

РАДИОНУКЛИДНЫЙ СОСТАВ ТВЕРДЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ КОНВЕРСИОННОГО ПРОИЗВОДСТВА

В. С. Семенищев¹, А. В. Фомин¹, Е. Н. Куляшова¹, С. Ю. Скрипченко¹, С. М. Титова¹,
К. А. Наливайко¹, А. И. Полянский²

¹ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»,
Екатеринбург, Свердловская область

²АО «Чепецкий механический завод», Глазов, Республика Удмуртия

Статья поступила в редакцию 10 апреля 2023 г.

В работе представлены результаты изучения радионуклидного состава твердых радиоактивных отходов (РАО) приповерхностного хранилища конверсионного производства. Удельная альфа-активность отходов находится в диапазоне от 1,2 до 1250 кБк/кг, а удельная бета-активность – в интервале от 1,1 до 560 кБк/кг. Выделены три категории РАО: с преобладанием ²²⁶Ra в сочетании с короткоживущими дочерними продуктами его распада (удельная активность до 100 кБк/кг); отходы с преобладающим содержанием ²³⁸U в равновесии с ²³⁴Th, ²³⁴Pa (удельная активность до 30 кБк/кг); отходы с преобладанием ²¹⁰Pb в равновесии с ²¹⁰Po и ²¹⁰Pb (удельная активность 70 кБк/кг). Отмечено, что повышенная альфа-активность отходов обусловлена наличием ²³⁰Th. При низких активностях ²²⁶Ra для выявления участков с возможной высокой активностью ²¹⁰Pb и ²³⁰Th можно ориентироваться на значения альфа-активности. Подавляющее большинство отходов содержит уран, по своему изотопному составу близкий к природному.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, радионуклидный анализ, торий-230, радий-226, уран.

Введение

АО «ЧМЗ» (г. Глазов, Удмуртская Республика) является в настоящее время одним из крупнейших в мире и единственным в России производителем изделий из циркония и его сплавов, а также гафния, кальция и низкотемпературных сверхпроводящих материалов. Кроме того, оно занимает ведущие позиции в производстве ниобия, титана и сплавов на его основе. Однако текущие экологические проблемы завода связаны с урановым производством, которое было организовано на предприятии в 1946 г. в рамках Атомного проекта СССР и остановлено в 2016 г. в связи с решением о концентрации всего сульфидного цикла на площадке АО «СХК» (г. Северск, Томская обл.).

Производство урана перенесли, а ядерное наследие осталось, и оно представляет собой классическую для предприятий атомной отрасли, созданных в 1940–1950-х гг., триаду [2]:

1) более не используемые, но не выведенные из эксплуатации здания, участки и технологические установки, которые использовались в производстве топлива для промышленных реакторов и иных материалов в оборонных целях;

2) остающиеся до настоящего времени на территориях промплощадок участки радиационного загрязнения;

3) накопленные в приповерхностных хранилищах значительные по объемам и удельной активности РАО.

На этапе организации уранового производства решение многих экологических проблем отодвигалось на второй план во имя главной цели — создания отечественной атомной бомбы [2]. Поэтому сейчас требуется проведение огромной работы по снижению антропогенной нагрузки предприятия на окружающую среду, и важнейшей задачей для АО «ЧМЗ» является кондиционирование РАО, размещенных в приповерхностных хранилищах предприятия [1], [2].

Для хранения твердых радиоактивных отходов на территории АО «ЧМЗ» в 1951 г. было построено хвостохранилище № 1, а в 1965 г. — хвостохранилище № 2. Последнее на сегодняшний день является действующим и используется для хранения отходов других производств предприятия, поэтому в настоящее время основное внимание сосредоточено вокруг хвостохранилища № 1, которое было выведено из эксплуатации в 1980 г. В течение тридцати лет в нем размещались отходы трех производств. Это растворы и шламы уранового производства, гидратные и сухие отходы кальциевого и циркониевого производств. Это делалось, в частности, с целью предотвращения пылеобразования урансодержащих отходов и снижения их удельной активности. В результате за годы эксплуатации в хранилище было накоплено порядка 2 млн т РАО. Специалистами экологического профиля региона, а также учеными, занимающимися проблематикой ядерного наследия, отмечается, что проблема их кондиционирования требует незамедлительного решения [1], [2]. Такая спешка и важность связаны с тем, что промплощадка АО «ЧМЗ» располагается на левом берегу реки Чепца в непосредственной близости к ее руслу. Она является водной артерией для большого числа населенных пунктов, в том числе сел и деревень. Таким образом, хвостохранилище является источником повышенной опасности для экосистемы реки, а также домашних хозяйств и здоровья жителей республики. В настоящее время используются целые комплексы инженерных сооружений для предупреждения попадания вредных веществ в окружающую среду, хранилище окружено системой укреплений, дренажей, наблюдательных скважин. Однако анализ мирового опыта показал, что зачастую таких мер оказывается недостаточно. Нередко на подобных объектах наблюдается распространение урана и продуктов его распада за пределы хранилищ в результате инфильтрации в грунтовые воды, пылепереноса, а также различных чрезвычайных ситуаций [4]—[15]. Последствия таких «утечек» трудновосполнимы,

так как очистка и регенерация почв и водоемов от радионуклидов требует привлечения значительных финансовых и трудовых ресурсов. Очевидно, что урон здоровью и благополучию граждан не восполним вовсе. По этой причине кондиционирование РАО, размещенных в приповерхностных хранилищах предприятий урановой промышленности, является на сегодня важной экологической задачей, а возможность попутного извлечения урана для дальнейшего использования в ядерно-топливном цикле позволяет говорить об актуальности данного вопроса и для атомной энергетики.

Хвостохранилище № 1 АО «ЧМЗ» состоит из трех карт, отделенных друг от друга разделительными дамбами и защищенных внешней дамбой обвалования. Его общая площадь с учетом насыпных дамб составляет 50 га. По окончании срока эксплуатации объекта была проведена его консервация, включавшая обезвреживание накопленных отходов с последующей засыпкой территории двумя слоями грунта общей толщиной 0,65 м [1]. В начале 2000-х годов с целью усиления изоляции РАО от окружающей среды толщина слоя была увеличена за счет дополнительной отсыпки грунтом, добытым с помощью земснаряда в акватории реки Чепца.

Ранее было установлено, что толщина защитного экранирующего слоя грунта хвостохранилища № 1 составляет 3—4 м. Более чем на 60 % по массе он состоит из кварца. В фазовый состав также входят алуноген, анортит, альбит, жисмондин, мусковит, кальцит, гипс. Ниже него расположены твердые РАО, состав которых характеризуется высокой степенью неоднородности как по локациям, так и по глубине их залегания.

На территории карты 1 находятся отходы уранового производства, преобладающими фазами которых являются гипс (64—87 % мас.) и кальцит (около 8 % мас.). Содержание урана в отходах карты 1 составляет 0,01—0,05 % мас.

Карта 2 делится на две зоны. В первой на глубине 4—5 м находится слой отходов циркониевого производства, основными фазами которых являются кальцит (около 60 % мас.) и флюорит (более 31 % мас.). Содержание урана в нем составляет 0,5—0,65 % мас. Ниже данного слоя расположены отходы уранового производства, их преобладающими фазами являются гипс (более 80 %), кальцит (5—9 % мас.) и кварц (6—8 % мас.). Содержание в них урана составляет около 0,1 % мас. На глубине 3—4 м второй зоны карты 2 находится слой отходов кальциевого производства АО «ЧМЗ», состоящий более чем на 90 % мас. из кальцита. Содержание урана в нем

составляет около 0,51% мас. Ниже расположены отходы уранового производства. Они преимущественно состоят из гипса (до 84% мас.), также в них присутствует кальцит (5–11% мас.) и кварц (более 5% мас.). Содержание урана в отходах составляет 0,02–0,04% мас.

Карта 3 использовалась для хранения кека после выщелачивания урана из руд. При этом с целью предотвращения пылеобразования и снижения радиационного фона в нее направляли отходы кальциевого производства. Размещенные в этой карте отходы более чем на 63% мас. состоят из кальцита, содержание урана в них составляет 0,3–0,5% мас. [16].

Таким образом, уран присутствует во всем объеме твердых радиоактивных отходов, размещенных в хвостохранилище № 1. Кроме того, он был обнаружен и в ряде слоев проб защитного слоя грунта [16]. Поэтому для установления возможных способов кондиционирования твердых РАО, размещенных в хвостохранилище № 1 АО «ЧМЗ», важнейшей задачей является определение их радиационных характеристик, что и являлось целью данной работы.

Экспериментальная часть

Отбор проб грунта защитного экранирующего слоя и твердых РАО проводили со всех трех карт хвостохранилища № 1 АО «ЧМЗ». Глубина залегания твердых радиоактивных отходов достигает 7 м, поэтому для отбора проб использовали экскаватор, с помощью которого сначала снимали слой почвенно-растительного грунта, затем в месте вновь открытой поверхности отбирали ковшем экскаватора грунт с шагом в 1 метр и формировали из него отдельный отвал. Сформированный отвал разравнивали слоем толщиной не менее 40 см. Из него с помощью лопаты из лунок разной глубины, размещенных в шахматном порядке, отбирали 10 точечных проб приблизительно одинакового объема из разных равноудаленных точек. Все пробы, отобранные с одного отвала ссыпали в контейнер, масса объединенной пробы составляла порядка 30 кг. Процедуру повторяли для каждого следующего слоя вплоть до глубины 7 м. Далее каждая объединенная проба, соответствующая определенному слою залегания твердых радиоактивных отходов, усреднялась и сокращалась методом кольца и конуса до массы 1,5–2,0 кг. Для проведения исследований представительные пробы данных образцов были высушены и диспергированы в керамической ступке.

Измерение удельной активности твердых проб осуществляли на гамма-бета-спектрометре

Атомтех МКС АТ-1315 (Атомтех, Беларусь) со сцинтилляционным NaI (Тl) детектором размером 63 × 63 мм. Пробы помещали в стандартный сосуд Маринелли объемом 1 дм³, фиксировали массу (в большинстве случаев масса находилась в диапазоне от 850 до 1200 г) и измеряли в течение 300–2000 с в зависимости от активности пробы.

Измерения альфа-бета-активности проб проводили на низкофоновом альфа-бета-радиометре УМФ-2000. Измерения альфа-активности проводили на альфа-спектрометре Мультирад-АС (НПП «Доза», Россия) с кремниевым поверхностно-барьерным полупроводниковым детектором.

Результаты и обсуждение

По результатам гамма-спектрометрии было установлено, что радионуклидный состав образцов грунта защитного экранирующего слоя и твердых РАО представлен радиоактивными продуктами распада ряда ²³⁸U. При этом можно выделить три категории образцов. К первой относятся пробы с преобладающим содержанием ²²⁶Ra в сочетании с короткоживущими дочерними продуктами его распада. Это подавляющее большинство образцов грунта защитного экранирующего слоя и твердых радиоактивных отходов хранилища. Удельная активность ²²⁶Ra и его дочерних продуктов в них составляет до 70 кБк/кг. Ко второй категории относятся пробы с преобладающим содержанием ²³⁸U в равновесии с дочерними ²³⁴Th, ²³⁴Pa. Это образцы отходов циркониевого производства, находящиеся на глубине 4–5 м зоны 1 карты 2, а также проба защитного слоя грунта, отобранная в одной из точек карты 1. Их удельная активность составляет до 30 кБк/кг. К третьей категории относятся пробы с преобладающим содержанием ²¹⁰Pb, вероятно, в равновесии с ²¹⁰Bi и ²¹⁰Po. Это отходы кальциевого производства, находящиеся на глубине 3–4 м зоны 2 карты 2. Их удельная активность составляет порядка 70 кБк/кг. На рис. 1 приведены гамма-спектры, характерные для выделенных категорий образцов грунта и твердых радиоактивных отходов.

На рис. 2 представлена диаграмма распределения количества исследованных проб по содержанию ²²⁶Ra, диапазоны удельных активностей были выбраны в соответствии с п. 5.3.4 НРБ-99/2009.

В табл. 1–3 приведены результаты анализа удельной альфа-бета-активности проб грунта защитного экранирующего слоя и образцов твердых радиоактивных отходов хранилища.

Захоронение РАО

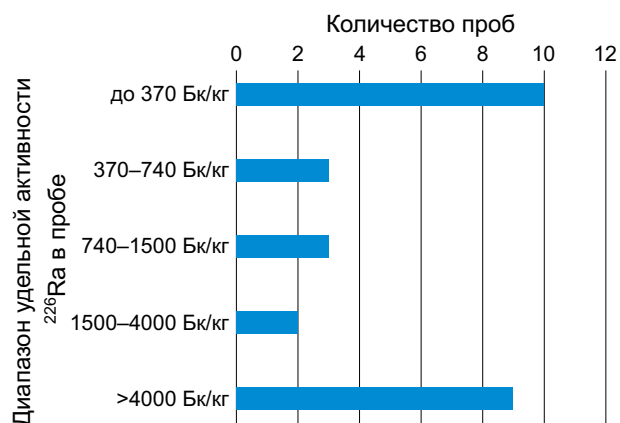
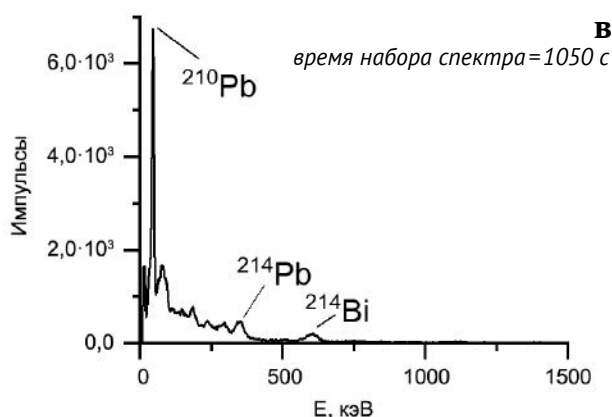
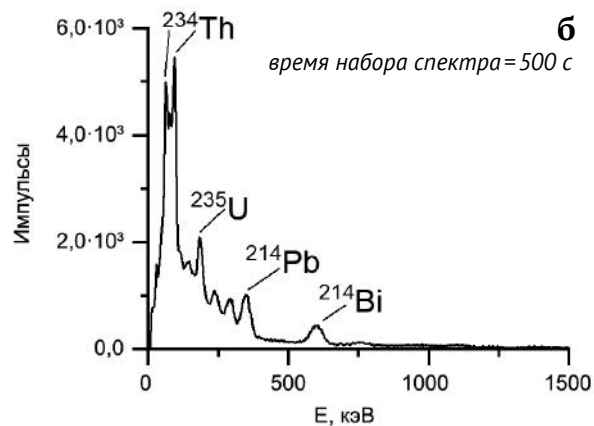
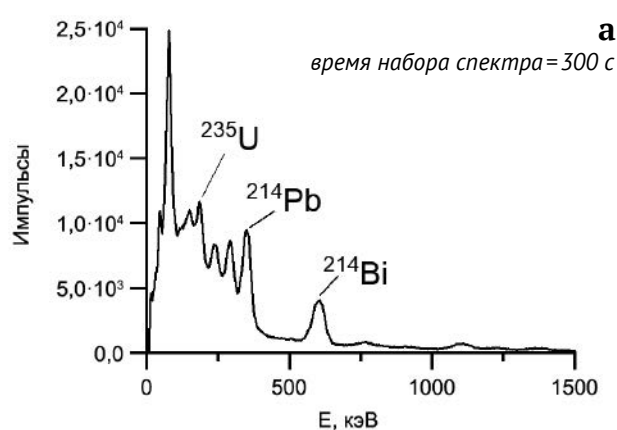


Рис. 1. Гамма спектры образцов твердых РАО с преобладающим содержанием ²²⁶Ra (а), ²³⁸U (б), ²¹⁰Pb (в)

Рис. 2. Диаграмма распределения количества проб по удельной активности ²²⁶Ra

Таблица 1. Результаты анализа альфа-бета-активности проб грунта рекультивационного слоя хранилища

Проба	Удельная активность радия-226, Бк/кг	Удельная α-активность, Бк/кг	Удельная β-активность, Бк/кг	Отношение удельной α-активности к удельной активности радия-226	Отношение удельной β-активности к удельной активности радия-226	Номер карты (зона)
3-1	794	2,87E+04	1,85E+04	36,1	23,3	1
3-2	12900	2,97E+05	8,55E+04	23,0	6,6	
3-3	714	1,59E+04	5,69E+03	22,3	8,0	2 (1)
3-4	342	2,13E+04	8,28E+03	62,4	24,2	
3-5	1420	4,40E+04	4,68E+04	31,0	33,0	
3-6	95,7	3,49E+03	1,30E+03	36,5	13,6	
3-7	53,8	1,95E+03	1,20E+03	36,3	22,2	
3-8	74,4	1,64E+03	1,37E+03	22,1	18,4	
3-9	64	1,96E+03	1,69E+03	30,7	26,4	2 (2)
3-10	442	6,19E+03	3,43E+03	14,0	7,8	
3-11	1360	9,58E+03	3,87E+03	7,0	2,8	3
3-12	45,1	1,09E+03	1,02E+03	24,2	22,6	
3-13	56,1	1,87E+04	6,17E+03	332,6	109,9	
3-14	76,4	1,91E+03	1,28E+03	25,1	16,7	

Таблица 2. Результаты анализа альфа-бета-активности проб отходов уранового производства, размещенных в хранилище

Проба	Удельная активность радия-226, Бк/кг	Удельная α -активность, Бк/кг	Удельная β -активность, Бк/кг	Отношение удельной α -активности к удельной активности радия-226	Отношение удельной β -активности к удельной активности радия-226	Номер карты (зона)
U-1	69500	1,23E+06	5,55E+05	17,7	8,0	1
U-2	22300	2,60E+05	1,54E+05	11,6	6,9	
U-3	41000	7,40E+05	3,03E+05	18,0	7,4	
U-4	57100	5,59E+05	2,29E+05	9,8	4,0	2 (1)
U-5	26300	1,00E+06	4,80E+05	38,1	18,2	
U-6	55800	1,22E+06	5,60E+05	21,8	10,0	2 (2)
U-7	45200	1,07E+06	5,00E+05	23,7	11,1	
U-8	37100	1,14E+06	3,26E+05	30,7	8,8	

Таблица 3. Результаты анализа альфа-бета-активности проб отходов циркониевого и кальциевого производства, размещенных в хранилище

Проба	Удельная активность радия-226, Бк/кг	Удельная α -активность, Бк/кг	Удельная β -активность, Бк/кг	Отношение удельной α -активности к удельной активности радия-226	Отношение удельной β -активности к удельной активности радия-226	Номер карты (зона)
Zr-1	3320	1,02E+05	1,27E+05	30,9	38,2	2 (1)
Zr-2	2310	9,25E+04	1,14E+05	40,0	49,5	
Ca-1	470	4,24E+04	4,18E+04	90,1	89,0	2 (2)
Ca-2	103	1,24E+03	1,09E+03	12,0	10,6	3
Ca-3	53,6	1,27E+03	1,15E+03	23,7	21,4	

Анализ данных табл. 1–3 показывает, что удельные альфа-активности образцов грунта рекультивационного слоя и твердых РАО находятся в интервале от 1,2 до 1200 кБк/кг, а удельные бета-активности — от 1,1 до 560 кБк/кг. При этом, вопреки ожиданиям, в большинстве проб альфа-активность существенно превышает их бета-активность (до 3,5 раз), что указывает на наличие в пробах альфа-излучающих радионуклидов, которые не определяются методом гамма-спектрометрии.

Для уточнения радионуклидного состава отходов были проведены дополнительные альфа-спектрометрические измерения. Для этого навеску образца отходов уранового производства с максимальной активностью ^{226}Ra (табл. 2, U-1) массой 1,5 г выщелачивали 20 см³ 3 М азотной кислоты для максимального перевода радионуклидов в растворенное состояние. После этого пробу фильтровали, а затем раствор нейтрализовывали аммиаком до pH 6–7. Далее вновь проводили фильтрацию раствора, после чего фильтрат переливали во флакон объемом 100 см³. Под его крышку помещали диск тонкослойного сорбента MnO₂ — ПЭ, представляющий собой диоксид марганца, нанесенный

на полиэтилен. Он был разработан, в первую очередь, для анализа изотопов радия в водных пробах, но поскольку диоксид марганца является неселективным сорбционно-активным материалом, он способен извлекать из раствора и другие ионы, особенно ионы тяжелых металлов. Крышку с образцом сорбента закручивали с таким расчетом, чтобы края диска строго ложились на горловину флакона и обеспечивали герметичность системы. Затем флакон с раствором и сорбентом переворачивали вверх дном, закрепляли магнитами на шейкере с регулируемой скоростью вращения, отмечали время начала сорбции и включали перемешивание. После завершения заданного времени контакта фаз, шейкер останавливали, флакон с раствором и сорбентом переворачивали вниз дном, давали раствору стечь, извлекали образец сорбента, промывали его струей дистиллированной воды, сушили на воздухе в течение нескольких минут и измеряли на альфа-спектрометре Мультирад-АС. На рис. 3 представлены альфа-спектры сорбента после контакта с выщелоченным раствором пробы отходов уранового производства в течение 28 часов и 11 суток.

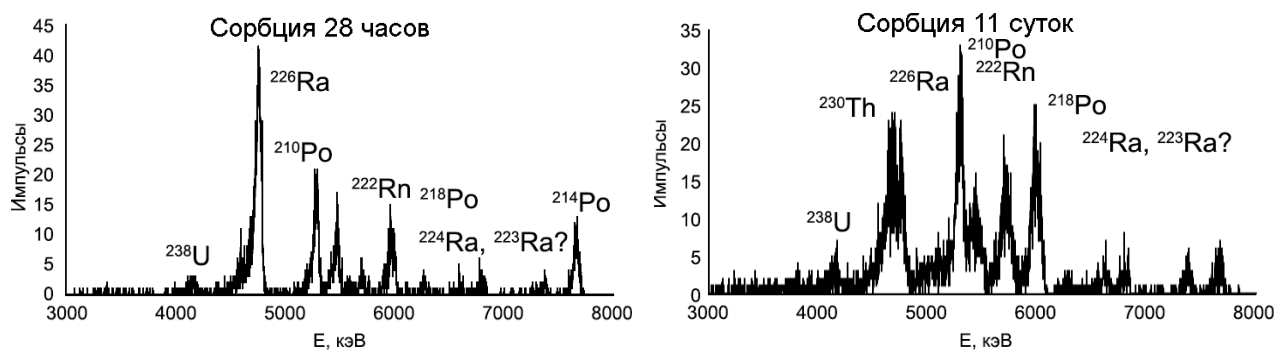


Рис. 3. Альфа-спектры сорбента MnO_2 – ПЭ после контакта с выщелоченным раствором пробы РАО в течение 28 ч и 11 суток

Отфильтрованную пробу отходов после выщелачивания повторно заливали 20 см^3 3 М азотной кислоты. Поскольку все карбонаты растворились еще при первом выщелачивании, кислотность растворов на данной стадии была значительно выше. После обработки в течение суток пробу готовили так же, как было описано выше, и проводили сорбцию на сорбенте MnO_2 – ПЭ. Альфа-спектр приведен на рис. 4.

По данным гамма-спектрометрии в образце РАО содержится только ^{226}Ra с дочерними короткоживущими радионуклидами. Результаты альфа-спектрометрии высокого разрешения показали наличие в отходах не только ^{226}Ra , но также ^{210}Po , ^{238}U и ^{230}Th . При этом результаты сорбции из повторно выщелоченной пробы показывают, что высокая альфа-активность образцов РАО, наиболее вероятно, обусловлена именно наличием ^{230}Th . Присутствие ^{210}Po можно объяснить значительным возрастом отходов. За время их нахождения в хранилище произошло частичное накопление относительно долгоживущего ^{210}Pb и его дочерних ^{210}Po и ^{210}Bi . Наличие ^{238}U и ^{230}Th логически вытекает из того, что все эти радионуклиды принадлежат к одному природному ряду распада ^{238}U , однако их поведение является независимым от поведения ^{226}Ra . При этом ^{210}Po и ^{230}Th невозможно определить методом гамма-спектрометрии.

Поскольку находящийся в твердых РАО уран потенциально может представлять коммерческую ценность, был определен его изотопный состав. В качестве основы анализа была взята методика, ранее разработанная для определения изотопного состава урана в продуктивных растворах скважинного подземного выщелачивания [17]. Данный способ эффективен в условиях низких концентраций урана в растворе ($0,01$ – $0,1 \text{ г/дм}^3$) на фоне высоких концентраций железа ($0,5$ – $1,5 \text{ г/дм}^3$) и алюминия ($1,3$ – $3,2 \text{ г/дм}^3$). Способ включал в себя ряд этапов, первым из которых является селективное выделение урана из пробы путем сорбции на анионите. Далее следовала нитратно-сульфатная

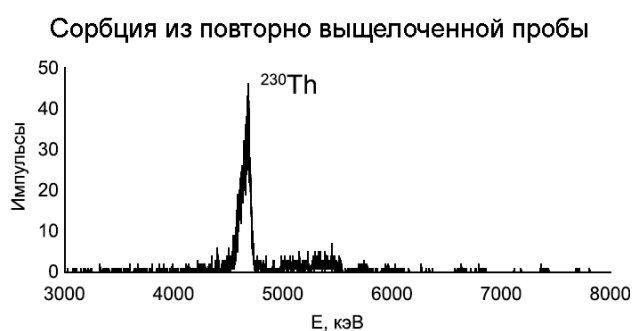


Рис. 4. Альфа-спектр сорбента MnO_2 – ПЭ после контакта с повторно выщелоченным раствором пробы РАО

десорбция урана из фазы насыщенного ионита. Затем осуществляли приготовление счетного образца методом электролитического осаждения урана на подложку из коррозионно-стойкой стали из 0,6 М раствора сульфата аммония с добавлением полученного десорбата. На заключительной стадии после калибровки альфа-спектрометра по энергии регистрируемых альфа-частиц проводили измерение спектра альфа-излучения счетного образца. На основании полученных данных осуществляли расчет площадей пиков альфа-излучения ^{234}U , ^{235}U и ^{238}U в предварительно заданных энергетических интервалах и расчет массовой доли ^{234}U .

Для первого тестового исследования было взято 6 образцов. Три из них – пробы с преобладающим содержанием урана на фоне остальных природных радионуклидов. Это два образца отходов циркониевого производства (табл. 3) и одна проба защитного экранирующего слоя грунта (табл. 1, проба 3-1). Еще две пробы относились к категории отходов уранового производства и характеризовались максимальной удельной активностью ^{226}Ra (табл. 2, U-1 и U-5). Также для исследований был взят образец отходов кальциевого производства с преобладающим содержанием ^{210}Pb , вероятно, в равновесии с ^{210}Bi и ^{210}Po (табл. 3, Ca-1). Определение изотопного состава урана в образцах осуществляли в соответствии со следующей схемой:

1. Навеску пробы массой 2 г выщелачивали 10 см³ 3 М раствора серной кислоты в течение одной недели. При этом во всех образцах наблюдалось обильное выделение газа, что связано с наличием калцита в составе отходов.

2. Пульпу разбавляли в 2 раза и фильтровали через бумажный фильтр.

3. Фильтрат доводили аммиаком до pH 1,5–2.

4. В нейтрализованный раствор (объем 20–25 см³) добавляли 50 мг анионита АМП для сорбции урана и оставляли на неделю.

5. Через неделю раствор сливали. Смолу промывали дистиллированной водой, а затем как

минимум на сутки заливали 0,5 см³ раствора, содержащего 80 г/дм³ нитрата аммония и 15 г/дм³ серной кислоты, для десорбции урана.

6. Раствор после десорбции добавляли к 25 см³ 0,6 М раствора сульфата аммония. Из полученного состава проводили электролитическое осаждение урана на подложку из коррозионно-стойкой стали в течение 45 минут при силе тока 1,5 А.

7. Готовый счетный образец сушили на воздухе и измеряли на альфа-спектрометре «Мультирад-АС» (НТЦ «Амплитуда», Москва, Россия).

На рис. 5 приведены полученные альфа-спектры проб. При анализе изотопного состава урана были

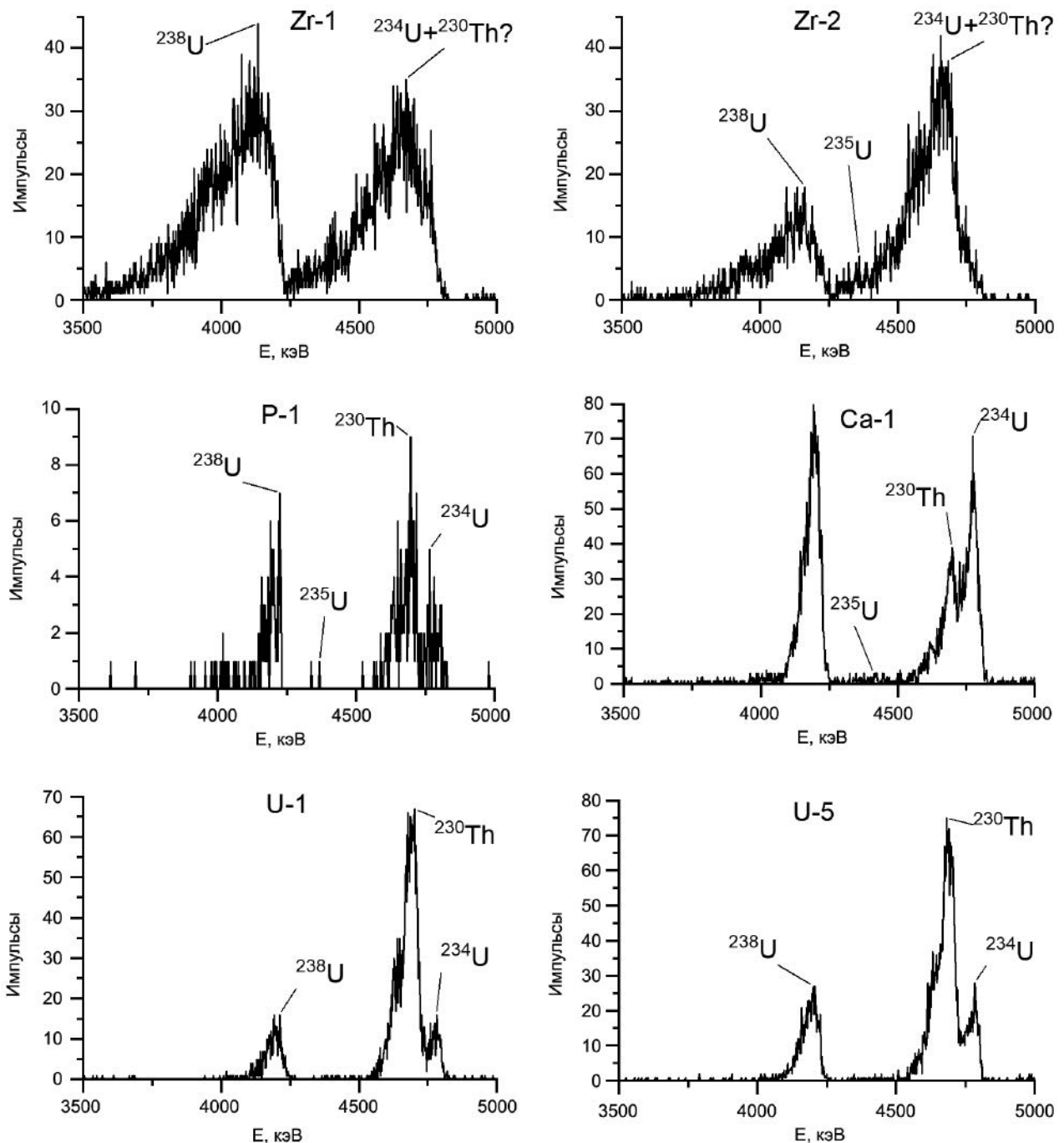


Рис. 5. Альфа-спектры урана в пробах отходов. Время измерения – от 2 до 67,5 часов

Таблица 4. Результаты анализа изотопного состава урана в ряде образцов

Проба	A(²³⁸ U), Бк	A(²³⁵ U), Бк	A(²³⁴ U), Бк	A(²³⁵ U)/A(²³⁸ U)	A(²³⁴ U)/A(²³⁸ U)
З-1	0,052 ± 0,014	0,0012 ± 0,002	0,047 ± 0,014	0,0231	0,898
У-1	0,054 ± 0,009	0,0033 ± 0,0024	0,091 ± 0,017	0,060	1,680
У-5	0,064 ± 0,009	0,0014 ± 0,0011	0,079 ± 0,013	0,0217	1,231
Са-1	0,045 ± 0,006	0,00087 ± 0,0004	0,043 ± 0,006	0,0195	0,959

обнаружены две проблемы. Во-первых, практически все пробы (в пробах Zr-1 и Zr-2 — под вопросом) помимо урана содержали значительные примеси ²³⁰Th, долгоживущего альфа-излучающего изотопа из ряда распада ²³⁸U. Энергия альфа-излучения ²³⁰Th (4,69 МэВ) очень близка к энергии альфа-излучения ²³⁴U (4,77 МэВ), из-за чего эти пики сливаются, и точно определить соотношение активностей ²³⁸U и ²³⁴U затруднительно. Во-вторых, образцы отходов циркониевого производства содержали слишком большое количество урана, железа и алюминия, из-за чего энергетическое разрешение полученных альфа-спектров оказалось слишком низким, чтобы можно было сделать окончательные выводы.

В табл. 4 приведены результаты программной обработки альфа-спектров проб с удовлетворительным энергетическим разрешением. Образцы отходов циркониевого производства обработать не удалось. Результаты измерений содержания ²³⁵U получены с очень большой погрешностью из-за низкого содержания этого радионуклида, а ²³⁴U могут быть завышены из-за мешающего влияния ²³⁰Th. Тем не менее в первом приближении можно сделать следующие выводы:

1. Исследованные образцы отходов уранового и кальциевого производства, а также проба Zr-1 содержат уран, по изотопному составу близких к природному.

2. В пробе грунта поверхностного слоя, наиболее вероятно, присутствует обедненный уран: скорость счета ²³⁵U составляет не более 2% от скорости счета ²³⁸U (в природном уране — примерно 7%), что соответствует содержанию ²³⁵U на уровне 0,2% мас. Количество ²³⁴U в этом образце также ниже нормы. Присутствие урана в защитном экранирующем слое грунта указывает на его миграционную активность в процессе хранения твердых РАО. Наличие обедненного урана требует проведения дополнительных исследований, направленных на обнаружение зон размещения содержащих его отходов.

3. Образец отходов циркониевого производства Zr-2, возможно, содержит обогащенный уран, однако низкое качество полученного

альфа-спектра не позволяет определить, есть ли в пробе примесь ²³⁰Th, поэтому результат нельзя считать достоверным.

4. Все пробы содержат ²³⁰Th, который является чистым альфа-излучателем и не детектируется методом гамма-спектрометрии. Этот момент следует учитывать в случае переработки отходов, так как потребуются контроль содержания данного радионуклида.

Дальнейшие эксперименты будут направлены на усовершенствование методик анализа изотопов урана и ²³⁰Th в образцах твердых радиоактивных отходов и на более детальное картирование приповерхностного хранилища.

Выводы

В работе был исследован радионуклидный состав грунта защитного экранирующего слоя и твердых РАО хвостохранилища № 1 АО «ЧМЗ». Альфа-активность образцов находится в диапазоне от 1,2 до 1250 кБк/кг, а бета-активность изменяется от 1,1 до 560 кБк/кг. По результатам гамма-спектрометрии подавляющее большинство исследованных образцов преимущественно содержит ²²⁶Ra в сочетании с короткоживущими дочерними продуктами его распада (удельная активность до 100 кБк/кг). В отходах циркониевого производства, а также в пробе защитного слоя грунта, отобранной в одной из точек карты 1, преобладает содержание ²³⁸U в равновесии с дочерними ²³⁴Th, ²³⁴Pa (удельная активность до 30 кБк/кг). На глубине 3–4 м зоны 2 карты 2 находятся отходы кальциевого производства с преобладающим содержанием ²¹⁰Pb, вероятно, в равновесии с ²¹⁰Bi и ²¹⁰Po (удельная активность 70 кБк/кг).

Результаты альфа-спектрометрических исследований показали, что высокая альфа-активность отходов, наиболее вероятно, обусловлена наличием ²³⁰Th. Присутствие ²¹⁰Po объясняется их значительным возрастом, за время его хранения произошло частичное накопление относительно долгоживущего ²¹⁰Pb и его дочерних ²¹⁰Po и ²¹⁰Bi. При этом ²¹⁰Po и ²³⁰Th невозможно определить методом гамма-спектрометрии.

Таким образом, для категоризации отходов проведения только гамма-спектрометрических измерений будет недостаточно. Вероятно, измерение альфа-активности будет достаточно надежным показателем в случае относительно низкого содержания ^{226}Ra , так как этот метод поможет выявить зоны с потенциально высокой активностью ^{210}Po и ^{230}Th .

В твердых РАО хвостохранилища № 1 АО «ЧМЗ» присутствует представляющий коммерческий интерес природный уран. В одной из проб грунта защитного слоя обнаружен обедненный уран, что требует проведения дополнительных исследований, направленных на обнаружение зон размещения содержащих его отходов. При этом для дальнейшей переработки твердых РАО с целью извлечения урана потребуются картирование хранилища по его изотопному составу и удельной активности отходов.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00846, <https://rscf.ru/project/22-29-00846/>.

Литература

1. Особые радиоактивные отходы / Под общ. ред. И. И. Линге. — М. : ООО «САМ полиграфист», 2015. 240 с.
2. Проблемы ядерного наследия и пути их решения / Под общ. ред. Е. В. Евстратова, А. М. Агапова, Н. П. Лаверова, Л. А. Большова, И. И. Линге. Т. 1. — М. : ОАО «Энергопроманистика», 2012. 356 с.
3. Štok M., Smodiš B. Partitioning of natural radionuclides in sediments around a former uranium mine and mill // *J. Radioanal Nucl. Chem.* 2013. Vol. 297. Pp. 201–207. DOI: 10.1007/s10967-012-2364-z.
4. Srivastava R. R., Pathak P., Perween M. Environmental and Health Impact Due to Uranium Mining. In: Gupta DK, Walther C (eds) *Uranium in Plants and the Environment*. Springer International Publishing, Cham, 2020. Pp. 69–89. DOI: 10.1007/978-3-030-14961-1_3.
5. Lottermoser B. G., Ashley P. M. Tailings dam seepage at the rehabilitated Mary Kathleen uranium mine, Australia // *Journal of Geochemical Exploration*. 2005. Vol. 85. Pp. 119–137. DOI: 10.1016/j.gexplo.2005.01.001.
6. Liu B., Peng T., Sun H., Yue H. Release behavior of uranium in uranium mill tailings under environmental conditions // *J. Environ. Radioact.* 2017. Vol. 171. Pp. 160–168. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2017.02.016.
7. Yin M., Sun J., Chen Y., Wang J., Shang J., Belshaw N., Shen C., Liu J., Li H., Linghu W., Xiao T., Dong X., Song G., Xiao E., Chen D. Mechanism of uranium release from uranium mill tailings under long-term exposure to simulated acid rain: Geochemical evidence and environmental implication // *Environ Pollut.* 2019. Vol. 244. Pp. 174–181. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.10.018.
8. Boekhout F., Gérard M., Kanzari A., Michel A., Déjeant A., Galois L., Calas G., Descostes M. Uranium migration and retention during weathering of a granitic waste rock pile // *Appl. Geochemistry*. 2015. Vol. 58. Pp. 123–135. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.02.012.
9. Sharma R. K., Putirka K. D., Stone J. J. Stream sediment geochemistry of the upper Cheyenne River watershed within the abandoned uranium mining region of the southern Black Hills, South Dakota, USA // *Environmental Earth Sciences*. 2016. Vol. 75. P. 823. DOI: 10.1007/s12665-016-5522-8.
10. Fuhrmann M., Benson C. H., Likos W. J., Stefani N., Michaud A., Waugh W. J., Williams M. M. Radon fluxes at four uranium mill tailings disposal sites after about 20 years of service // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2021. Vol. 237. P. 106719. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2021.106719.
11. Yin M., Sun J., He H., Liu J., Zhong Q., Zeng Q., Huang X., Wang J., Wu Y., Chen D. Uranium re-adsorption on uranium mill tailings and environmental implications // *J. Hazard Mater.* 2021. Vol. 416. P. 126153. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126153.
12. Cuvier A., Pourcelot L., Probst A., Prunier J., Le Roux G. Trace elements and Pb isotopes in soils and sediments impacted by uranium mining // *Sci. Total Environ.* 2016. Vol. 566–567. Pp. 238–249. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.213.
13. Neves O., Matias M. J. Assessment of groundwater quality and contamination problems ascribed to an abandoned uranium mine (Cunha Baixa region, Central Portugal) // *Environmental Geology*. 2008. Vol. 53. Pp. 1799–1810. DOI: 10.1007/s00254-007-0785-8.
14. Hancock G. R. A method for assessing the long-term integrity of tailings dams // *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 779. P. 146083. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146083.
15. Rana N. M., Ghahramani N., Evans S. G., McDougall S., Small A., Take W. A. Catastrophic mass flows resulting from tailings impoundment failures // *Engineering Geology*. 2021. Vol. 292. P. 106262. DOI: 10.1016/j.enggeo.2021.106262.
16. Наливайко К. А., Скрипченко С. Ю., Тумова С. М., Семенищев В. С. Радиоактивные отходы приповерхностных хранилищ конверсионного уранового производства // *Радиохимия—2022. Сборник тезисов докладов X Российской*

конференции с международным участием, 26–30 сентября 2022 г. — Санкт-Петербург, 2022. С. 428.

17. Альфа-спектрометрический способ определения изотопного состава урана в серноокислых технологических растворах: пат. RU 2744922 С1 Российская Федерация/Михалев С. В., Недобух Т. А.,

Семеничев В. С. Патентообладатель Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» (RU). — № 2019143383 ; заявл. 24.12.2019 ; опубл. 17.03.2021. Бюл. № 8.

Информация об авторах

Семеничев Владимир Сергеевич, доцент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Физико-технологический институт (620002, Свердловская обл., Екатеринбург, ул. Мира, д. 19), e-mail: v.s.semenishchev@urfu.ru.

Фомин Андрей Вячеславович, студент бакалавриата, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Физико-технологический институт (620002, Свердловская обл., Екатеринбург, ул. Мира, д. 19), e-mail: Andreska7734@gmail.com.

Куляшова Елена Николаевна, студент магистратуры, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Физико-технологический институт (620002, Свердловская обл., Екатеринбург, ул. Мира, д. 19), e-mail: elenakulyashova99@mail.ru.

Титова Светлана Михайловна, доцент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Физико-технологический институт (620002, Свердловская обл., Екатеринбург, ул. Мира, д. 19), e-mail: avotitms@mail.ru.

Скрипченко Сергей Юрьевич, доцент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Физико-технологический институт (620002, Свердловская обл., Екатеринбург, ул. Мира, д. 19), e-mail: uran233@mail.ru.

Наливайко Ксения Андреевна, аспирант, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Физико-технологический институт (620002, Свердловская обл., Екатеринбург, ул. Мира, д. 19), e-mail: k.a.nalivaiko@urfu.ru.

Полянский Андрей Иванович, ведущий инженер-исследователь, АО «Чепецкий механический завод» (427622, Республика Удмуртия, Глазов, ул. Белова, д. 7), e-mail: pol1956@mail.ru.

Библиографическое описание статьи

Семеничев В. С., Фомин А. В., Куляшова Е. Н., Скрипченко С. Ю., Титова С. М., Наливайко К. А., Полянский А. И. Радионуклидный состав твердых радиоактивных отходов конверсионного производства // Радиоактивные отходы. 2023. № 3 (24). С. 65–76. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-3-65-76.

RADIONUCLIDE COMPOSITION OF SOLID RADIOACTIVE WASTE FROM CONVERSION PRODUCTION

Semenishchev V. S.¹, Fomin A. V.¹, Kulyashova E. N.¹, Skripchenko S. Yu.¹, Titova S. M.¹, Nalivaiko K. A.¹, Polyansky A. I.²

¹Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Russia

²SC “Chepetsky Mechanical Plant”, Glazov, Republic of Udmurtia, Russia

Article received on April 10, 2023

The paper overviews the study on the radionuclide composition of solid radioactive waste (RW) held in a near-surface storage facility at a conversion production site. The total α - and β -activity of the waste ranges from 1.2 to 1,250 kBq/kg and from 1.1 to 560 kBq/kg respectively. Three radioactive waste categories have been identified: those with the

predominance of ^{226}Ra in combination with short-lived daughter decay products (specific activity of up to 100 kBq/kg); waste with a predominant content of ^{238}U in equilibrium with ^{234}Th , ^{234}Pa (specific activity of up to 30 kBq/kg); waste with a predominance of ^{210}Pb in equilibrium with ^{210}Bi and ^{210}Po (specific activity of 70 kBq/kg). The increased total alpha activity level is explained by ^{230}Th found in the waste. At low ^{226}Ra activities, one can focus on the total alpha activity levels to identify areas with possible high ^{210}Po and ^{230}Th activities. Most of the waste inventory contains uranium with its isotopic composition being similar to the natural one.

Keywords: radioactive waste, radionuclide analysis, thorium-230, radium-226, uranium.

Acknowledgements

The study was supported by the Russian Science Foundation under Grant No. 22-29-00846, <https://rscf.ru/project/22-29-00846/>.

References

1. Osobyе radioaktivnye otkhody [Special Radioactive Waste]. Under general ed. of I. I. Linge. Moscow, SAM polygraphist Publ., 2015. 240 p.
2. Problemy yadernogo naslediya i puti ikh resheniya [Nuclear Legacy Challenges and Ways to Address Them]. Under general ed. of A. M. Agapov, L. A. Bolshov, E. V. Evstratov, N. P. Laverov, I. I. Linge. Vol. 1. Moscow, Energopromanalitika Publ., 2012. 356 p.
3. Štok M., Smodiš B. Partitioning of natural radionuclides in sediments around a former uranium mine and mill. *J. Radioanal Nucl. Chem.*, 2013, vol. 297, pp. 201–207. DOI: 10.1007/s10967-012-2364-z.
4. Srivastava R. R., Pathak P., Perween M. Environmental and Health Impact Due to Uranium Mining. In: Gupta DK, Walther C (eds) Uranium in Plants and the Environment. Springer International Publishing, Cham, 2020. Pp. 69–89. DOI: 10.1007/978-3-030-14961-1_3.
5. Lottermoser B. G., Ashley P. M. Tailings dam seepage at the rehabilitated Mary Kathleen uranium mine, Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 2005, vol. 85, pp. 119–137. DOI: 10.1016/j.gexplo.2005.01.001.
6. Liu B., Peng T., Sun H., Yue H. Release behavior of uranium in uranium mill tailings under environmental conditions. *J. Environ. Radioact.*, 2017, vol. 171, pp. 160–168. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2017.02.016.
7. Yin M., Sun J., Chen Y., Wang J., Shang J., Belshaw N., Shen C., Liu J., Li H., Linghu W., Xiao T., Dong X., Song G., Xiao E., Chen D. Mechanism of uranium release from uranium mill tailings under long-term exposure to simulated acid rain: Geochemical evidence and environmental implication. *Environ Pollut.*, 2019, vol. 244, pp. 174–181. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.10.018.
8. Boekhout F., Gérard M., Kanzari A., Michel A., Déjeant A., Galois L., Calas G., Descostes M. Uranium migration and retention during weathering of a granitic waste rock pile. *Appl. Geochemistry*, 2015, vol. 58, pp. 123–135. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.02.012.
9. Sharma R. K., Putirka K. D., Stone J. J. Stream sediment geochemistry of the upper Cheyenne River watershed within the abandoned uranium mining region of the southern Black Hills, South Dakota, USA. *Environmental Earth Sciences*, 2016, vol. 75, p. 823. DOI: 10.1007/s12665-016-5522-8.
10. Fuhrmann M., Benson C. H., Likos W. J., Stefani N., Michaud A., Waugh W. J., Williams M. M. Radon fluxes at four uranium mill tailings disposal sites after about 20 years of service. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2021, vol. 237, p. 106719. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2021.106719.
11. Yin M., Sun J., He H., Liu J., Zhong Q., Zeng Q., Huang X., Wang J., Wu Y., Chen D. Uranium re-adsorption on uranium mill tailings and environmental implications. *J. Hazard Mater.*, 2021, vol. 416, p. 126153. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126153.
12. Cuvier A., Pourcelot L., Probst A., Prunier J., Le Roux G. Trace elements and Pb isotopes in soils and sediments impacted by uranium mining. *Sci. Total Environ.*, 2016, vol. 566–567, pp. 238–249. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.213.
13. Neves O., Matias M. J. Assessment of groundwater quality and contamination problems ascribed to an abandoned uranium mine (Cunha Baixa region, Central Portugal). *Environmental Geology*, 2008, vol. 53, pp. 1799–1810. DOI: 10.1007/s00254-007-0785-8.
14. Hancock G. R. A method for assessing the long-term integrity of tailings dams. *Sci. Total Environ.*, 2021, vol. 779, p. 146083. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146083.
15. Rana N. M., Ghahramani N., Evans S. G., McDougall S., Small A., Take W. A. Catastrophic mass flows resulting from tailings impoundment failures. *Engineering Geology*, 2021, vol. 292, p. 106262. DOI: 10.1016/j.enggeo.2021.106262.
16. Nalivaiko K. A., Skripchenko S. Yu., Titova S. M., Semenishchev V. S. *Radioaktivnyye otkhody pripoverkhnostnykh khranilishch konversionnogo uranovogo proizvodstva* [Radioactive waste in the near-surface storage facilities of conversion uranium production]. Radiochemistry 2022, Proceedings of the X Russian Conference with International Participation, September 26–30, 2022. Saint-Petersburg, 2022. P. 428.
17. *Al'fa-spektrometricheskii sposob opredeleniya izotopnogo sostava urana v sernokislykh tekhnologicheskikh*

rastvorakh [Alpha-spectrometric method applied to measure the isotopic composition of uranium in sulfuric acid process solutions]. Pat RU 2744922 C1 Russian Federation. Mikhalev S. V., Nedobuh T. A., Semenishchev V. S. Patentee Federal State Autonomous

Educational Institution of Higher Education “Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin”; no. 2019143383 ; application date 24.12.2019 ; publication date 17.03.2021. Bul. No. 8.

Information about the authors

Semenishchev Vladimir Sergeevich, Associate Professor, Ural Federal State University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Institute of Physics and Technology (19, Mira st., Yekaterinburg, Sverdlovsk region, 620002, Russia), e-mail: v.s.semenishchev@urfu.ru.

Fomin Andrey Vyacheslavovich, Undergraduate student, Ural Federal State University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Institute of Physics and Technology (19, Mira st., Yekaterinburg, Sverdlovsk region, 620002, Russia), e-mail: Andreska7734@gmail.com.

Kulyashova Elena Nikolaevna, Master's degree student, Ural Federal State University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Institute of Physics and Technology (19, Mira st., Yekaterinburg, Sverdlovsk region, 620002, Russia), e-mail: elenakulyashova99@mail.ru.

Titova Svetlana Mikhailovna, Associate Professor, Ural Federal State University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Institute of Physics and Technology (19, Mira st., Yekaterinburg, Sverdlovsk region, 620002, Russia), e-mail: avotitms@mail.ru.

Skripchenko Sergey Yurievich, Associate Professor, Ural Federal State University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Institute of Physics and Technology (19, Mira st., Yekaterinburg, Sverdlovsk region, 620002, Russia), e-mail: uran233@mail.ru.

Nalivaiko Ksenia Andreevna, postgraduate student, Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Institute of Physics and Technology (19, Mira st., Yekaterinburg, Sverdlovsk region, 620002, Russia), e-mail: k.a.nalivaiko@urfu.ru.

Polyansky Andrey Ivanovich, research engineer leading, SC “Chepetsky Mechanical Plant” (7, Belova st., Glazov, Republic of Udmurtia, 427622, Russia), e-mail: pol1956@mail.ru.

Bibliographic description

Semenishchev V. S., Fomin A. V., Kulyashova E. N., Skripchenko S. Yu., Titova S. M., Nalivaiko K. A., Polyansky A. I. Radionuclide Composition of Solid Radioactive Waste from Conversion Production. *Radioactive Waste*, 2023, no. 3 (24), pp. 65–76. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-3-65-76. (In Russian).