РАДИАЦИОННО-ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫЕ ОТХОДЫ

А. В. Бусел,
директор ГУ «БелИСА», д-р техн. наук, профессор

Я. Н. Ковалев,
профессор кафедры «Строительство и эксплуатация дорог» БНТУ, д-р техн. наук, профессор

Н. П. Матвейко,
заведующий кафедрой «Физхимия» БГЭУ, д-р хим. наук, профессор

Т. А. Чистова,
ст. преподаватель БНТУ, канд. техн. наук

Загрязнение радионуклидами.

Развитие атомной энергетики связано с негативными последствиями в виде миграции в окружающую среду искусственных радионуклидов в процессе работы АЭС, переработки захоронения радиоактивных отходов. Республика Беларусь реализует программу развития атомной энергетики, имеет печальный опыт устранения последствий аварии на Чернобыльской АЭС, поэтому актуальным является учет уже имеющихся и возможных факторов радиоактивного воздействия на людей.

Строительная отрасль обладает высокой материалоемкостью, поэтому традиционно расширяет свою сырьевую базу за счет техногенных отходов. В основанном используются отработанные минеральные материалы из различных отвалов (шлаки, отработанные формовочные смеси, фосфогипс, глино-солевые шламы и др.). Ситуация с применением техногенных отходов существенно усложняется при условии их загрязнения искусственными радионуклидами, образующимися в процессе ядерного топливного цикла или ядерных взрывов. Например, в результате аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 г. было выброшено в окружающую среду искусственных радионуклидов с общей активностью около 5×10^{18} Бк [1]. Испытания ядерного оружия, которые особенно широко проводились в 1954–1962 гг., оцениваются общей мощностью взрывов свыше 138 Мт и образованием таких искусственных радионуклидов, как стронций-90, с общей активностью $52{,}18 \times 10^{16}$ Бк, и цезий-137, с активностью $88{,}41 \times 10^{16}$ Бк [2]. Обобщение результатов наблюдений за выпадением радиоактивных аэрозолей показало, что основная масса продуктов ядерных взрывов находится в северном полушарии при максимальном содержании в зоне 30–50° с. ш. [3], то есть накладывается на чернобыльское загрязнение. Выпадение искусственных радионуклидов на терриконы и свалки отходов промышленных предприятий привели их к существенному загрязнению, поэтому использование отходов в составе строительных материалов требует обеспечения условий радиационной безопасности.

В соответствии с требованиями НРБ-2000 [4] установлена расчетная формула для определения эффективной удельной активности естественных радионуклидов в строительных материалах:

$$A_{эфф} = A_{Ra} + 1{,}31\, A_{Th} + 0{,}09\, A_K, \qquad (1)$$

где A_{Ra}, A_{Th}, A_K — активность радия-226, тория-232, калия-40 соответственно.

Эта формула не учитывает действие искусственных радионуклидов, которые оказывают существенное влияние на радиационную обстановку на территории Республики Беларусь.

Приборы для измерения радиоактивности градуируются с погрешностью 10–20 % [5], например допустимые отклонения значений активности контрольных источников внешнего γ-излучения от номинала для цезия-137 составляют ± 25 %. Естественно, возникает вопрос о расхождении в определении коэффициентов Кγ

для расчета удельной эффективной активности. Коэффициент Кγ представляет собой отношение между гамма-постоянной конкретного радионуклида Γ_i и гамма-постоянной радия Γ_{Ra}.

Гамма-постоянная является энергетической характеристикой радионуклида, которая определяет его поражающую способность по отношению к объектам окружающей среды. Анализ справочной литературы позволил уточнить средние значения Кγ, в результате чего можно скорректировать формулу (1) и дополнить ее с учетом влияния искусственных радионуклидов, дающих в настоящее время значимое γ-излучение (цезий-137, цезий-134).

В итоге эффективная активность радионуклидов, входящих в состав строительного материала, может быть представлена следующим образом:

$$A_{эфф} = A_{Ra} + 1{,}403\ A_{Th} + 0{,}086\ A_K + \\ +0{,}968\ Ac_{S\text{-}134} + 0{,}361\ Ac_{S\text{-}137}. \quad (2)$$

Значение $A_{эфф}$ в случае учета действия искусственных радионуклидов, имеющих относительно малый период полураспада (цезия-134 — 2,06 года, цезия-137 — 30,17 лет), соизмеримый с расчетным сроком службы строительных материалов (цементобетон — 30–50 лет, асфальтобетон — 15–18 лет), существенно изменяется за время использования материала. Поэтому при расчетах $A_{эфф}$ необходимо учитывать время использования материала:

$$A_{эфф} = A_{Ra} + 1{,}403\ A_{Th} + 0{,}086\ A_K + 0{,}968\ \exp(-\lambda t) Ac_{S\text{-}134} + \\ +0{,}361\ \exp(-\lambda' t)\ Ac_{S\text{-}137}, \quad (3)$$

где: λ и λ' — постоянные распада цезия-134 и цезия-137 соответственно; t — время от начала использования материала.

Поскольку $A_{эфф}$ в данном случае постоянно меняется, его нормирование затруднено. Чтобы учесть этот момент, предлагается воспользоваться нормированием дозовой нагрузки, получаемой за все время работы материала.

Рассмотрим пример решения данной задачи в случае строительства дорожного покрытия в населенном пункте [6].

Эквивалентная доза H (нЗв), получаемая от воздействия радиоактивного дорожно-строительного материала с активностью естественных радионуклидов $A_{эфф}$ (Бк/кг) в течение времени t (год) выражается формулой [7]:

$$H = 1{,}04 \cdot A_{эфф} \cdot t. \quad (4)$$

Если представить время в годах, а эквивалентную дозу в микрозивертах, то формула (4) преобразуется

$$H = 9{,}11 \cdot A_{эфф} \cdot t. \quad (5)$$

В нашем случае при учете действия искусственных радионуклидов расчетная формула будет выглядеть следующим образом:

$$H = 9{,}11\ [t(A_{Ra} + 1{,}403_{Th}, + 0{,}086_K) + \\ +0{,}968 \int_0^t \exp(-\lambda t)\ Ac_{S\text{-}134} dt + \\ +0{,}361 \int_0^t \exp(-\lambda' t) Ac_{S\text{-}137}\, dt]. \quad (6)$$

Зная постоянные распада λ и λ', можно преобразовать формулу (5), представив ее следующим образом:

$$H = 9{,}11\ \{t(A_{Ra} + 1{,}403 A_{Th} + 0{,}086\ A_K) + \\ +2{,}88\ Ac_{S\text{-}134}\ [1 - \exp(-0{,}34\ t)] + 15{,}62\ Ac_{S\text{-}137} \quad (7) \\ [1 - \exp(-0{,}023\ t)]\}.$$

Разделим формулу (7) на две составляющие, характеризующие действие естественных и искусственных радионуклидов, соответственно:

$$H_1 = 9{,}11\ (A_{Ra}, + 1{,}403\ A_{Th} + 0{,}086\ A_K)\ t \quad (8)$$

$$H_2 = 9{,}11\{2{,}88\ Ac_{S\text{-}134}\ [1 - \exp(-0{,}34\ t)] + \\ +15{,}62\ Ac_{S\text{-}137}\ [1 - \exp(-0{,}023\ t]\}. \quad (9)$$

В результате аварии на Чернобыльской АЭС в окружающую среду было выброшено цезия-134 с общей активностью $4{,}7 \times 10^{16}$ Бк, а цезия-137 с общей активностью $8{,}7 \times 10^{16}$. Принимаем, что это соотношение (1,85) искусственных радионуклидов сохраняется и в строительных материалах. При нахождении отвалов техногенных отходов на территории, загрязненной искусственными радионуклидами с поверхностной активностью 1 Ки/км^2 = $3{,}7 \times 10^4$ Бк/м^2, имеем максимальную активность радионуклидов, равную:

$$A_{иск} = 3{,}7\ 10^4(Ac_{S\text{-}134} + Ac_{S\text{-}137})/\rho h, \qquad (10)$$

где ρ — плотность техногенных отходов (принимаем среднее значение $\rho = 1{,}5\ 10^3$ кг/м^3); h — глубина проникновения радионуклидов цезия (принимаем среднее значение h = 0,13 м).

С учетом вышеуказанного соотношения активностей цезия-134 и цезия-137 при загрязнении территории 1 Ки/км^2 имеем максимальную активность названных радионуклидов в техногенных отходах, равную:

$$Ac_{S\text{-}134} = 65 \text{ Бк/кг}, \quad Ac_{S\text{-}137} = 120 \text{ Бк/кг}.$$

При условии другой степени загрязнения территории указанные значения изменяются прямо пропорционально поверхностной γ-активности. Принимая среднее значение радиоактивности строительных материалов на территории Республики Беларусь равным 112 Бк/кг [8] и учитывая вышеуказанные значения активности искусственных радионуклидов в техногенных отходах, по формулам (8, 9) вычисляем соответствующие им эквивалентные дозы.

Если учесть, что человек за время жизни (70 лет) не должен получать эквивалентную дозу свыше 350 мЗв, то за 18 лет эксплуатации асфальтобетона доза, получаемая от него лицами, проживающими у дорог, не должна превышать 90 мЗв, а за 30 лет эксплуатации дорожного бетона — 150 мЗв. В этом случае условие радиационной безопасности для асфальтобетона выглядит следующим образом:

$$0{,}164\ A_{Ra} + 0{,}230\ A_{Th} + 0{,}014\ A_K + \\ +0{,}026\ Ac_{S\text{-}134} + 0{,}048\ Ac_{S\text{-}137} < 90 \text{ мЗв}. \qquad (11)$$

Для дорожного цементобетона это условие имеет вид:

$$0{,}273\ A_{Ra} + 0{,}383\ A_{Th} + 0{,}024\ A_K + \\ + 0{,}026\ Ac_{S\text{-}134} + 0{,}068\ Ac_{S\text{-}137} < 150 \text{ мЗв}. \qquad (12)$$

В случае превышения нормативного уровня радиоактивности дорожно-строительный материал может быть использован только в нижних слоях дорожной одежды, когда верхние слои из чистых материалов экранируют γ-излучение.

С учетом вышесказанного особую роль приобретает входной радиационный контроль строительных материалов. Стандартной процедурой такого рода измерений является гаммаспектрометрический анализ образцов строительных материалов [9]. Это довольно сложная и дорогая процедура, но она поможет существенно снизить опасность несанкционированного облучения населения. Практика реализации такого контроля имеется в лесной и деревообрабатывающей промышленности, где в соответствии с «Руководством по ведению лесного хозяйства в зонах радиоактивного загрязнения» и гигиеническими нормативами [10] измеряется активность цезия-137, которая ограничена 740 Бк/кг. В России, кроме активности искусственного радионуклида цезий-137, в древесине нормируется также активность стронция-90.

Мировая тенденция увеличения объемов строительства АЭС (356 атомных реакторов на настоящий момент) и участившихся аварий на них требует принятия адекватных мер в строительном комплексе Республики Беларусь. Это касается подготовки соответствующих кадров, развитию приборной базы и методик измерений. Опыт, накопленный специалистами и учеными в нашей республике [11], может быть востребован во многих странах мира.

Загрязнение ионами тяжелых металлов.

Ионы тяжелых металлов являются широко распространенными загрязнителями отходов, которые оказывают существенное негативное влияние на биологические объекты окружающей среды. Этот загрязнитель прямо или косвенно меняет физико-химические условия существования живых организмов, которые активно участвуют в кругообороте металлов в пищевой цепи и передачи их человеку, поэтому проблема экологической безопасности связана с разработкой технологических приемов блокирования тяжелых металлов и предотвращении их свободной миграции в окружающую среду.

Токсическое действие тяжелых металлов характеризует их как общепротоплазматические яды и происходит путем комплексообразования этих металлов с многочисленными органическими радикалами (аддендами), содержащимися в клетках в виде белков, аминокислот и т. д., что приводит к нейротоксическому воздействию на организм человека. При этом поражается эндокринная система, ухудшается функциональное со-

стояние сердца и сосудов, печени, почек, нарушаются процессы обмена, в частности белкового. Некоторые металлы обладают аллергенным действием (хром, никель, кобальт), могут приводить к мутагенным и канцерогенным эффектам (соединения хрома, никеля, железа). Низкие концентрации тяжелых металлов не вызывают видимых проявлений интоксикаций, а приводят к скрытым сдвигам и нарушениям функций организма, снижают его защитные реакции. Причем большинство тяжелых металлов обладают способностью накапливаться в человеческом организме, концентрируясь в определенных органах и тканях.

Необходимо отметить, что отдельные ионы тяжелых металлов обладают довольно высокой подвижностью, что обусловливает их активную миграцию вместе с водой. Так, на долю подвижных форм меди, содержащейся в почве, приходится 54–100 % ее общего количества, цинка — 79–100 %, кадмия — 100 % [13].

Среди тяжелых металлов наибольшее распространение в промышленных отходах на территории Республики Беларусь получили цинк, хром, медь, никель, свинец и кадмий. Так, по данным исследований БелНИИ почвоведения и агрохимии [14], в составе обезвоженного осадка сточных вод Минской станции аэрации содержится (мг на 1 кг сухого вещества): цинка — 2262, хрома — 2126, меди — 1129, меди — 55, никеля — 4, свинца — 20. Очевидный избыток ионов тяжелых металлов создает трудности при утилизации данного отхода и должен учитываться при разработке технологии его переработки.

Экологическую безопасность строительных материалов можно определить по изменению общей минерализации дистиллированной или питьевой воды после ее контакта с дорожно-строительным материалом. Общую минерализацию водных растворов, образовавшихся после взаимодействия воды со строительным материалом, измеряли с помощью кондуктометра-солемера марки 8734. Порошкообразный строительный материал массой 20 г помещали в стеклянный стакан емкостью 200–250 мл и добавляли 100 мл дистиллированной или питьевой воды. Через каждые 10 минут в течении 30–40 минут с помощью кондуктора-солемера марки HI 8734 измеряли общую минерализацию водной вытяжки дорожно-строительного материала.

Экологическую безопасность строительного материала определяли, сравнивая исходную общую минерализацию воды, взятой для получения вытяжки, с общей минерализацией водной вытяжки, полученной через 30–40 минут контакта со строительным материалом. Если общая минерализация водной вытяжки строительного материала значительно выше общей минерализации воды, взятой для получения вытяжки, и составляет 100 и более мг/дм^3, то строительный материал может быть экологически опасным для окружающей среды и требует более детальной проверки на предмет миграции из него ионов тяжелых металлов.

В условиях строительных лабораторий наиболее перспективным методом определения экологической безопасности дорожно-строительных материалов является метод инверсионной вольтамперометрии. Этот метод позволяет одновременно в одной пробе определить наличие цинка, кадмия, свинца и меди — тяжелых металлов, присутствие которых в дорожно-строительных материалах наиболее вероятно. Водные вытяжки готовят так же, как и в случае определения степени минерализации. Затем проводят подготовку проб, которая необходима для удаления органических веществ, содержащихся в растворе.

Определение тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперности осуществляют на основе вольтамперных кривых, зарегистрированных для фонового электролита, пробы и пробы с добавкой. Для регистрации таких кривых использовали фоновой электролит, содержащий 0,5 моль/л муравьиной кислоты. Регистрацию вольтамперных кривых проводили при следующих условиях. Электрохимическая очистка индикаторного электрода при потенциале 1200 мВ в течение 20 с, накопление металлов на поверхности индикаторного электрода при потенциале 1450 мВ в течение 10–30 с (в зависимости от концентрации металлов в растворе), успокоение раствора при потенциале 1200 мВ в течение 10 с, развертка потенциала со скоростью 8 мВ/с.

Расчет концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в пробах выполняли с помощью специальной компьютерной программы, которая прилагается к анализатору ТА-4. Затем сравнивали полученные результаты со значениями предельно допустимых концентраций (ПДК) тяжелых металлов в воде водных объектов хозяйственно-бытового, питьевого и культурно-бытового

водопользования (ПДК равны, мг/дм^3: для цинка — 1,0; кадмия — 0,001; свинца — 0,03; меди — 1,0) [15]. Если содержащие эти металлы в водных вытяжках строительных материалов превышает ПДК, то этот материал экологически небезопасен для окружающей среды.

В качестве объекта исследований был выбран крупнотоннажный отход — шлак Белорусского металлургического завода (БМЗ). Поскольку шлак БМЗ предполагается использовать в качестве компонента самоотверждающихся строительных смесей, состоящих из шлака, отработанного бетона и активатора, представляло интерес изучить миграцию ионов тяжелых металлов из таких смесей при контакте их с дистиллированной водой. Для сравнения была изучена миграция компонентов дробленого бетона, не содержащего шлак БМЗ.

В табл. 1 представлены результаты измерений общей минерализации дистиллированной воды в зависимости от времени ее контакта с образцами смеси.

Видно, что общая минерализация дистиллированной воды возрастает с течением времени ее контакта с образцами шлаковых смесей. Наибольшее увеличение общей минерализации наблюдается при контакте дистиллированной воды с дробленым бетоном. Причем уже через 1 час общая минерализация воды достигает 1,38 г/л, что свидетельствует о значительном растворении в воде веществ, из которых состоит дробленый бетон. Наиболее вероятно растворение в воде извести, которая является одним из основных компонентов цемента, из которого изготовлен дробленый бетон.

Площадь поверхности контакта частиц дробленого бетона значительно больше по сравнению с площадью поверхности контакта компактных образцов смесей, поэтому известь активно растворяется в воде и общая минерализация воды в этом случае в пять раз выше, чем общая минерализация воды после контакта с компактными образцами смеси.

Общая минерализация воды (см. табл. 1) при контакте с компактными образцами смесей, содержащими шлак БМЗ и активатор, изменяется во времени наименее значительно (через 24 часа она составляет 0,44 г/л). В случае контакта дистиллированной воды с компактными образцами, содержащими только шлак БМЗ, общая минерализация также увеличивается менее существенно (через 24 часа она составляет 0,48 г/л), чем при контакте воды с дробленым бетоном. Следует отметить, что присутствие в смеси активатора лишь в очень малой степени снижает миграцию компонентов бетона в дистиллированную воду. По-видимому, общая минерализация воды при контакте с образцами обусловлена преимущественно (или только) растворением извести — компонента цемента, в то время как компоненты шлака БМЗ растворяются в воде незначительно и практически не влияют на общую минерализацию воды.

Таблица 1

Изменение общей минерализации водных растворов в зависимости от времени контакта дистиллированной воды (pH 5,00) с образцами смеси (г/л)

Время контакта образца с водой, ч	Смесь со шлаком БМЗ и активатором	Смесь со шлаком БМЗ	Дробленый бетон
0	0,004	0,004	0,004
0,5	0,023	0,038	1,38
1	0,050	0,075	1,75
2	0,10	0,12	2,00
3	0,15	0,17	2,10
4	0,18	0,21	2,15
8	0,29	0.33	2,20
12	0,36	0,40	2,22
16	0,40	0,45	2,23
20	0,42	0,47	2,24
24	0,44	0,49	2,25

С целью изучить переход тяжелых металлов в водную среду при ее контакте с образцами применяли вышеприведенный метод инверсионной вольтамперности. Данные, представленные в табл. 2, относятся для компактных образцов смесей на 1 дм^2 площади поверхности образца, для дробленого бетона 100 г его массы.

Анализируя результаты, представленные в табл. 2, можно отметить следующее. Кадмий не обнаружен ни в одной вытяжке, что указывает на отсутствие этого металла в изученных образцах смеси. Переход цинка, свинца и меди из образцов в дистиллированную воду приводит к концентрации ионов тяжелых металлов существенно большей ПДК, что требует специальных технологических мероприятий по их блокированию. В частности, для предотвращения миграции ионов тяжелых металлов в окружающую среду самоот-

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов в водных вытяжек после контакта дистиллированной воды (pH 5,0) с образцами смесей в течение 48 ч

Образец	Содержание металлов в водной вытяжке, мг/л			
	Цинк	Кадмий	Свинец	Медь
Смесь со шлаком БМЗ и активатором	1,08 ± 0,03	–	0,047 ± 0,003	1,30 ± 0,04
Смесь со шлаком БМЗ	1,41 ± 0,04	–	0,86 ± 0,02	1,43 ± 0,04
Дробленый бетон	1,75 ± 0,04	–	–	3,85 ± 0,06

верждающиися смеси следует закрывать защитным гидроизоляционным слоем.

Таким образом, мониторинг радиационно-экологических параметров отходов, используемых в составе строительных материалов, становится актуальным требованием безопасности. Предложенные методы его проведения и критерии применимости отходов позволят выбрать оптимальный вариант технологии блокирования загрязнителей в структуре материала и экранирования радиационных излучений с помощью защитных покрытий.

Литература:

1. Международный Чернобыльский проект. Технический доклад. — Вена, 1992. — 740 с.

2. Владимиров, А. М., Ляхин, Ю. И., Матвеев, Л. Т., Орлов, В. Г. Охрана окружающей среды. — Л.: Гидрометеоиздат, 1991. — 424 с.

3. Громов, В. В., Москвин, А. И., Сапожников, Ю. А. Техногенная радиоактивность Мирового океана. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 272 с.

4. Нормы радиационной безопасности НРБ-2000.

5. Козлов, В. Ф. Справочник по радиационной безопасности. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 352 с.

6. Батырев, В. А., Бусел, А. В., Ковалев, Я. Н. Пособие по проектированию, строительству и эксплуатации автомобильных дорог в условиях радиоактивного загрязнения местности. — Минск: Минархстрой РБ, 1995. — 63 с.

7. Крисюк, Э. М. Радиационный фон помещений — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 120 с.

8. Гусев, И. Г., Дмитриев, П. П. Радиоактивные цепочки / Справочник. — М.: Энергоатомиздат, 1988. — 111 с.

9. Смирнов, В. П., Игнатов, С. М., Урецкоев, Л. И. Радиационный фон естественных радионуклидов строительных материалов // Строительные материалы. — 1999. — № 4. — с. 17–19.

10. ГН 2.6.1 10-1-01-2001 «Республиканские допустимые уровни содержания цезия-137 в древесине, продукции из древесины и древесных материалов и прочей непищевой продукции лесного хозяйства» (РДУ/ЛХ-2001).

11. Губская, А. Г., Будько, О. У., Ильюхина, Я. А. Обеспечение радиационной безопасности в строительном комплексе Республики Беларусь // Строительная наука и техника. — 2006. — № 2. — С. 60–63.

12. Трахтенберг, И. М., Луковенко, В. П. Тяжелые металлы как потенциально токсичные химические вещества и загрязнители производственной и окружающей среды. — Киев: Знание 1990. — 19 с.

13. Лукашов, К. И., Симуткина, Т. Н. Особенности распределения и формы соединений микроэлементов в почвах крупного промышленного города / Почвоведение. — 1984. — № 4. — 43–52.

14. Отчет БелНИИ почвоведения и агрохимии по теме «Провести исследования химического состава осадков сточных вод г. Минска и определить возможности использования их в качестве удобрения». — Минск: БелНИИ ПиА, 1989. — 36 с.

Резюме

Обоснован мониторинг радиационно-экологических параметров отходов, используемых в составе строительных материалов. Предложены методы его проведения и критерии применимости отходов, которые позволят выбрать оптимальный вариант технологии блокирования загрязнителей в структуре материала и экранирования радиационных излучений с помощью защитных покрытий.

Summary

Monitoring of radiation-ecological parameters of the wastes used in composition build materials is reasonable. The methods of his realization and criteria of applicability of wastes are offered. which will allow to choose the optimal variant of technology of blocking of pollutants in the structure of material and screening of radiation radiations by means of sheeting.