ковалев В.П. Современные проблемы радиоэкологии в свете некоторых фундаментальных данных наук о Земле, в частности геохимии // Химия в интересах устойчивого развития. - 2001. - Т. 9. - № 6. - С. 819-825.
65. Ковалев В.П., Мельгунов С.В., Пузанков Ю.М. и др. Предотвращение неуправляемого распространения радионуклидов в окружающую среду (геохимические барьеры на смектитовой основе). Новосибирск, Изд. СО РАН, НИЦ ОИГГиМ., 1996, 165 с.
66. Ковалев В.П., Росляков Н.А. Методологические аспекты экогеохимии // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: материалы международной научно-практической конференции, 911 февраля 2000. Семипалатинск, 2000. С. 5253
67. Козырев А.С. Консервация поверхностных хранилищ жидких радиоактивных отходов песчаным грунтом. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Северск, 2004.
68. Консервация шламоотстойников (сооружения 311/3,4) химического завода ФГУП «АЭХК». Общая пояснительная записка. Том 1. Инв. № 92996 пф. ФГУП НГПИИ «ВНИПИЭТ». Новосибирск, 2004 г.
69. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.:Наука, 2004 – 677с.
70. Крупская В.В., Закусин С.В., Шлыков В.Г. Определение состава грунтов методом рентгеновской дифрактометрии. Лабораторные работы по грунтоведению. / Под редакцией В.Т.Трофимова и В.А.Королева // Изд. 3-е, перераб. и доп. – М., Изд-во «Высшая школа», 2016.
71. Кузнецов В.А., Шимко Г.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. Мн.:Навука і тэхніка, 1990. – 88с.
72. Кузьменкова Н.В., Тимофеев И.В., Кошелева Н.Е. Пространственное распределение радионуклидов в почвах г. Озерска (Челябинская область). Сборник научных трудов 5-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием: Экологические проблемы промышленных городов. 2011. Стр. 91-93.

73. Лаверов Н.П., Дмитриев С.А., Величкин В.И., Омеляненко Б.И. Условия безопасной изоляции жидких отходов низкого и среднего уровней радиоактивности // Геоэкология, 2009, № 3, с. 195-213.
74. Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Величкин В.И. Геологические аспекты захоронения радиоактивных отходов // Геоэкология, 1994 № 6, с. 3-21.
75. Леонова Г.А., Бобров В.А., Торопов А.В., Маликов Ю.И., Мельгунов М.С., Сухоруков Ф.В. Загрязнение компонентов экосистемы нижней томи техногенными радионуклидами. Экология промышленного производства. 3 (2005), стр. 15-22.
76. Летувнинкас А.И. Антропогенные геохимические аномалии и природная среда: Учебное пособие. – Томск: Изд-во НТЛ, 2002, 290с.
77. Матвеева И.В., Шенькман Б.М., Сахарова Н.В. Оценка фильтрационных свойств вмещающих пород и комплексная гидрогеологическая оценка территории промплощадки и отстойников ФГУП АЭХК для обоснования регламента гидрогеологического мониторинга. г.Иркутск, ИрГТУ Центр геолого-экологических исследований, 2009г. Арх. № 0284-ИЭ.
78. 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., 1996. – 15 с.
79. 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., 1996. – 15 с.
80. 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.
81. Методы изучения осадочных пород. Под редакцией акад.Н.М.Страхова. М., Госгеолтехиздат, 1957. В 2 томах.
82. Митев А.Р., Шарафутдинов Р.А., Гавриков В.Л., Чечеткин В.А. Радиационно-экологическая характеристика острова Татышев р. Енисей (г.

Красноярск). Геология, Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 6 (2018), стр. 41-49/

83. Мокров Ю.Г., Алексахин А.И. Мониторинг - основа обеспечения безопасности при выполнении работ по консервации водоема Карачай. Радиоактивные отходы. 3 (4), 2018, стр. 60-68.

84. Мониц Т.Е. Воздействие полигона глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов ОАО "СХК" на подземную гидросферу. Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В. А. Обручева и 130-летию академика М. А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы ПРОБЛЕМЫ ГЕОЛОГИИ И ОСВОЕНИЯ НЕДР. 2013. Стр. 578-580.

85. Наумов Г.Б. К вопросу о карбонатной форме переноса урана в гидротермальных растворах. Геохимия, 1959, №1.

86. Научное и инженерно-технологическое обоснование бесконфликтного сопряжения ЖРАО со средой. Отчет по хоздоговору, рег.№ 01930010744. ОИГГМ СО РАН. Новосибирск, 1996.

87. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Серия 3. Многолетние данные. Ч.1-6. Вып. 22. Иркутская область и западная часть Бурятской АССР. – Л., Гидрометеиздат, 1991. – 605с.

88. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Т.3. М.: Изд. «Химия», 1970.

89. Нормы МАГАТЭ по безопасности Захоронение радиоактивных отходов для защиты людей и охраны окружающей среды № SSR-5 Конкретные требования безопасности. Вена, 2011.

90. Обращение с радиоактивными отходами низкого и среднего уровня активности перед их захоронением. // Серия изданий по безопасности, № WS-G-2.5. Вена: МАГАТЭ, 2005.

91. Объяснительная записка к геологической карте СССР масштаба 1:200000, серия Восточно-Саянская, лист N-48-XXXII. Составители: В.И.

Рожковский, В.С. Исакова, В.М. Лапина, редактор Ю.З.Елизарьев. М: Недра, 1965г.

92. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ – 99/2010) Санитарные правила и нормативы СП 2.6.1.2612-10

93. Основные черты геохимии урана /Под ред. ак. А.П.Виноградова. Издание 2-е, испр. Томск, 2013.

94. Отраслевая концепция вывода из эксплуатации ядерных установок, радиационных источников, пунктов хранения ядерных материалов, радиоактивных веществ и радиоактивных отходов. Министерство РФ по атомной энергии (Минатом России). М, 2000.

95. Отчет МАГАТЭ 2016

96. Отчет о ведении мониторинга подземных вод в зоне влияния объектов ОАО «АЭХК» (по работам за 2009г). ФГУНПП «Иркутскгеофизика», Иркутск, 2009.

97. Отчет о ведении мониторинга подземных вод в зоне влияния объектов ОАО «АЭХК» (по работам за 2010г). ФГУНПП «Иркутскгеофизика», Иркутск, 2010.

98. Отчет по теме исследовательских работ: «Проведение экологического аудита ФГУП «Ангарский электролизный химический комбинат». ЛИН СО РАН, Иркутск 2007

99. Оценка фильтрационных свойств вмещающих пород и комплексная гидрогеологическая оценка территории промплощадки и отстойников ФГУП АЭХК для обоснования регламента гидрогеологического мониторинга. Арх.№ 0284-ИЭ. Иркутск, 2005. ИрГТУ.

100. Пастухов А.В., Носкова Л.М., Шуктомова И.И., Кичигин А.И. Экологические аспекты реконструкции хранилища радиоактивных отходов // Известия Коми НЦ УрО РАН . 2013. №4 (16). С. 39-46.

101. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая шк., 1989 – 528с.

102. Польшов Б. Б. Учение о ландшафтах, «Вопросы географии», сб. 33, М., 1953.
103. Польшов Б.Б. Кора выветривания. – Л: Из-во АН СССР, 1934. – 342 с.
104. Пособие по проектированию оснований зданий и сооружений (к СНиП 2.02.01-83). Москва, Стройиздат, 1986.
105. Постановление Правительства РФ от 19 октября 2012 г. N 1069 "О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов"
106. Почвенная карта Иркутской области. - М.: ГУГК, 1988.
107. Почвенно-географическое районирование СССР. - М.: Изд-во АН СССР, 1962.
108. Принципы обращения с радиоактивными отходами, Серия изданий по безопасности, № 111-F, МАГАТЭ, Вена (1996).
109. Приповерхностное захоронение радиоактивных отходов. Требования безопасности. НП-069-06. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. М., 2006
110. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Уран. Аналит. обзор; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2014. – 127 с., 1 л ил. – (Сер. Экология. Вып. 103).
111. Пяллинг А.О. Экспериментальные модели сорбции и десорбции урана в системе раствор – твердые фазы осадочных пород. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.г.-м.н. Новосибирск, 1978.

112. Рабочий проект консервации шламоотстойников (сооружения 3113-4) химического завода ФГУП «АЭХК». ФГУП НГПИИ «ВНИПИЭТ». Заказ 0308.А. Инв. № 92996 пф. Новосибирск, 2004 г.
113. Рачкова Н.Г., Шуктомова А.И., Таскаев А.И. Состояние в почвах естественных радионуклидов урана, радия и тория (обзор). ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2010, № 6, с. 698–705
114. Реми Г. Курс неорганической химии. Т.2. М.: Изд. «Мир». 1966.
115. Рихванов Л.П. Радиоактивность и радиоактивные элементы в гидросфере. // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы V Международной конференции. - 2016. - Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет. - С.549-557.
116. Рихванов Л.П. Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиозащиты: учебное пособие. – Томск:СТТ, 2009. – 430с.
117. Родыгина В.Г. Курс геохимии: Учебник для вузов. – Томск: изд-во НТЛ, 2006. – 288с.
118. Росляков Н.А., Калинин Ю.А. К вопросу о подвижности тяжелых металлов в природных ландшафтах// Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: материалы международной научно практической конференции, 911 февраля 2000. Семипалатинск, 2000. С. 102103
119. Рубинов И.М., Шевцова Н.А. Ураноносность центральной Сибири. ФГУП «Урангеологоразведка», Новосибирск, 2008. 88с.
120. Руководящий документ. Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом РД 52.24.495-2005: утв. Росгидромет. – Москва, 2005. – 10 с.
121. Самсонова Л.М., Александрова Л.Н., Зубков А.А., Зинин А.И. Прогнозы миграции жидких радиоактивных отходов на полигоне подземного захоронения СХК методом математического моделирования. Разведка и охрана недр. 10 (2008), стр. 32-36.

122. Сеньковская Н.Б., Несенюк В.Н. Заключение по инженерно-геологическим изысканиям, выполненным под проектируемые могильники твердых радиоактивных отходов для Ангарского электролизного химического комбината. ГСПИИ Оргстройпроект, 1997г.
123. Словарь минеральных видов: пер. с англ. – М.:Мир, 1990. – 206с.
124. Соболева М.В., Пудовкина И.А. Минералы урана (справочник). М. Научно-техническое издательство по геологии и охране недр, 1957.
125. 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 $X Ca_2UO_5 \cdot 2-3H_2O$ -устойчивая форма связывания урана в зоне гипергенеза (на примере месторождений Центральной Иордании) // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы V Международной конференции. - 2016. - Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет. - С.596-598.
126. Страховенко В.Д., Маликова И.Н., Овдина Е.А., Денисенко А.А. Распределение естественных радионуклидов в донных отложениях озер различных ландшафтных зон Западной Сибири // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы V Международной конференции (г. Томск, 13-16 сентября 2016 г.). - Томск: STT, 2016. - С. 614-619
127. Технический отчет по результатам инженерных изысканий на промплощадке АЭХК для разработки проекта вывода из эксплуатации зданий 802 и 804 и реабилитации территории склада 35. Проектная документация. В двух томах. № 10494. ОАО СПИИ «Оргстройпроект», 2011.
128. Титаева Н.А. Геохимия природных радионуклидов в зоне гипергенеза /Проблемы радиогеохимии и космологии.-М.:Наука, 1992. С.64 - 128.
129. Чернышова Н.А., Блохнина В.И. Образование отходов ГХК в г. Железногорске и их влияние на состояние окружающей среды. Наука и образование в XXI веке, Сборник научных трудов по материалам

Международной научно-практической конференции : в 2 частях. ООО «АР-Консалт». 2018. Стр 217-218.

130. Четвертый национальный доклад российской федерации о выполнении обязательств, вытекающих из объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами. К пятому Совещанию по рассмотрению в рамках Объединенной Конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами. Москва, 2014.

131. Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 646–652.

132. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. Изд. «Недра», Москва, 1998.

133. Шемелина О.В., Богуславский А.Е. Изучение влияния низкоуровневых хранилищ жидких радиоактивных отходов ОАО «АЭХК» на прилегающие ландшафты. Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы IV Международной конференции (Томск. 4-8 июня 2013г.); Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. с. 574-576.

134. Шемелина О.В., Богуславский А.Е., Колмогоров Ю.П. Определение содержания радиоактивных элементов в шламоотстойниках и вмещающих грунтах. Известия РАН. Серия физическая, 2013, том 77, № 2, с. 220–223.

135. 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. Материалы VII Международной научно-практической конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде», Казахстан, Семей, 2012. с.373-380.

136. Экогеохимия Западной Сибири. Тяжелые металлы и радионуклиды / РАН, Сиб.отд-е, ОИГГиМ; науч.ред. чл.-корр РАН Г.В.Поляков. Новосибирск. изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГиМ, 1996. 248с.