

# Modelarea procesului de difuzie a radionuclizilor în haldele de steril uranifer

MIHAELA BRAGEA<sup>1</sup>, DELIA PERJU<sup>3\*</sup>, GHEORGHIBA JINESCU<sup>2</sup>, LASZLO TORO<sup>1</sup>, CARMEN CRISTACHE<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Institutul de Sănătate Publică Timișoara, Str. V. Babe<sup>o</sup>, Nr.16, 300226, Timișoara, România

<sup>2</sup> Universitatea Politehnică București, Str. Polizu, Nr.1-7, 011061, București, România

<sup>3</sup> Universitatea Politehnică Timișoara, P-ța Victoriei, Nr.2, 300006 Timișoara, România

<sup>4</sup> Institutul de Fizică și Inginerie Nucleară, Horia Hulubei, Str. Atomilor, Nr.407, București-Măgurele, România

*Generally, the uranium tailings dump are not protected. During the time appear chemical and physical modifications which favour spreading of the radioactive contaminant into the environment, because of the waters provided from precipitations with pH variation (acid rainfall, snow), solar radiance, variation of temperature and humidity, interaction of different minerals from the waste rock with infiltration water during the flow, leading to precipitations phenomenon, ionic exchange, adsorption and re-dissolving [2]. As a rule, the speed of radionuclides diffusion from radioactive tailings dump depends on each of these factors and is very specific to the hydro and geochemistry of the nearest rocks [7]. Because of that, the scientific research is very difficult and will oblige us to study through the simplified physical systems but maintaining the important parameters which are influencing the diffusion process of the contaminant in the environment. The main objective of this paper is to characterize hydro and geochemistry properties controlling the migration of radionuclides extracted from tailings dump into the environment, including the processes of sorption and adsorption and neglecting other physical processes as precipitation, ion exchange or some other geochemical interactions within the system. For this purpose we made studies on <sup>226</sup>Ra and U<sub>nat</sub> extraction from uranium tailings dump analyzed in pure water in dynamic system, studies about the influence of clay presence on speed of diffusion process in sorption and adsorption phenomenon. Finally we made a prediction for long term about variation of concentrations of <sup>226</sup>Ra and U<sub>nat</sub> based on experimental data using some software programs from literature [8].*

**Keywords:** adsorption, prediction, migration, clay, radioactive waste

Deșeurile radioactive constituie la ora actuală atât o problemă de management cât și o problemă tehnică. Alegerile care sunt făcute acum pentru depozitarea deșeurilor radioactive vor avea efecte profunde bune sau rele asupra generațiilor viitoare. În urma activităților de cercetare și exploatare uraniferă a rezultat un volum mare de deșeuri radioactive de activitate joasă, care urmând procesele de minerit, extracție și neutralizare, a fost depozitat în halde de minereu și steril în vecinătatea minei. Pe termen scurt, pericolul acestora pentru sănătatea mediului și a omului pare să fie mic, deși studiile efectuate în acest sens încep să ridice probleme serioase. Deșeurile rezultate în urma activității de extracție a elementului dorit (uranu) din minereu se comportă diferit. Interacțiunile hidrogeochimice ce controlează migrarea elementelor uranifere din halda de steril în mediu, sunt deosebit de complexe având loc multe procese fizice și chimice care până la ora actuală nu au fost cercetate. Adesea, reziduurile de la extracția minereului uranifer au fost depozitate direct pe solul decapat de vegetație, ceea ce înseamnă că răspândirea este limitată doar de permeabilitatea materialului depozitat și de cea a solului adiacent [4]. Haldele de depozitare a sterilului, în general, nu sunt protejate. Spălarea haldelor de către apele meteorice sau împănțirea particulelor fine prin curenții de aer va crește probabilitatea dispersiei elementelor radioactive în biosferă [3]. De asemenea, în timp, apar modificări chimice și fizice în halde, care favorizează dispersia contaminantului radioactiv în mediu, datorită: apelor care pot proveni din precipitații cu variații de pH (ploi acide, zăpadă), radiații solare, variații de temperatură și umiditate, interacțiunilor

diferitelor minerale din roca de bază cu apa de infiltrare în timpul curgerii, fenomenelor de precipitare, schimb ionic, adsorbție și redizolvare [2]. Unele elemente chimice pot prezenta o mobilitate deosebit de mare raportată la valorile observate în cazul rocii steril [5]. De aceea, cercetarea este extrem de dificilă, necesitând elaborarea unor sisteme fizice simplificate, luând însă în considerare, parametrii principali care influențează procesul de difuzie al contaminantului în mediu.

În această lucrare, ca studiu de caz s-au abordat cercetările efectuate asupra unei halde de steril din zona Ciudanovița, jud. Caraș-Severin. Obiectivul principal al cercetărilor experimentale este caracterizarea procesului de difuzie al radionuclizilor radiu 226 (<sup>226</sup>Ra) și uraniu natural (U<sub>nat</sub>) în regim dinamic, efluentul curgând peste stratul fix de particulă de rocă. Un al doilea obiectiv, îl constituie determinarea capacității de adsorbție a argilei, în vederea utilizării acesteia ca strat izolator, împiedicând migrarea radionuclizilor din haldă în mediul înconjurător. Astfel, este posibilă aprecierea influenței prezenței argilei asupra vitezei proceselor de difuziune a radionuclizilor. Pe baza datelor experimentale, se realizează o predicție de variație a concentrațiilor de radiu 226 și uraniu natural pe termen lung, utilizând softuri existente [8].

## Partea experimentală

Pentru a simula acțiunea apei de infiltrare prin halda de steril asupra migrării elementelor radioactive radiu 226 și uraniu natural din halda de steril în mediul geologic, s-a utilizat o instalație simplă de laborator. Schema instalației este reprezentată în figura 1.

\* Tel.: (+40) 0256403121

**Tabelul 1**  
 CONȚINUTUL INIȚIAL DE ELEMENTE RADIOACTIVE ÎN PROBELE DE STERIL <sup>226</sup>Ra I ARGILĂ

Probă	U <sub>nat</sub> (mg/Kg uscat)	<sup>226</sup> Ra (mg/Kg uscat)
Steril	473,73	2,6 x10 <sup>-10</sup>
Argilă	3,83	1,09x10 <sup>-12</sup>

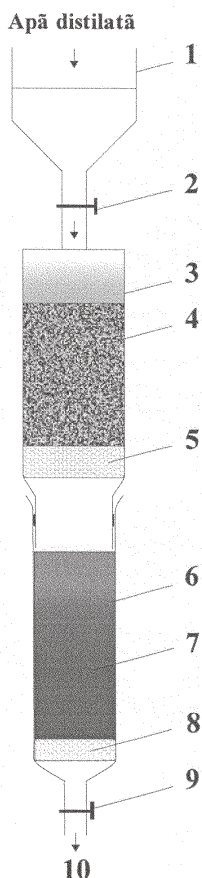


Fig. 1. Reprezentarea schematică a instalației pentru studiul extracției și adsorbției în regim dinamic  
 1-vas de apă; 2-robinet de reglare a debitului; 3-coloană de sticlă; 4-steril; 5-vată de sticlă; 6-coloană de sticlă; 7-argilă; 8-vată de sticlă; 9-robinet de reglare a debitului; 10-fracțiuni colectate

Un e<sup>o</sup>antion de masă constantă (520g) de probă de steril recoltat de la adâncimea de 60cm dintr-o haldă din zona Ciudanovița, jud. Caraș Severin, a fost introdus în coloana de sticlă (3) având lungimea de 800 mm și diametrul de 30mm. În coloana de sticlă (6) se introduce o masă constantă de material geologic (520g) (argilă cu granulația de particulă <0,5 mm, recoltat din zona Ciudanovița). Conținutul inițial al radionuclizilor radiu <sup>226</sup> și uraniu natural în probele de steril și argilă s-a determinat cu ajutorul lanțului de măsurare gamma spectrometrică HPGe-Oxford, cu eficiență 40% și este prezentat în tabelul 1.

Apa de infiltrare (apă distilată care prezintă caracteristicile unei ape de ploaie) din vasul (1), străbate sterilul și apoi mediul geologic (argilă cu granulația de particulă <0,5 mm). Debitul eluentului a fost determinat din variația volumului și a duratei în care s-a studiat extracția radionuclizilor și migrarea lor în apă. Eluentul a fost colectat sub formă de fracțiuni, viteza de curgere a acestuia fiind de 0,5 mL/h. Volumul unei fracțiuni colectate, care a fost supus prelucrărilor și determinărilor radiochimice în vederea determinării concentrațiilor celor doi radionuclizi, a fost de 250mL. Fiind vorba de activități foarte mici ale de<sup>o</sup>eurilor radioactive, experimentul a fost urmărit pe o durată de trei ani. S-a realizat astfel, studiul extracției radiului <sup>226</sup> și uraniului natural din steril, în regim dinamic. Radiul <sup>226</sup> prezent în probă s-a determinat prin măsurarea activității alfa a precipitatului de sulfat de radiu, separat radiochimic, alături de sulfajii de bariu și plumb, măsurat cu sistemul de determinare a radioactivității alfa și beta global cu numărător FHT 1100. Randamentul de

separare pentru radiu <sup>226</sup> este de 87 %, iar eficiența relativă a aparatului a fost de 26%. Uraniul natural de valență VI din probă, care se reduce la uraniu natural de valență IV cu ajutorul granulelor de zinc în mediu de acid clorhidric 4,5 N, s-a complexat cu arsenazo II și s-a determinat spectrofotometric prin măsurarea intensității culorii complexului U IV- Arsenazo III, cu ajutorul unui spectrofotometru UV-VIS Analitik Jena AG, Specord 205. Randamentul de separare pentru uraniu natural este 83%.

Pentru a determina capacitatea de adsorbție a materialului geologic (argila), la final de experiment s-a determinat prin spectrometrie gamma, conținutul radionuclizilor radiu <sup>226</sup> și uraniu natural în probele de argilă. Un alt parametru măsurat a fost pH-ul soluțiilor eluate, cu ajutorul unui pH-metru Piccolo cu electrod HI.

### Rezultate și discuții

Valorile concentrațiilor de radiu <sup>226</sup> și uraniu natural din fracțiunile pentru 36 de e<sup>o</sup>antioane colectate în cadrul instalației experimentale, sunt prezentate în tabelul 2.

Cu ajutorul programului STATISTICA 6.0 s-au stabilit corelațiile: concentrația radiu <sup>226</sup> (apă de infiltrare) - pH - timp (relația 1) și concentrația uraniu natural (apă de infiltrare) - pH - timp (relația 2), care sunt reprezentate grafic în figurile 2 și 3.

**Tabelul 2**  
 VALORILE CONCENTRAȚIILOR DE RADIU <sup>226</sup> și URANIU NATURAL DIN FRACȚIUNILE LICHIDE

Nr.fracțiuni colectate	<sup>226</sup> Ra x10 <sup>13</sup> [mg/l]	U <sub>nat</sub> [mg/l]
1	6,48	3,88
2	6,57	3,80
3	6,53	3,68
4	6,47	3,64
5	6,40	3,59
6	6,30	3,50
7	6,20	3,46
8	6,11	3,34
9	5,90	3,31
10	5,67	3,27
11	5,49	3,22
12	5,36	2,12
13	5,30	3,01
14	5,16	2,99
15	5,06	2,90
16	4,92	2,78
17	4,86	2,70
18	4,82	2,53
19	4,65	2,46
20	4,58	2,34
21	4,14	2,18
22	3,81	2,09
23	3,76	1,99
24	3,62	1,91
25	3,45	1,85
26	3,38	1,73
27	3,21	1,68
28	3,13	1,62
29	3,06	1,61
30	2,95	1,56
31	2,93	1,54
32	2,87	1,50
33	2,84	1,47
34	2,83	1,45
35	2,79	1,44
36	2,76	1,41

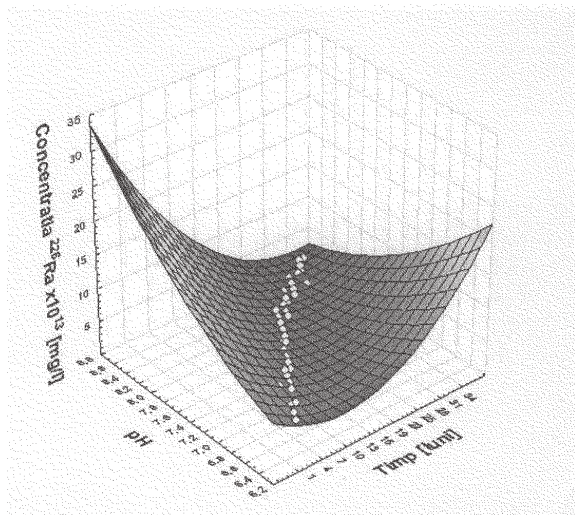


Fig. 2. Dependența concentrație  $^{226}\text{Ra}$ -pH-timp

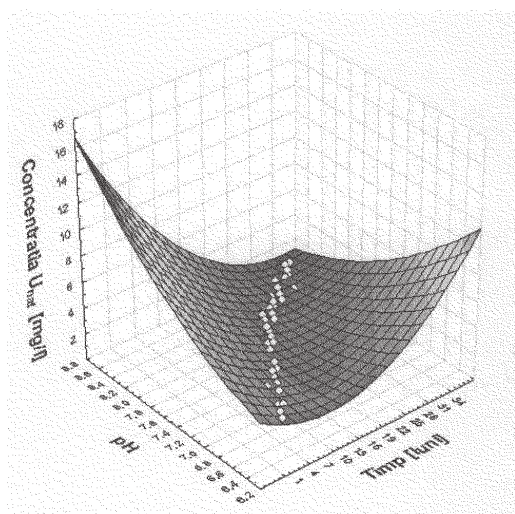


Fig. 3. Dependența concentrație  $\text{U}_{\text{nat}}$ -pH-timp

$$\text{Concentrația de } ^{226}\text{Ra} \times 10^{13} [\text{mg/L}] = 61,635 + 2,0345x - 20,434y + 0,0181x^2 - 0,3817xy + 1,8685y^2 \quad (1)$$

$$\text{Concentrația de } \text{U}_{\text{nat}} [\text{mg/L}] = 36,9526 + 1,0011x - 11,5731y + 0,0088x^2 - 0,1876xy + 1,0083y^2 \quad (2)$$

unde:  $x = \text{timp} [\text{luni}]$  și  $y = \text{pH}$ .

Din figura 2 și tabelul 2, se observă că în prima lună, cantitatea de radium 226 care migrează din roca steril în apa de eluție este de  $6,87 \cdot 10^{-13} \text{ mg/L}$ , după care urmează un curs exponențial descendent, ajungând după trei ani la valori de  $2,76 \cdot 10^{-13} \text{ mg/L}$ .

Din figura 3, pentru uraniu se observă scăderi ale concentrației de la valori de  $3,88 \text{ mg/l}$  la  $1,41 \text{ mg/l}$ . Domeniul de pH variază între  $6,30 - 8,60$  astfel că în condiții neutre spre bazice, are loc hidrolizarea ionului uraniu și formarea de monomeri, dimeri, trimeri. Astfel, în interiorul haldelor au loc două mecanisme: ciclarea atomilor de uraniu din faza solidă în cea lichidă și invers, odată cu mișcarea frontului, atomii de uraniu precipitați ajung în mediu oxidant, deci pot fi mobilizați [2]. Dizolvarea radiului se produce ca cation hidratat  $\text{Ra}^{2+}$  [6]. Se observă că, concentrațiile de radium 226 în apa de infiltrație sunt mai mici decât cele de uraniu, datorită proprietății radiului 226 de a se fixa mai ușor pe diferite materiale suport și implicit prin capacitatea sa de adsorbție mai mică.

Pentru a evidenția capacitatea de adsorbție a argilei, în scopul utilizării acesteia, ca strat izolator pentru o haldă

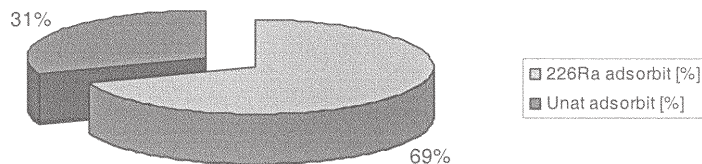


Fig. 4. Procentele de  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  adsorbite pe argilă în regim dinamic

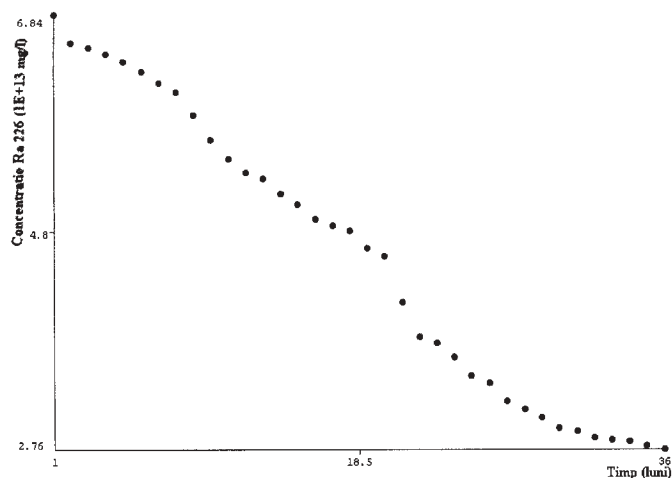


Fig. 5. Variația concentrației  $^{226}\text{Ra}$  cu timpul în regim dinamic (experimental)

de steril, au fost determinate concentrațiile celor doi radionuclizi în probele de argilă. În cazul regimului dinamic, procentele de radionuclizi adsorbiți pe argilă sunt prezentate în graficul din figura 4.

Mecanismele chimice dezvoltate în transportul radionuclizilor în apele subterane sunt o funcție de forma chimică a deșeurilor și de calitatea apelor de infiltrație [1]. Concentrațiile de radium 226 și uraniu natural sunt cu 4 respectiv cu 2 ordine de mărime mai mari în argilele contaminate comparativ cu cele necontaminate, demonstrând încă odată capacitatea de adsorbție a argilei pentru cei doi radionuclizi. Uraniul a fost adsorbit pe argilă în proporție de 31%, comparativ cu radium 226 unde proporția este de 69%. Argilele având structuri cristaline cu dimensiunea spațiilor interstițiale  $d = 7-14 \text{ \AA}$  care este superioară razei ionice a  $\text{Ra}^{2+}$  ( $1,37 \text{ \AA}$ ), explicând astfel capacitatea de adsorbție a radiului 226 pe argilă [6]. În plus argilele sunt purtătoare pe vârfurile exterioare ale unor sarcini negative care oferă posibilități de legătură pentru cationi. Radium 226, având rază ionică mică va substitui particulele, mai ușor decât  $\text{U}_{\text{nat}}$ .

#### Dinamica pe termen lung a radiului 226 și uraniului natural

Modelarea matematică reprezintă o cale de estimare a consecințelor chiar și peste milioane de ani sau mai mult, a difuziei radionuclizilor proveniți din deșeurile mineritului uranifer care pătrund în apele subterane. În studiul de caz abordat, pentru modelarea migrației radiului 226 și uraniului natural din haldele de steril în mediul inconjurător, s-a ținut seama de concentrațiile celor doi radionuclizi în sistemul de ape de infiltrație, de scenariul de transport (difuzie în apa de infiltrație, adsorbție și desorbție pe argile), de granulația argilelor. Pentru dinamica difuziei pe termen lung a celor doi radionuclizi, procesele studiate prin experimente de laborator au fost încorporate într-un model predictiv, cu ajutorul software-ului WEKA din literatură [8]. În figurile 5 și 6 este reprezentată evoluția pe o durată de trei ani, a concentrațiilor de radium 226 și uraniu natural determinată în instalația de laborator din figura 1.

Pe baza acestor date obținute pe o perioadă de trei ani (fig. 5 și 6), s-au determinat modelele de predicție

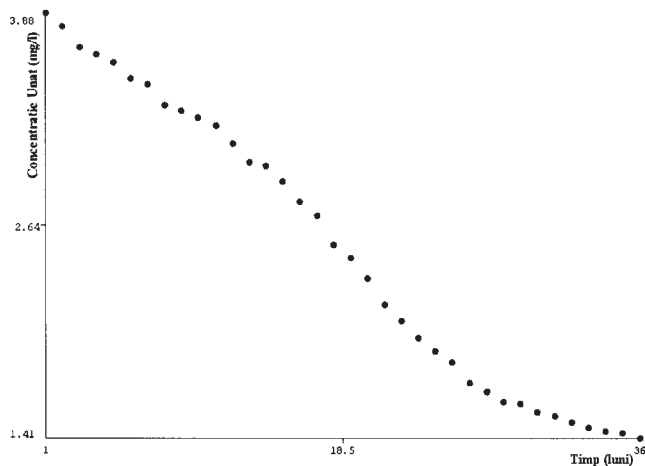


Fig. 6. Variația concentrației  $U_{nat}$  cu timpul în regim dinamic (experimental)

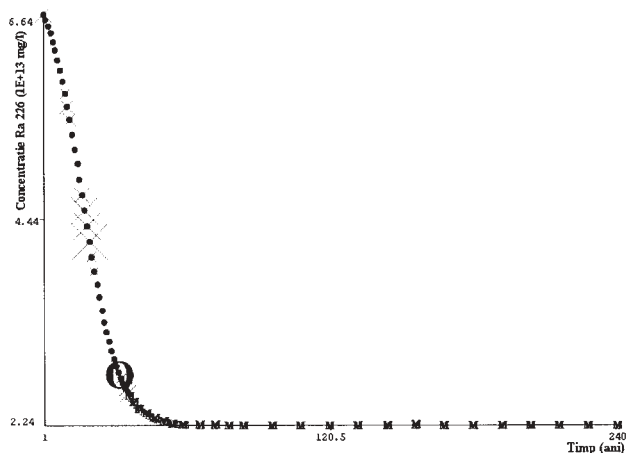


Fig. 7. Variația concentrației  $^{226}\text{Ra}$  cu timpul în regim dinamic (predicție)

reprezentând simularea comportării concentrațiilor de radium 226 și uraniu natural pe o perioadă de 200 de ani în condiții reale. Perioada de 200 de ani a fost aleasă în raport cu speranța medie de viață putându-se considera un parcurs de aproape 3 generații care se succed. Aceste modele sunt reprezentate în figurile 7 și 8.

În figurile 5 - 8 se prezintă aceste modele, ca soluții numerice funcție de timp, calculate cu ajutorul programului specializat (Weka - o colecție de algoritmi, care conține unelte pentru preprocesarea datelor, clasificarea, regresia, sinteza, reguli de asociere și vizualizare) [8], a ecuațiilor modelului de evoluție a radiumului 226 și uraniului natural, începând cu concentrațiile celor doi radionuclizi prezenți în momentul actual. Graficele ilustrează numeric ceea ce se va întâmpla cu un e<sup>o</sup>antion de dimensiune redusă (ex. 520g), lăsat izolat în mediu și spălat de către apa de ploaie în mod omogen în masa sa. Pentru a obține reprezentativitatea la scară industrială a rezultatelor extracțiilor efectuate pe e<sup>o</sup>antioane de dimensiuni mici se pune întrebarea dacă se poate caracteriza un depozit de milioane de tone de steril prin prelevarea unor e<sup>o</sup>antioane de probe din mai multe puncte de pe suprafața acestuia. Unul din răspunsuri ar putea fi că rezultatele necesare privind previziunea eliberării radionuclizilor din halde pot fi produse doar dacă se ține cont de faptul că în același e<sup>o</sup>antion, radium 226 și uraniu natural pot exista sub mai multe forme fizico-chimice, pentru care caracteristicile de extracție cu apa sunt diferite. Cercul roșu din graficele 7 și 8, reprezintă finalul experimentului desfășurat în laborator pe o durată de trei

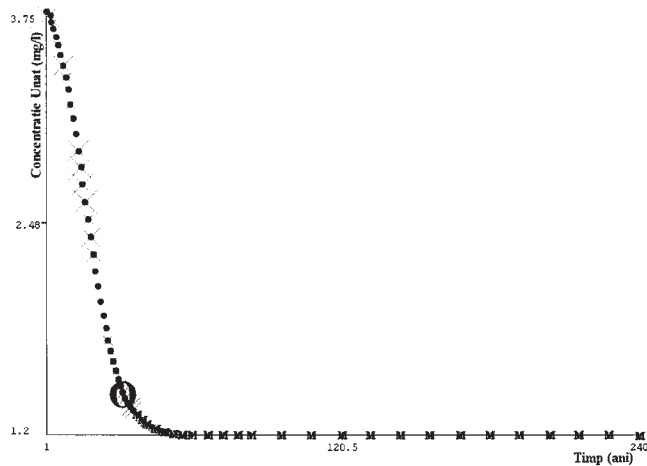


Fig. 8. Variația concentrației  $U_{nat}$  cu timpul în regim dinamic (predicție)

ani. Celelalte valori reprezintă predicțiile concentrațiilor celor doi radionuclizi pe restul duratei până la 200 de ani. Softul specializat WEKA permite calculul coeficienților de corelație în mod automat. Pentru ambele cazuri, coeficienții de corelație sunt  $R=0,9976$  (fig.7),  $R=0,9926$  (fig.8). Concordanța datelor experimentale obținute pe trei ani cu rezultatele obținute prin calcule de modelare este bună, coeficientul de corelație fiind aproape de unitate. În consecință, valorile sunt reproductibile și pot ajuta la evaluarea riscului haldelor de steril asupra mediului înconjurător. Calculele arată că migrarea radionuclizilor este un proces lent și că cei doi radionuclizi vor continua migrarea din haldă în cantități mici, dar măsurabile. Se observă o scădere exponențială, care apoi este urmată de un regim staționar. Radium 226 care este mai puțin solubil în apă are un potențial mare de adsorbție, deci se va adsorbi mai bine pe argilă. Scăderea în timp a concentrației de radium 226 de la o concentrație de  $6,84 \cdot 10^{-13}$  mg/L atingând un regim staționar la valori de  $2,24 \cdot 10^{-13}$  mg/L, și care se menține constantă timp de aproximativ 100 de ani explică încă odată capacitatea de adsorbție a radiumului 226 pe argile (fig.7). Uraniu care la un pH mai mare ca 7 devine foarte solubil în apă, are un potențial mic de adsorbție pe argilă și va migra mai rapid, atingând un regim staționar la valori semnificative de 1,2mg/L, care se mențin pe perioade lungi de timp (fig. 8).

## Concluzii

Din cauza varietății hidrologice și factorilor climaterici existenți în zonă, fiecare haldă trebuie tratată individual. Caracterizarea fizică a haldei în privința permeabilității poate fi semnificativă în fiecare situație. Creșterea permeabilității verticale cauzează prelungirea și înaintarea contaminantului. Proprietățile geochemice ale haldei de steril, precum și prezența argilei în haldă are importanță privind permeabilitatea și adsorbția. O masă mare de apă în haldă duce la un timp mai lung de retenție pentru procesele de eroziune și eluție. Interacția apei de suprafață cu halda, de asemenea implică factori geochemici, ca urmare, rezultând o extracție și o adsorbție pe argilă, urmată de o desorbție.

Modelul matematic experimental prezentat în această lucrare, demonstrează că mecanismele chimice care au loc în transportul radionuclizilor în apele de infiltrare sunt o funcție de forma chimică a deeurilor, de calitatea apelor de infiltrare și de mineralogia formațiunilor geologice prin care are loc transportul. Din această cauză, experimentele de migrare din laborator, desfășurate în condiții controlate, pot fi utilizate ca și pași din ce în ce mai complecși între adsorbție și studiul zonelor de migrare.

În ceea ce privește utilizarea argilei la realizarea unor straturi de protecție, chiar dacă nu este complet impermeabilă, ea poate încetini migrarea radiului  $^{226}\text{Ra}$  uraniului natural din halda de steril în mediu, demonstrând că poate fi utilizată ca strat izolator. Modelele predictive demonstrează că timpul necesar ca o haldă de steril să atingă starea de regim staționar este de câteva sute de ani.

### **Bibliografie**

1. AMES, L.L., MCGARRAH, J.E. & WALKER, B.A., Journal of Contaminant Hydrology, **31**, 2001, p. 234
2. BORIN, C.L., J.C. LANDA, Journal of Contaminant Hydrology **2**, 2004, p. 271

3. CUTTELL, J.C., IVANOVICH, M., TELLAM, J.H. & LLOYD, J.W, Radiochem Acta **74**, 1996, p.87
4. DAVÉ, N. K., LIM, T.P. & VIVYURKA, A.J, Elsevier **23** Amsterdam 1992, p.12
5. GUECLAUF E, Technical Reports IAEA, Series No. 310, **2**, Vienna, 1999, p.113
6. JOHNSON, B.B., Environ. SCI. Technol., **24**, 1990, p.112
7. JAWOROWSKI, J., Technical Reports IAEA, Series No. 310, **1**, Vienna, 1990, p.129
8. \*\*\* Softul Weka (**WAIKATO ENVIRONMENT FOR KNOWLEDGE OF ANALYSIS**)

---

Intrat în redacție: 12. 09.2007