УДК 504.06:622.33

Оценка радиоактивности породных отвалов угольных шахт ПАО «Лисичанскуголь»

Проанализирован механизм накопления урана в пиритоносных пластах глубинных осадочных пород. Исследовано поведение урана в отвалах угольных шахт. Изучена радиоактивность отвалов типичного угольного объединения Донбасса. Выявлено, что в слабометаморфизированной породе типичных для Донбасса отвалов присутствуют изотопы калия ⁴⁰К и радия ²²⁶Ra. Обнаруженный в отвале ²²⁶Ra – потомок глубинного урана. Удельная гамма-активность отвальной породы превышает фоновое значение, но не превышает гранично допустимое значение для стройматериалов, которое составляет 370 Бк/кг.

Ключевые слова: породный отвал, радиоактивность, уран, бета- и гамма-излучение, гамма-линии природных радионуклидов.

Контактная информация: zubov-home@mail.ru

Породных отвалов угольных шахт Донбасса на окружающую среду – их радиоактивность. По данным работы [1], экспозиционная доза гамма-излучения отвальной породы колеблется от 17 до 33 мкР/ч, плотность потока бета-частиц – от 334 до 501 (с·м²)⁻¹, удельная активность А·10⁸ – от 7 до 10 Ки/кг.

Исследованиями [2] установлено, что альфа-активность пород и почв, прилегающих к терриконам, находится на одном уровне с фоном, а удельная гамма-активность превышает фоновое значение. Превышение над гамма-фоном, по мнению авторов статьи, обусловлено содержанием в исследуемых образцах тория-232, других тяжелых элементов и продуктов их распада. Однако авторы указывают, что удельная гамма-активность не превышает гранично допустимого значения для стройматериалов, которое составляет 370 Бк/кг.

По результатам измерения удельной гамма-активности [3] отвальную породу также относят к первому классу радиационной опасности, что делает возможным ее использование в строительстве без ограничений. Однако сохраняется определенная опасность радоновыделений, так как существует прямая корреляция между удельной активностью радия и объемной концентрацией радона в воздухе помещений, повышение которой – причина увеличения легочной дозы облучения человека.

Цель исследований – оценка радиоактивности отвалов шахт одного из типичных угольных объединений Донбасса, для достижения которой были решены следующие задачи: проанализирован механизм накопления урана в пиритоносных пластах глубинных осадочных пород; исследованы поведение урана и ядерные превращения в породе отвалов шахт; изучена радиоактивность отвалов шахт типичного угленосного района.



Л. Г. ЗУБОВА, доктор техн. наук



А. Р. ЗУБОВ, доктор с.-х. наук

Материалы и результаты исследований. Известно, что угли и вмещающие их породы содержат уран [4]. Наиболее богаты им породы, содержащие сульфидную серу в виде пирита. Именно к таким относятся угли и сланцы Донбасса (табл. 1). На долю органической серы приходится 0,3– 1,2 %, сульфатной – 0,1–0,2 %. Резкие колебания в концентрации общей серы происходят за счет сульфидной, т. е. за счет пирита [5].

Установлено, что накопление урана, находящегося в настоящее время в отвальной породе, происходило в восстановительных условиях глубинных осадочных пород (геохимические концентрации типа В₃). Уран осаждался из инфильтрующихся вод под воздействием пирита [4]. Взаимодействуя с компонентами

Угленосный район	Содержание общей серы в углях S _{об} , %, по маркам							
Донбасса	Д	Г	Ж	К	OC	Т	ПА	A
Лисичанский	3,8	-	-	-	-	-	-	-
Алмазно-Марьевский	-	4,0	3,3	2,9	3,0	3,0	-	-
Луганский	-	3,7	2,8	1,6	2,1	-	-	-
Краснодонский	-	3,4	3,0	2,5	2,4	2,4	2,4	3,4
Боково-Хрустальский	-	-	-	-	-	-	-	2,0
Должанско-Ровенецкий	-	-	-	-	-	-	-	1,8

инфильтрующихся вод, пирит сначала восстанавливал растворенный свободный кислород, а затем, растворяясь (хотя и в малой степени), служил источником ионов HS⁻ и S²⁻. В ходе этих процессов значительно снижался окислительно-восстановительный потенциал растворов: от +600...+250 мВ до -100...-200 мВ.

Окисление сульфидов сопровождалось гидролизом и повышением кислотности растворов, которая оказывала воздействие на окислительно-восстановительные равновесия согласно уравнениям [4]

 $\begin{aligned} & \operatorname{FeS}_2 + 11\mathrm{H}_2\mathrm{O} = \operatorname{Fe}(\mathrm{OH})_3 + 2\mathrm{SO}_4^{2-} + 19\mathrm{H}^+ + 15\mathrm{e}^-, \\ & \operatorname{Eh} = +0,412 + 0,008 \, \lg[\mathrm{SO}_4^{2-}] - 0,076\mathrm{pH}. \end{aligned}$

На рис. 1 изображена кривая зависимости pH–Eh для пирита, рассчитанная по этим уравнениям [4], а также нанесено семейство кривых равновесия между ураном в растворе и твердой фазой U(OH)₄ при условии отсутствия



Рис. 1. Семейство кривых равновесия UO₂OH⁺ - U(OH)₄ в координатах pH-Eh для различных концентраций урана: 1 - кривая потенциалов пирита; 2 - кривая потенциалов $H_2S(H_2S/\Sigma S_4^{2-} = 10^{-2}).$

Таблица 1 комплексообразования для различных концентраций урана в соответствии с формулами

$$UO_2OH^+ + H^+ + H_2O + 2e^- =$$

= U(OH)₄,
Eh = 0,334 + 0,03 lg[UO₂OH⁺] -
- 0,03pH.

Пересечение кривых семейства с кривой пирита характеризует условия восстановления

урана этим минералом. При концентрации урана 10⁻³ г/л и выше уран восстанавливался на всем интервале рН выше 5. При концентрации урана 10⁻⁵ г/л восстановление его пиритом происходило только при рН выше 6,25, при 10⁻⁷ г/л – выше 7,5 [4]. Из рис. 1 следует, что отрезки кривых, расположенные ниже кривой пирита, характеризуют присутствие шестивалентного урана в равновесии с пиритом; отрезки выше линии пирита - область неустойчивости шестивалентного урана, причем в процессе восстановления концентрация его в растворе будет снижаться до пересечения с линией пирита.

Таким образом, воды, концентрация урана в которых была повышенной, при попадании в пиритоносный пласт осадочных пород осаждали часть мигрирующего урана. При этом концентрация урана в растворе снижалась до значения, определяемого кислотностью раствора, т. е. при рН = 7...7,5 она падала до $10^{-6} - 10^{-7}$ г/л [4]. Это свидетельствует о важной роли сульфидной серы в процессе накопления урана в карбоне.

Авторы в течение 10 лет и более проводили исследования радиоактивности типичных отвалов Лисичанского угленосного района, расположенного в северо-западной части Донецкого бассейна. Угленосные отложения в пределах указанной площади простираются с северо-запада на юго-восток в виде полосы длиной 37 км и шириной 8 км. Вдоль северо-восточной границы района протекает река Северский Донец, принимая в пределах описываемой площади притоки: слева - реки Красную и Боровую, справа – Беленькую.

Радиационные измерения отвалов Лисичанского угленосного района проводились с помощью радиометра бета-гамма-излучения

РКС-20-03 «Припять». В качестве детекторов бета-и гамма-излучения в радиометре используются встроенные счетчики типа СБМ-20. Диапазон измерений мощности экспозиционной дозы гамма-излучения - от 0,01 до 20 мР/ч и мощности эквивалентной дозы гамма-излучения – от 0,1 до 200 мкЗв/ч. Диапазон измерений плотности потока бета-излучения – (10 - 20)·10² част./(мин·см²). Диапазон измерений удельной активности – от 1.10⁻⁷ до 2.10⁻⁵ Ки/кг. При измерении радиоактивного загрязнения бета-частицами выполняют сначала замер с закрытой крышкой-фильтром на расстоянии 1-2 см от контролируемой поверхности, а затем - замер со снятой крышкой на том же расстоянии. Разность между показаниями радиометра со снятой и закрытой крышкой-фильтром определяет значение радиоактивного загрязнения поверхности. Газораз-

рядные счетчики, используемые в радиометре, фиксируют гамма- и бета-излучение. При измерении со снятой крышкой-фильтром фиксируются оба вида излучения.

В табл. 2 приведены данные по γ -излучению и плотности потока β -частиц отвалов угольных шахт Лисичанского угленосного района, полученные авторами в 2005 г. [6]. Согласно данным замеров радиоактивности на поверхности отвалов ГХК «Лисичанскуголь» (см. табл. 2) интенсивность гамма-излучения на отвалах колеблется во времени от 5 до 40 мкР/ч. Наиболее характерный интервал значений – 11–25 мкР/ч. Поток бета-частиц на разных отвалах варьирует от 0 до 7 в зависимости от экспозиции склона. В среднем по отвалам он изменялся от 0,35 до 5,5.

В 2010 г. исследования радиоактивности выполнялись на трех породных отвалах ПАО

06	Интервал	Место замера – склон							
Объект	значений	северный	южный	западный	восточный				
	Гамма-излучение, мкР/ч								
Отвал № 2 шахты	6-10 11-15 16-20 21-25 26-30	5 22 7 1	10 19 15 3	11 16 5 2	3 8 1				
«Кременная-	Поток бета-частии, n·10 ² част./(мин·см ²)								
западная»	1-5 6-10 11-15 16-20 21-25	1 20 9 7	10 14 20 19 4	32 16 36	6 18 11				
		Гал	лма-излучение, <i>м</i> к	Р/ч					
Отвал № 1 шахты	$\begin{array}{c} 6-10\\ 11-15\\ 16-20\\ 21-25\\ 26-30\\ 31-35 \end{array}$	4 31 32 13	14 28 55 26 6	33 40 41 16 12 6	9 10 14				
« reprioriopita»	Поток бета-частиц, п·10 ² част./(мин·см ²)								
	$\begin{array}{c} 6-10\\ 11-15\\ 16-20\\ 21-25\end{array}$	14 23 13 1	19 41 21 8	20 27 9 1	9 19 16 1				
	Гамма-излучение, мкР/ч								
Плоский отвал	$ \begin{array}{r} 6-10 \\ 11-15 \\ 16-20 \\ 21-25 \\ 26-30 \\ 31-35 \\ \end{array} $	15 51 43 18 4	4* 29* 5*	3 17 25 5 1	10 43 34 22 2				
им. М. Л. Рухимовича	Поток бета-частиц, п·10 ² част./(мин·см ²)								
	6-10 11-15 16-20 21-25 26-30	14 8 22 18 6	9* 15* 10*	15 26 17 8	4 25 32 21 11				

* Данные замеров радиоактивности на плоской вершине.

Таблииа 2



Рис. 2. Средние значения показателей радиоактивности на отвалах шахт: 1 – им. П. Л. Войкова; 2 – им. Я. Ф. Мельникова; 3 – им. М. Л. Рухимовича.



Рис. 3. Зависимость между значениями показаний фильтра с закрытой крышкой (поток γ-частиц) и с открытой крышкой (β+γ) на отвалах шахт: *а* – им. П. Л. Войкова; *б* – им. Я. Ф. Мельникова; *в* – им. М. Л. Рухимовича.

«Лисичанскуголь»: переформированном из конического в плоский и озелененном в 1989– 1991 гг. отвале бывшей шахты им. М. Л. Рухимовича; естественно заросшем, переформированном из конического в плоский отвал бывшей шахты им. П. Л. Войкова и естественно заросшем коническом отвале шахты им. Я. Ф. Мельникова [7]. Средние значения показателей радиоактивности (β + γ и γ) представлены на рис. 2, согласно которому самыми высокими средними показателями радиоактивности (γ = 19,92; β + γ = 23,93 мР/ч) характеризуется отвал шахты им. П. Л. Войкова, а самыминизкими (γ =13,94; β + γ =19,01мР/ч)– отвал шахты им. Я. Ф. Мельникова.

Согласно рис. З зависимость между значениями показаний радиоактивности, полученными при замере с закрытой (поток γ-частиц) и с открытой (β + γ) крышкой-фильтром, характеризуется как слабая (отвалы шахт им. П. Л. Войкова, Я. Ф. Мельникова) или практически отсутствует (другие отвалы).

В 2012 г. авторы изучали радиоактивность отвала шахты «Матросская» этого же объединения (рис. 4) [8, 9], выполнив 160 замеров гамма-излучения (табл. 3) в 19 точках отвала с помощью радиометра «Припять».

При изучении состава природных радионуклидов с помощью спектрометрической установки «РИТМ-С» на этом же отвале выявлены две гамма-линии радионуклидов: ⁴⁰К и ²²⁶Ra (рис. 5, 6).

Значения показателей радиоактивности приведены в виде Протокола обработки спектра гамма-излучения проб породы отвала шахты «Матросская» (табл. 4).

Объяснить наличие в отвальной породе изотопа калия можно следующим образом. Как отмечалось, существует три изотопа калия: стабильные калий-39 (93,08 %) и калий-41 (6,91 %) и радиоактивный калий-40 (0,01 %), причем соотношения изотопов сохраняются везде, где присутствует калий. Типичное содержание радиоактивного калия-40, например в почвах планеты, составляет от 20 до 1000 Бк в каждом килограмме почвы [10]. Отсюда следует, почему в отвальной породе присутствует изотоп калия ⁴⁰К. Однако его содержание (1139,3 Бк) выше, чем максимальное содержание в почве.

Наличие в отвальной породе радионуклидов ²²⁶Ra объясняется тем, что в ней присутствует уран и семейство урана, а как известно, радий – потомок урана.

По утверждению известных физиков-классиков, на интенсивность радиоактивного излучения не влияют ни состояние химических соединений урана, ни температура, ни другие показатели. Вместе с тем в последнее время доказано, что процесс перехода $U^{4+} \rightarrow U^{6+}$ в присутствии кислорода сопровождается радиоактивным распадом. Особенно четко это видно на примере терриконов: радиоактивность свежеотсыпанных в отвалы пород значительно ниже, чем пород, подвергшихся процессу окисления.

Рассмотрим, что происходит с ураном, накопленным глубинсульфидсодержащими ными осадочными породами на земной поверхности - в отвалах, и может ли это как-то влиять на их радиоактивность. В горных породах в каждом радиоактивном семействе наблюдается состояние радиоактивного равновесия, при котором количество радиоактивности каждого члена семейства одинаково. Можно предположить, что в отвалах радиоактивное равновесие нарушается вследствие разной миграционной подвижности элементов, образующих радиоактивные семейства.

При выветривании сульфидсодержащих пород, которое сопровождается повышением температуры, серная кислота, образующаяся при окислении пирита, переводит первичные урановые минералы в подвижную форму, т. е. в раствор. При этом они переходят в раствор в виде сульфатов четырех- и шестивалентного урана. В присутствии сульфата окисного



Рис. 4. Картографическое изображение отвалов шахты «Матросская» (выкопировка из ситуационного плана).

габлица з

Nº	Koophuliati Ltouku	Высота	Значение гамма-излучения			
точки замера	замера	над уровнем моря, м	макси- мальное	мини- мальное	среднее	
1	N 48°50,960', E 38°25,780'	155	21	15	17	
2	N 48°50,955', E 38°25,916'	142	22	20	21	
3	N 48°50,367', E 38°25,764'	156	17	16	16	
4	N 48°50,870', E 38°25,786'	139	21	19	20	
5	N 48°50,377', E 38°25,317'	164	20	19	19	
6	N 48°50,900', E 38°25,800'	173	19	17	18	
7	N 48°50,942', E 38°25,912'	161	23	17	20	
8	N 48°50,807', E 38°25,936'	175	22	17	20	
9	N 48°50,863', E 38°25,910'	185	16	6	10	
10	N 48°50,891', E 38°25,848'	190	19	17	18	
11	N 48°50,921', E 38°25,831'	193	23	19	20	
12	N 48°50,900', E 38°25,887'	192	20	16	18	
13	N 48°50,865', E 38°25,887'	187	22	20	21	
14	N 48°50,900', E 38°25,887'	190	20	17	19	
15	N 48°50,971', E 38°25,795'	144	28	27	28	
16	N 48°50,962', E 38°25,917'	156	22	20	21	
17	N 48°50,803', E 38°25,932'	154	26	24	25	
18	N 48°50,867', E 38°25,763'	136	19	17	18	
19	N 48°50,991', E 38°26,042'	148	20	19	19	





Рис. 5. Пик ⁴⁰К на спектре.

Рис. 6. Локализация двух пиков (⁴⁰К, ²²⁶Ra) на спектре в виде заштрихованной области.

T	a	бл	и	ца	4

Nº ⊔		Активность		Удельная а	КТИВНОСТЬ	Погрешность	
п/п	пуклид	Бк	мкКи	Бк/кг	мкКи/кг	активности, %	
1	²²⁶ Ra	171,8	0,0046	171,8	0,0046	12,8	
2	⁴⁰ K	1139,3	0,0308	1139,3 0,0308		19,5	
и т. д.	и т. д.	и т. д.	и т. д.	и т. д. и т. д.		и т. д.	
Объем пробы, см ³ Масса пробы, кг		Удельная эффективная активность, Бк/кг		Время измерения (экспозиция), с			
1000 1		268,6		1200			
и т. д. и т. д.		и т. д.		и т. д. и т. д.			

			Tab	блица 5			
	Результаты химического анализа						
Компонент	мг/дм ³	ошибка, ±∆	моль/дм ³	%			
Калий	63,0	9,45	1,61	1,48			
Натрий	11,0	1,65	0,48	0,44			
Кальций	461,0	23,00	23,00	21,10			
Магний	936,0	46,80	77,00	70,80			
Железо III	76,3	7,63	4,10	3,77			
Железо II	0,6	0,30	0,02	0,02			
Аммоний	39,6	3,56	2,20	2,02			
Кремнекислота	22,0	1,10	100,00	-			
Жесткость общая	-	5,00	65,50	-			
Жесткость некарбонатная	-	-	100,00	-			
pH	3,4	0,10	-	-			
Хлориды	32,0	6,72	0,90	0,82			
Сульфаты	5215,0	260,80	108,60	98,50			
Нитриты	<0,003	0	-	-			
Нитраты	47,0	11,75	0,76	0,69			
Сухой остаток эксперимента	7380,0	369,00	-	-			
Сумма минеральных веществ	6904,0						

железа U(SO₄)₂ в кислой среде немедленно окисляется до шестивалентного [4]:

$$U^{4+} + 2Fe^{3+} \rightarrow U^{6+} + 2Fe^{2+}$$
.

На основании изложенного приходим к заключению, что окислительные процессы на поверхности отвалов приводят к образованию H₂SO₄, к сильному подкислению среды, переходу первичных урановых минералов в раствор. Подтверждение этому очень низкое значение кислотности (рН = 3,4), высокое содержание сульфатов (5215 $M\Gamma/дM^3$) в кислотном стоке с отвала шахты «Матросская», химический анализ которого приведен в табл. 5 [11], и наличие в отвальной породе потомков урана – ра-дионуклидов ²²⁶Ra . **Выводы.** В слабометаморфизированной породе типичных для Донбасса отвалов угледобычи присутствует изотоп калия ⁴⁰К. Его содержание в отвалах несколько выше, чем максимальное содержание ⁴⁰К в почвах.

В образцах отвальной породы терриконов наблюдается наличие изотопа радия ²²⁶Ra. Это объясняется тем, что еще на начальных стадиях формирования отложений углей в прибрежной морской болотной местности происходило накопление сульфидов (пирита), которые впоследствии способствовали осаждению урана из инфильтрующихся вод. Обнаруженный в отвальной породе ²²⁶Ra – потомок глубинного урана, накопленного под воздействием пирита.

Удельная гамма-активность отвальной породы выше фонового значения, но не превышает гранично допустимого значения для стройматериалов, которое составляет 370 Бк/кг.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зубова Л. Г.* Воздействие горнодобывающей промышленности на естественные ландшафты Донбасса / Л. Г. Зубова, В. А. Гречка, Ю. В. Матюшенко // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – № 4. – С. 63–66.

2. Воробьев С. Г. Определение удельной гамма-активности пород шахтных отвалов / С. Г. Воробьев, В. Г. Кудленко // Вісн. Кременчуц. держ. політех. ун-ту ім. Михайла Остроградського. – 2008. – № 6/2008(53), ч. 1. – С. 120–123. 3. *Уханьова М. І.* Дослідження радіаційно-хімічних властивостей відвальних горілих порід / М. І. Уханьова, Е. Б. Хоботова // Сучасні проблеми екології та геотехнологій: матеріали конф. – Житомир, 2009. – С. 38–39.

4. *Основные* черты геохимии урана. – М.: Изд-во Акад. наук СССР,1963. – 590 с.

5. *Терриконики* угольных шахт – источники радиоактивности / [М. Ф. Смирный, Б. Т. Харьковский, Л. Г. Зубова и др.] // Экология. – 2002. – № 2. – С. 8–11.

6. Смирний М. Ф. Екологічна безпека териконових ландшафтів Донбасу: монографія / М. Ф. Смирний, Л. Г. Зубова, О. Р. Зубов. – Луганськ: Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2006. – 232 с.

7. Оптимизация терриконовых ландшафтов: монография / [Л. Г. Зубова, А. Р. Зубов, С. Г. Воробьев и др.] – Луганск: Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2010. – 208 с.

8. *Зубова Л. Г.* Получение металлов из терриконов угольных шахт Донбасса: монография / Л. Г. Зубова, А. Р. Зубов, К. И. Верех-Белоусова, Н. В. Олейник. – Луганск: Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2012. – 144 с.

9. *Терриконы*: монография / [Л. Г. Зубова, А. Р. Зубов, А. А. Зубов и др.]. – Луганск: Ноулидж, 2015. – 716 с.

10. Лось І. П. Радіація і вода. Досвід забезпечення радіологічного захисту в управлінні якістю води після аварії на Чорнобильській АЕС / І. П. Лось, О. В. Войцехович, К. І. Шепелевич: монографія. – К.: Наук. центр радіац. медицини АМН України, Укр. наук.-дослід. гідрометеоролог. ін.-т, 2001. – 104 с.

11. *Зубова Л. Г.* Радиоактивность отвалов угольных шахт Донбасса / Л. Г. Зубова, С. Г. Воробйов, В. А. Гречка, А. А. Зубов // Вісн. Східноукр. нац. ун-ту ім. В. Даля. – 2014. – № 6 (213). – Ч. 2. – С. 166–172.

ПО МАТЕРИАЛАМ ЖУРНАЛА «УГОЛЬ УКРАИНЫ» ПРОШЛЫХ ЛЕТ

Год 1975

Журнал № 6 в рубрике «Краткие сообщения» информирует читателей о том, что в глубоких шахтах ЮАР, где высокая температура воздуха, испытаны теплозащитные жилеты. Комплект состоит из двух жилетов: внутреннего и наружного теплоизолирующего. Внутренний жилет из нейлоновой ткани с двусторонним полимерным покрытием, швы и соединения выполнены методом высокочастотной сварки. В защитных карманах (ячейках) находятся полиэтиленовые мешочки, наполненные подкрашенной водой. Мешочек, содержащий до 160 мл воды, выдерживает давление 8,9 бар. Материал жилета не теряет эластичности после замораживания.

Наружный жилет из синтетической ткани. Волокна ее имеют устойчивое к истиранию пластиковое покрытие. Между двумя слоями ткани – слой пенопласта толщиной 10 мм. Пола жилета длиной 10 см не имеет прокладки и перехватывается ремнем для подвески аккумуляторного светильника.

В специальной морозильной камере вода замораживается.