

Х И М И Я

УДК 543.4

МОНИТОРИНГ САНИТАРНО-ЗАЩИТНОЙ ЗОНЫ ПУНКТА ХРАНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ НИЖЕГОРОДСКОЙ ОБЛАСТИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СВЯЗЫВАНИЯ НЕКОТОРЫХ РАДИОНУКЛИДОВ МАТЕРИАЛОМ КОНСТРУКЦИЙ И ПОЧВОЙ

© 2014 г.

Е.В. Сулейманов, Н.С. Захарычева, Ю.Н. Лелет, Л.А. Истомин, А.К. Корытцева, А.В. Голубев, О.В. Нипрук, М.Н. Коробкова

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

suev@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2013

Методами химического анализа проведен мониторинг почвы, растительности и воды в районе Пункта хранения радиоактивных отходов Нижегородского отделения филиала «Приволжский территориальный округ» (Нижегородская область, Семеновский район). Методами термодинамического моделирования проведен анализ возможных форм связывания цезия, стронция, тория и урана материалом хранилища и почвой вблизи него.

Ключевые слова: мониторинг, почва, вода, растительность, моделирование.

Ранее [1] нами были представлены результаты комплексного мониторинга почвенного покрова и грунтовых вод вблизи Пункта хранения радиоактивных отходов (ПХРО) Нижегородского отделения филиала «Приволжский территориальный округ». Данная работа является продолжением ранее начатого исследования и посвящена анализу отобранных в летний период образцов поверхностных вод, растительности и почвы из санитарно-защитной зоны (СЗЗ) указанного объекта методами элементного химического анализа. Кроме того, с использованием метода термодинамического моделирования проведен анализ возможных форм связывания цезия, стронция, тория и урана материалом хранилища радиоактивных отходов и почвы вблизи него.

Экспериментальная часть

Образцы почвы, растительности (травы) и воды отбирали в четырех точках санитарно-защитной зоны к югу (точка № 1), западу (точка № 2), востоку (точка № 3) и северу (точка № 4) от ПХРО в июле 2013 г.

Контроль состава образцов почвы осуществляли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF 1800 (*Shimadzu*), используя метод фундаментальных параметров. Содержа-

ние элементов в образце определяли по фактически измеренным интенсивностям, используя теоретически рассчитанные интенсивности флуоресцентного излучения. Для проведения анализа образцы предварительно высушивали для удаления влаги при температуре 130°C. Затем для уменьшения матричного эффекта к навеске образца почвы добавляли навеску порошкообразного полистирола как слабого поглотителя в соотношении 1:4 (по массе) и перетирали в агатовой ступке до гомогенного состояния. Из полученной однородной смеси методом прессования готовили таблетки диаметром 20 мм, которые помещали в кюветы, и измеряли интенсивность рентгеновского излучения. Анализ каждого вида почвы проводили на трех параллельных образцах.

Элементный анализ образцов поверхностных вод осуществляли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра AA6800 (*Shimadzu*), используя методику M-03-505-119-03. Значения pH водных образцов определяли pH-метром *FiveEasy Plus pH (Mettler Toledo)*.

Образцы растительности предварительно озоляли в муфельной печи при температуре 950°C и затем, растворив в азотной кислоте, анализировали с использованием атомно-абсорбционного спектрометра AA6800 (*Shimadzu*).

Таблица 1

Содержание металлов в поверхностных водах СЗЗ ПХРО*

Металл	С, мг/дм ³				
	т. № 1	т. № 2	т. № 3	т. № 4	Среднее
Ca	37.32	47.64	52.74	85.65	55.84
Mg	5.10	6.15	5.82	6.42	5.87
Fe	0.144	2.41	0.086	1.128	0.942
Cu	0.003	0.059	0.001	0.992	0.264
Zn	0.55	0.12	0.05	0.16	0.22
Sr	0.112	0.087	0.083	0.098	0.095
Mn	<ПО**	0.062	<ПО	<ПО	0.016
Cs	<ПО	0.004	0.035	0.004	0.01
Ni	0.004	<ПО	0.005	0.006	0.004
Cr	<ПО	<ПО	<ПО	0.009	0.002
pH	7.80	8.05	7.82	8.10	7.94

* Данные по четырем точкам.

** Менше предела обнаружения.

Таблица 2

Содержание металлов в растительном покрове СЗЗ ПХРО*

Металл	С, мг/кг				
	т. № 1	т. № 2	т. № 3	т. № 4	Среднее
Ca	30467.4	18923.7	35722.6	6376.5	22872.6
Mg	6961.8	9166	6114.9	1618.8	5965.4
Zn	3288.71	986.79	1276.59	1744.24	1824.08
Fe	2320.71	1064.79	655.38	1568.66	1402.38
Mn	1062.57	835.51	1750.96	475.23	1031.07
Sr	628.71	130.92	119.53	33.87	228.26
Cu	167.86	111.52	51.76	247.35	144.62
Cr	70.86	39.67	31.56	132.37	68.62
Ni	60.57	50.89	5.75	1.27	29.62
Cs	<ПО**	<ПО**	<ПО**	<ПО**	<ПО**

* Данные по четырем точкам.

** Менше предела обнаружения.

Результаты и их обсуждение

Результаты химического анализа поверхностных вод. Для установления на качественном уровне состава отобранных проб воды высушивали порцию жидкости, достаточную для выполнения рентгенофлуоресцентного анализа. Установив качественный состав проб, определяли содержание в них металлов методом атомно-абсорбционного анализа. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из представленных данных видно, что состав образцов воды неоднороден. По содержанию основных компонентов они достаточно близки к образцам эоплейстоценового озерно-аллювиального водоносного горизонта [1], но обеднены кальцием и в большей степени обогащены железом (больше ПДК), что связано с особенностями почвенного состава данной территории.

Результаты химического анализа растительного покрова. Согласно результатам проведенного анализа (табл. 2), как и в случае образцов воды наблюдается заметный разброс в со-

ставах растительного покрова на разных участках СЗЗ ПХРО.

Как следует из таблицы, состав растительности коррелирует с составом образцов воды по кальцию и магнию. Однако обращает на себя внимание аномально высокое содержание цинка, которого обнаруживается больше, чем железа. Этот факт потребует дополнительной проверки в следующий летний период и при повторном обнаружении – специального изучения.

Стронций содержится в сравнительно небольшой концентрации; цезий, если и присутствует, то в количествах, меньших предела его обнаружения атомно-абсорбционным методом. Это достаточно хорошо коррелирует с наблюдениями, выполненными радиометрическими методами в отношении их радиоактивных изотопов [1].

Результаты химического анализа почвы. Результаты проведенного анализа образцов почвы из различных точек приведены в табл. 3.

Полученные результаты подтверждают геологические данные о районе ПХРО [2], согласно которым почва Семеновского района Ни-

Таблица 3

Содержание определяемых методом рентгенофлуоресцентного анализа компонентов почвы СЗЗ ПХРО *

Компонент почвы	X, масс. %				
	т. № 1	т. № 2	т. № 3	т. № 4	Среднее
SiO ₂	73.68	74.64	77.57	65.96	72.96
Al ₂ O ₃	8.92	8.73	9.12	11.13	9.48
Fe ₂ O ₃	5.74	5.13	4.72	8.58	6.04
K ₂ O	5.00	4.93	3.92	4.30	4.54
CaO	2.67	2.30	1.73	6.04	3.18
TiO ₂	1.10	1.28	1.24	1.16	1.2
P ₂ O ₅	0.95	1.14	0.37	0.95	0.85
MgO	0.74	0.72	0.54	1.03	0.76
SO ₃	0.34	0.39	0.17	0.40	0.32
MnO	0.15	0.44	0.33	0.14	0.26
ZrO ₂	0.14	0.15	0.12	0.14	0.14
Cl	0.26	<0.01	<0.01	<0.01	0.06
Cr ₂ O ₃	0.05	0.07	0.08	0.08	0.07
Na ₂ O	0.11	<0.01	<0.01	<0.01	0.03
CuO	0.05	<0.01	0.04	0.03	0.03
SrO	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ZnO	0.04	0.03	<0.01	0.03	0.02
Rb ₂ O	0.02	0.02	0.02	<0.01	0.02
NiO	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

* Компоненты с содержанием <0.01 масс. % не определялись.

Таблица 4

Состав термодинамически равновесных твердых фаз при контакте почвы и бетона с грунтовыми и поверхностными водами в случае попадания в них Cs, Sr, Th, U в районе ПХРО

Тип воды	Контактная среда	Образующиеся соединения
Грунтовая	Бетон	CaCO ₃ , Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ , SiO ₂ , Ca(HSiUO₆)₂·5H₂O [начинает образовываться при C(U) = 10 ⁻⁶ М] (pH 7.91)
	Почва, бетон	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeS ₂ , CaCO ₃ , CaMg(CO ₃) ₂ , Na ₂ Fe ₅ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH) ₂ , CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O (pH 9.51)
	Почва	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeS ₂ , Na ₂ Fe ₅ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH) ₂ , K _{0.38} Al _{2.38} Si _{3.62} O ₁₀ (OH) ₂ ·H ₂ O, KAlSi ₃ O ₈ , Mg _{4.5} Al ₃ Si _{2.5} O ₁₀ (OH) ₈ , CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O (pH 8.91)
Поверхностная	Бетон	CaCO ₃ , Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ , SiO ₂ , Ca(HSiUO₆)₂·5H₂O [начинает образовываться при C(U) = 10 ⁻⁶ М] (pH 7.89)
	Почва, бетон	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , ZnS, SrCO ₃ , CaCO ₃ , CaMg(CO ₃) ₂ , FeS ₂ , Fe ₃ O ₄ , CuFeS ₂ , CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O (pH 9.5)
	Почва	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , ZnS, FeS ₂ , Fe ₃ O ₄ , CuFeS ₂ , K _{0.38} Al _{2.38} Si _{3.62} O ₁₀ (OH) ₂ ·H ₂ O, KAlSi ₃ O ₈ , Mg _{4.5} Al ₃ Si _{2.5} O ₁₀ (OH) ₈ , CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O, SrCO₃ , (pH 8.91)

жегородской области имеет глинистый характер и обогащена железом. Как видно из таблицы, в ней достаточно высоко содержание калия, что согласуется с приведенными нами в работе [1] сведениями о том, что суммарная β-актив-

ность почв в районе Нижегородского ПХРО определяется, в основном, изотопом радиоактивного калия.

Термодинамическое моделирование. С учетом ранее выполненного исследования [1] и

представленных в этой работе экспериментальных данных нами было выполнено термодинамическое моделирование процессов взаимодействия грунтовых и поверхностных вод с материалом бетонных конструкций, составляющих основу инженерного барьера хранилищ ПХРО, и почвой в случае попадания в воду радионуклидов Cs, Sr, Th, U, концентрация которых задавалась на уровне 10^{-5} М. Моделирование выполняли с помощью программного комплекса «Гиббс» [3, 4]. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Наиболее примечательным результатом данного моделирования, на наш взгляд, является обнаружение возможности связывания урана в виде минерала уранофана при контакте грунтовых вод с бетонной конструкцией в отсутствие почвы. Это позволяет полагать, что в случае аварийной ситуации с проникновением воды в хранилище уран на участках бетона внутри, то есть не выйдет за пределы инженерного барьера.

Кроме урана, возможность связывания проявляет также стронций, который может образовывать карбонат в присутствии поверхностных вод, почвы и бетона. Цезий даже в существенных концентрациях связанных форм не образует. В отношении тория какие-либо прогнозы давать преждевременно, т.к. слишком ограничены термодинамические данные для его соединений, но, во всяком случае, образования силиката и оксида тория в рассматриваемых условиях при моделировании обнаружено нами не было.

Вторым весьма существенным с практической точки зрения результатом является то, что в присутствии атмосферного углекислого газа с парциальным давлением 10^{-3} атм. и контакте с почвой наличие поверхностных и грунтовых вод должно приводить к химической трансформации бетона, то есть в данных условиях он является термодинамически неустойчивым материалом.

Сохранение одного из компонентов бетона, а именно $2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, наблюдалось нами только в случае его контакта с грунтовой водой в отсутствие почвы и углекислого газа, что не представляет существенного практического ин-

тереса. В присутствии углекислого газа разложение бетона обусловлено в значительной мере частичным или полным взаимодействием известкового компонента CaO и переходом, например, в $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Следует отметить, что процесс химической деградации бетона усугубляется физическими причинами, наиболее существенной из которых, по мнению автора работы [5], является растрескивание стыковых швов плит перекрытий и стен хранилищ вследствие годовых циклов промерзания и оттаивания. Рассмотрение способов нейтрализации возможных физических причин выходит за рамки данной статьи. В отношении способов повышения химической устойчивости бетона представляются наиболее эффективными способы гидроизоляции. Однако в случае старых хранилищ это вряд ли возможно. Поэтому применительно к ним наибольший эффект могли бы дать, на наш взгляд, дополнительные инженерные барьеры в виде химических компонентов, повышающих значение pH среды, а также заведомо обладающих сорбционными свойствами по отношению к радионуклидам конкретного хранилища.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.В37.21.0812.

Список литературы

1. Сулейманов Е.В., Истомин Л.И., Корытцева А.К., Голубев А.В. и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 2 (1). С. 66–68.
2. Отчет о геологическом доизучении масштаба 1:200000 на территории листов 0-38-XXVII (Семенов), выполненном Средне-Волжской ГРЭ в 1992–2000 гг.
3. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во МГУ, 1992. 256 с.
4. Шваров Ю.В. // Геохимия. 1999. Т. 37. № 6. С. 646–652.
5. Прозоров Л.Б. Оценка состояния хранилищ РАО приповерхностного типа // Безопасность окружающей среды. 2011. № 2. <http://www.atomic-energy.ru/articles/2013/05/17/41640>.

MONITORING OF THE NIZHNI NOVGOROD REGION SANITARY PROTECTION ZONE OF RADIOACTIVE WASTE STORAGE AND SIMULATION OF THE BINDING OF SOME RADIONUCLIDES TO SOIL AND CONSTRUCTION MATERIALS

E.V. Suleimanov, N.S. Zakharycheva, Yu.N. Lelet, L.A. Istomin, A.K. Korytseva, A.V. Golubev, O.V. Nipruk, M.N. Korobkova

Soil, flora and water monitoring has been carried out by chemical analysis methods at the Radioactive waste storage site of the Nizhni Novgorod department of the branch “Volga Territorial District” (Nizhni Novgorod region, Semenov district). Possible forms of cesium, strontium, thorium and uranium binding to storage construction materials and nearby soil have been analyzed by thermodynamic simulation techniques.

Keywords: monitoring, soil, water, flora, simulation.

References

1. Sulejmanov E.V., Istomin L.I., Korytceva A.K., Golubev A.V. i dr. // Vestnik Nizhego-rodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo. 2013. № 2 (1). S. 66–68.
2. Otchet o geologicheskom doizuchenii masshtaba 1:200000 na territorii listov 0-38-XXVII (Semenov), vypolnennom Sredne-Volzhskoj GRJe v 1992–2000 gg.
3. Borisov M.V., Shvarov Ju.V. Termodinamika geohimicheskikh processov. M.: Izd-vo MGU, 1992. 256 s.
4. Shvarov Ju.V. // Geohimija. 1999. T. 37. № 6. S. 646–652.
5. Prozorov L.B. Ocenka sostojanija hranilishh RAO pripoverhnostnogo tipa // Bezopasnost' okru-zhajushhej sredy. 2011. № 2. <http://www.atomic-energy.ru/articles/2013/05/17/41640>.