

RADIOACTIVITATEA APELOR DE MINĂ PROVENITE DIN MINELE DE URANIU ȘI REDUCEREA ACESTEIA

**Conf. univ. dr. ing.
Eugen TRAIȘTĂ,**
Universitatea din Petroșani



Absolvent al Institutului Politehnic „Traian Vuia” din Timișoara, Facultatea de Tehnologie Chimică, secția Tehnologie chimică anorganică, în anul 1985. În anul 1997 a absolvit masteratul în Evaluarea impactului de mediu, la Oxford Brookes University, Marea Britanie. În anul 1998 dobândește titlul de doctor inginer. În perioada 1985–1987 a lucrat ca inginer stagiar la ROMAG Drobeta Turnu-Severin, în 1987–1989 la Exploatarea de Preparare a Cărbunelui Petroșani și, din 1989, la Universitatea din Petroșani, unde este conferențiar universitar. Este autor principal sau coautor a 180 de articole publicate în țară și în străinătate și a 7 cărți de specialitate.

**Drd. ing.
Mădălina IONICĂ,**
Universitatea
din Petroșani



Absolventă a Universității din Petroșani, Facultatea de Mine, specializarea Ingineria mediului, în anul 2000. Din anul 2000 este doctorand cu frecvență la Universitatea din Petroșani. Este autor principal sau coautor a 80 de articole publicate în țară și în străinătate.

REZUMAT

În urma activităților de exploatare a uraniului se formează ape de mină și șlamuri. Conținutul de uraniu al șlamurilor este mai mic de 0,05% U_3O_8 . Conținutul de uraniu al apelor reziduale este de asemenea mic, fapt pentru care aceste ape nu sunt periculoase pentru mediul înconjurător dacă sunt corect gospodărite. Apele de mină conțin cantități variabile de suspensii și săruri solubile, cum ar fi: fier, mangan, magneziu, uraniu, arsen, vanadiu, sulfați, azotați și cloruri. Pentru a se evita contaminarea radioactivă, uraniul poate fi eliminat din apă prin schimb ionic, coprecipitare sau bioabsorbție.

ABSTRACT

In uranium mining process result slurries and mining water. The slurries content in uranium is less than 0.05% U_3O_8 . The waste water content in uranium is also small, so that this water are not hazardous for environment if it is correctly managed. The mine effluents content various quantity of slurries and soluble salts like iron, manganese, magnesium, uranium, arsenic, vanadium, sulphates, nitrates and chlorides. In order to avoid radioactive contamination, uranium may be removed by ionic exchange, co-precipitation or bio-absorption.

În ultimul deceniu, industria minieră din România s-a confruntat pentru prima dată cu necesitatea restrângerii activității. Fără a insista asupra motivelor pentru care o astfel de măsură este necesară, nu pot fi ignorate efectele pe termen lung pe care astfel de măsuri le pot avea. Pe lângă impactul socio-economic, închiderea unei mine poate avea și un impact negativ asupra mediului înconjurător. Pentru a atenua aceste efecte este necesară luarea unor măsuri sau punerea la punct a unor tehnologii viabile, în condițiile în care activitatea industrială în perimetrele miniere închise încetează în totalitate. În cazul închiderii unei mine de uraniu, problema cea mai importantă o constituie apele de mină radioactive, care vor continua să se formeze foarte mult timp după încetarea activității. În această lucrare se prezintă problematica ce apare la închiderea unei mine de uraniu și măsurile care pot fi luate pentru decontaminarea apelor de mină.

1. DESCRIEREA GEOLOGICĂ A PERIMETRULUI MINIER

Zăcămintul de uraniu luat în considerare este găzduit de gresii permene. În această regiune uraniferă din România, zăcămintele sunt localizate în partea superioară a unei serii paleozoice terigen-continentale (saxonian). Începând din bază, formațiunile carbonifere și autuniene se caracterizează printr-o culoare cenușie, cele din urmă prezentând numeroase nivele de șisturi bituminoase argiloase. Saxonianul este reprezentat printr-o alternanță ritmică de depozite fluviale și lagunare, cu nuanță roșiatică, formate într-un climat arid; nivelele cenușii au apărut ca urmare a unor alterații secundare. Transgresiv sunt dispuse formațiunile în principal calcareose ale jurasicului și cretacicului inferior. În toate acestea se mai adaugă rare lambouri ale senonianului terigen.

Cu excepția lambourilor senoniene cvasiorizontale, depozitele din regiune sunt strâns cutate în alura verticală, ca urmare a mișcărilor austrice. Variația grosimii depozitelor apțiene și albiene denotă că fenomenele de cutare au început odată cu procesul de sedimentare.

În lungul unei falii verticale, care separă complexul sedimentar de șisturile cristaline, s-au insinuat, după senonian, numeroase corpuri de granodiorite banatitice.

Mineralizația de uraniu, reprezentată exclusiv prin antraxolit cu plechblendă, ia alura unor corpuri tabulare și lentile alungite, găzduite de nivelele cenușii ale gresiilor saxoniene.

Geneza acumulărilor de uraniu din această regiune a fost și este controversată. Majoritatea cercetătorilor consideră că au luat naștere în urma unui proces exogen-epigenetic. Se presupune că bituminele solide au rezultat în triasic, ca urmare a degradării unui zăcământ de hidrocarburi, și că uraniul ar fi pătruns ulterior în aceste asfaltite, fie de la suprafață, fie din depozitele inferioare sau chiar din gresiile cenușii saxoniene prin difuzie laterală. De remarcat că corpurile de mine-reu sunt fracturate ca urmare a influenței tectonicii disjunctive alpine, fapt care pledează în sprijinul ipotezei formării mineralizației de uraniu în ciclul tectonic hercinic [1].

2. MINERALE URANIFERE EXISTENTE ÎN ZĂCĂMÂNT

Uraninitul – UO_2 conține 73-90% uraniu, în care U(IV) apare oxidat în diferite proporții, până ajunge la U(VI). Această oxidare are loc fără distrugerea structurii cristaline. Compensarea valenței se realizează prin pătrunderea concomitentă a oxigenului în pozițiile libere ale structurii cristalului.

În natură nu se găsește un mineral care să corespundă perfect formulei UO_2 . Conținutul de thoriu din uraninit ajunge până la câteva procente. În filoane hidrotermale, uraninitul conține mai puțin de 0,25% ThO_2 , în timp ce același mineral din pegmatite are cca. 2% ThO_2 sau chiar mai mult.

Varietățile criptocristaline, colomorfe de uraninit poartă numele de plechblendă sau nasturan. C. Frondel (1958), prin analize Röntgen, a demonstrat marea asemănare dintre rețelele reticulare ale celor două tipuri de minerale, deosebind totuși o trecere gradată de la un mineral la celălalt.

Tot în categoria produșilor de oxidare ai uraninitului sunt incluși și „oxizii negri de uraniu”. Sub această denumire se subînțeleg produsele care au luat naștere prin descompunerea uraninitului și a plechblendei în părțile inferioare ale zonelor de oxidație și în zonele de cimentare. Compoziția chimică a oxizilor negri de uraniu se caracterizează prin conținutul mare în trioxidul de uraniu și scăzut, în bioxid de uraniu, corespunzând formulei generale $kUO_2 \cdot lUO_3 \cdot mPbO$, identică deci cu cea a plechblendei. Diferența constă în proporția (raportul) dintre cei trei oxizi [1].

Uraninitul cristalizează în sistemul cubic. Structura cristalină internă corespunde rețelei caracteristice fluorinei.

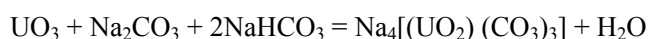
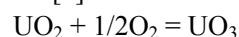
Plechblenda se prezintă, de regulă, sub formă de concrețiuni sau mase negre reniforme, mamelonare, botriodale sau sferoidale.

La microscop plechblenda prezintă o structură sferulitică ce este caracteristică în raport cu originea sa coloidală. Sferulitele apar izolate în gangă sau grupate sub formă de ghirlande continue.

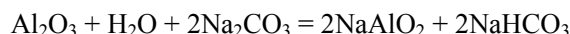
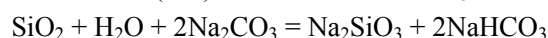
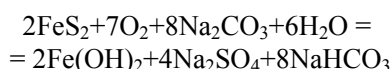
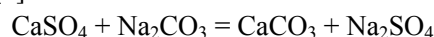
Sursa principală de uraninit o constituie filoanele hidrotermale, care par să se fi format la temperaturi și presiuni moderate (mezotermale), deși unele au caracteristici care indică formarea la temperaturi mai ridicate sau mai scăzute.

3. SOLUBILIZAREA MINERALELOR DE URANIU

Oxizii simpli ai uraniului se dizolvă în soluțiile carbonatice conform reacțiilor [3]:



În urma acestor reacții, rezultă o soluție care conține sulfat, bicarbonat, silicat, aluminat și bineînțeles uraniltricarbonatul de sodiu [3]:



O altă cale de dizolvare a minereurilor uranifere o constituie acțiunea unor thiobacterii. În apele de mină există un microorganism capabil să oxideze fierul, *Thiobacillus ferrooxydans*. Acesta și o altă bacterie foarte asemănătoare, *Thiobacillus thiooxidans*, capabilă să oxideze sulful, s-au dovedit a fi responsabile pentru solubilizarea metalelor din minereuri, sesizată, în particular, prin concentrația metalelor în apele subterane mult peste valorile ce ar putea rezulta datorită oxigenului prezent în aerul conținut de acele ape.

Ambele microorganisme sunt aerobe și trăiesc în mediu slab acid, în domeniile $pH = 2,0-5$. Ele sunt de formă cilindrică, având dimensiunile de 0,5-1,0 microni, putând să folosească dioxidul de carbon drept sursă unică pentru carbon. Totodată, ele au nevoie de o sursă de azot pe care și-l procură din amoniu, dar posibil și din uree. Pe lângă aceasta, ele mai necesită fosfor precum și unele oligoelemente care se găsesc în mediul în care trăiesc. Aceste microorganisme rezistă până la temperatura de 35°C, dar manifestă activitatea optimă la $t = 25^\circ C$. Ambele se caracterizează printr-o dezvoltare relativ lentă, dependentă de condițiile în care se găsesc.

Thiobacillus ferrooxydans obține energia necesară creșterii prin oxidarea ionului feros la cel feric [3]:

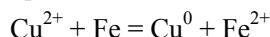


Această reacție chimică decurge în mod obișnuit în prezența aerului, dar cu viteză mică. În prezența lui *T. ferrooxydans* ea

decurge de 500 000 ori mai repede. Ionul de Fe(II) este prezent în apele subterane ca urmare a oxidării piritei:

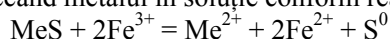


sau a cementării cuprului din faza lichidă:



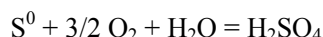
fiind apoi utilizat de către *T. ferrooxydans* și convertit în sulfat feric.

Sulfatul de Fe(III) reacționează cu sulfurile metalice din minereu, trecând metalul în soluție conform reacțiilor:

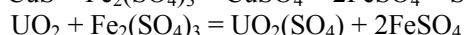
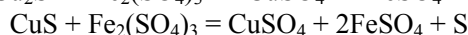
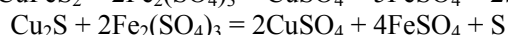
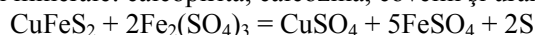


Fierul divalent rezultat este apoi reoxidat pe cale biologică de către *T. ferrooxydans*, ciclul reluându-se.

Cealaltă bacterie, *Thiobacillus thiooxydans*, este capabilă să oxideze sulfurul conform reacției:



Aceste mecanisme explică solubilizarea principalelor specii minerale: calcopirita, calcozina, covelin și uraniul:



Ca urmare a acestor procese de dizolvare chimică și biologică, apele de mină de la minele de uraniu au compoziția chimică prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

Compoziția chimică a apelor de mină [7]

Nr. crt.	Ion	U/M	Mină 1	Mină 2
1	Na ⁺	mg/dm ³	289	252
2	K ⁺	mg/dm ³	4,9	7,6
3	Ca ²⁺	mg/dm ³	15,0	38,4
4	Mg ²⁺	mg/dm ³	7,6	16,3
5	Cu ²⁺	mg/dm ³	0,04	0,05
6	Fe ²⁺	mg/dm ³	0,06	0,06
7	Fe ³⁺	mg/dm ³	0,38	0,66
8	Ba ²⁺	mg/dm ³	1,4	0,95
9	Cl ⁻	mg/dm ³	21,4	17,5
10	SO ₄ ²⁻	mg/dm ³	144	108,5
11	HCO ₃ ⁻	mg/dm ³	635	711
12	SiO ₂	mg/dm ³	9,8	10,1
13	NH ₄ ⁺	mg/dm ³	0,39	0,37
14	NO ₃ ⁻	mg/dm ³	0,43	0,58
15	U	mg/dm ³	2,71	1,8
16	pH		7,51	7,28

Concentrația de uraniu maxim admisă în România în apele de mină este de 0,021 mg/dm³, față de 0,25 mg/dm³ în Canada, 0,3 mg/dm³ în Germania și 1,8 mg/dm³ în Franța, în condițiile în care nu dispunem de tehnologii de epurare adec-

vate și nici nu avem de unde să le achiziționăm, dat fiind cerințele mult mai puțin severe din alte țări dezvoltate.

4. RECUPERAREA URANIULUI PRIN SCHIMB IONIC

Prin leșierea sodică a minereurilor uranifere, în urma reacției dintre uraniu și soluțiile carbonatice se formează o combinație complexă foarte stabilă, uraniltricarbonatul de sodiu Na₄[UO₂(CO₃)₃]. Totuși, la pH-ul pe care îl au apele de mină este posibil să existe și alte specii ionice ale uraniului, inclusiv cationice, așa cum rezultă din diagrama E – pH.

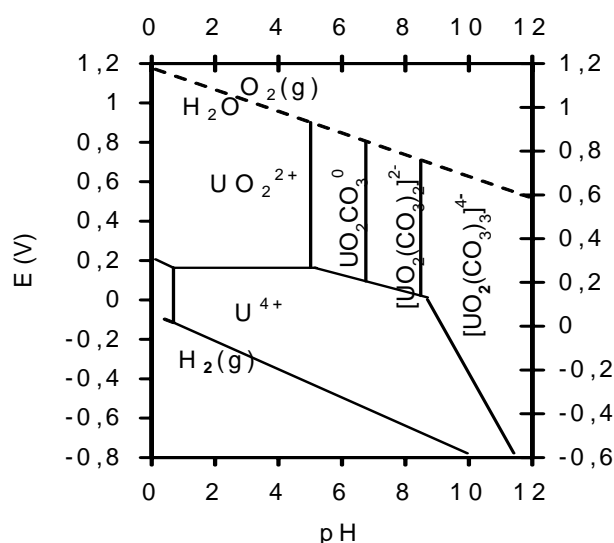
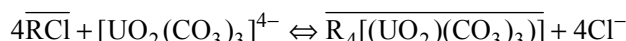


Fig. 1. Diagrama E – pH pentru sistemul U – C – O – H.

Uraniltricarbonatul de sodiu este adsorbit de către anioniți conform reacției [1]:



Avantajul schimbului ionic este dat de obținerea unor soluții uranifere mai bogate, în urma ciclului de sorbție-eluție, realizându-se astfel condiții mai bune pentru recuperarea metalului.

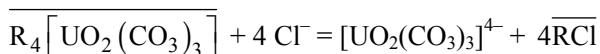
Rășinile schimbătoare de anioni puternic bazice au o afinitate față de ionul uraniltricarbonat mai mare decât față de ceilalți ioni care pot fi prezenți în apele uranifere. Din această cauză, anionul complex uranifer este adsorbit cu precădere în comparație cu ceilalți anioni care se găsesc în soluție, dintre care cei mai importanți sunt: PO₄³⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, AlO₂⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, Cl⁻. Adsorbția uraniului de către anioniți este influențată puternic de excesul de carbonat din soluția care este adsorbită de rășini, la concurență cu uraniul. În aceste condiții, capacitatea de adsorbție pentru uraniu scade simțitor odată cu creșterea concentrației carbonatului în soluție [1].

Acest fenomen trebuie înțeles în sensul că scade doar capacitatea de adsorbție a rășinii pentru uraniu, în timp ce

capacitatea ei nominală rămâne aceeași, constantă, fiind în funcție de numărul grupelor active introduse în interiorul rășinii prin sinteză.

De menționat că anionul HSO_4^- este reținut de către rășinile schimbătoare de anioni mult mai intens decât anionul SO_4^{2-} , fiind deci mai dăunător pentru adsorbția uraniului [1].

Un efect negativ deosebit asupra adsorbției uraniului de către anioniți îl are ionul Cl^- . Acesta poate proveni în soluția uraniferă fie din procesele de dizolvare, fie în urma amestecării apelor tehnologice. Afinitatea rășinilor schimbătoare de anioni față de ionul clor este atât de mare, încât acesta este folosit ca agent de eluție, pentru desorbția uraniului de pe rășini [1]:

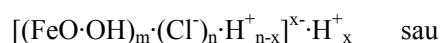
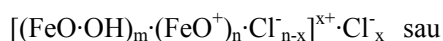


Metoda folosită pe scară largă în hidrometalurgie pentru concentrarea uraniului a fost adaptată și pentru recuperarea acestui element din apele de mină. Deoarece pH-ul acestora este cu mult mai redus decât al soluțiilor de leșiere, compoziția chimică este și ea foarte diferită. Astfel, spre deosebire de cazul leșierii carbonatice a minereurilor de uraniu, când în soluție se găsește doar uraniltricarbonatul de sodiu, în cazul apelor de mină se găsește uraniu și în alte forme, inclusiv cationice. Din acest motiv, extracția uraniului din aceste ape nu se ridică la nivelul exigențelor legii. În cazul unei concentrații de alimentare de $1,57 \text{ mg/dm}^3$, eluentul va avea o concentrație de $0,44 \text{ mg/dm}^3$.

5. SEPARAREA PRIN COPRECIPITARE

În hidrometalurgia uraniului separarea uraniului din soluțiile concentrate se face în multe cazuri prin precipitare cu soluții alcaline. În această tehnologie, una dintre cele mai indesezirabile impurități o constituie sărurile de fier. Acestea formează prin precipitare $\text{Fe}(\text{OH})_3$ care antrenează o parte din uraniu. De asemenea, este cunoscut faptul că, prin coprecipitare cu hidroxid feric, se poate separa cantitativ uraniul din soluțiile diluate. Dat fiind această proprietate a uraniului, metoda a fost propusă pentru reducerea radioactivității apelor de mină.

Hidroxidul feric este un bun absorbant, care în apă există sub diferite forme [1]:



unde ionii FeO^+ , Cl^- or H^+ pot fi înlocuiți de alți ioni, inclusiv uraniu.

Testele de sedimentare au demonstrat viabilitatea metodei, însă, ca și în cazul schimbului ionic, rezultatele obținute nu se ridică la nivelul exigențelor impuse de lege (fig. 2). Prezența suspensiilor argiloase în apă reduce eficiența coprecipitării datorită adsorbției ionului feric de către argilă (fig. 3). În cazul în care se urmărește și eliminarea radiului, la soluția de reactiv se mai adaugă și BaCl_2 , care coprecipită radiu sub formă de sulfat [5].

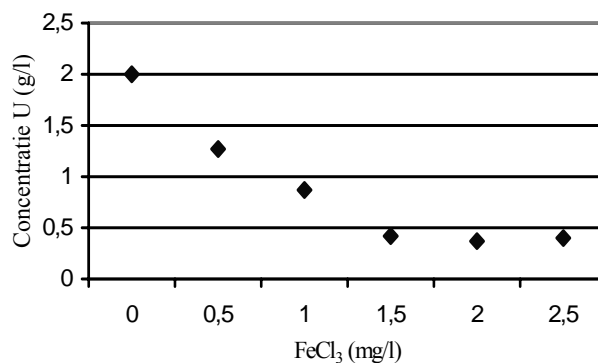


Fig. 2. Reducerea conținutului de uraniu prin coprecipitare cu clorură ferică.

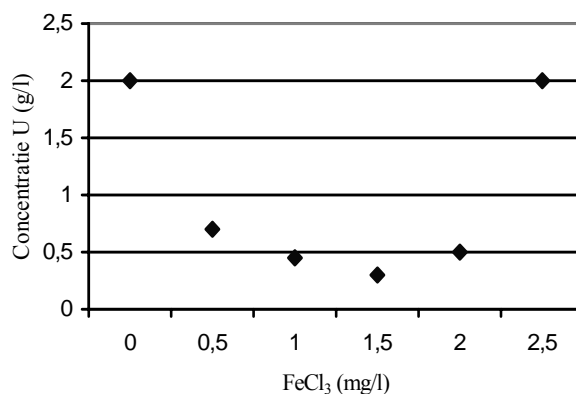


Fig. 3. Reducerea conținutului de uraniu prin coprecipitare cu clorură ferică, în prezența suspensiilor argiloase.

6. REDUCEREA BIOLOGICĂ

Analizele chimice efectuate de-a lungul emisarului natural în care se deversează apele de mină au scos în evidență un fapt surprinzător, și anume faptul că, după câțiva kilometri parcurși, fără a apărea niciun afluent, concentrația uraniului scade foarte mult, ajungând la valori apropiate de limitele admise (fig. 4). După deversarea în râul principal, tendința de reținere se manifestă în continuare, concentrația uraniului scăzând sub $0,01 \text{ mg/dm}^3$ [6].

Procedeul se bazează pe bioasimilația uraniului și radiului de către organismele acvatice. Gradul de îmbogățire a uraniului și radiului în unele organisme acvatice este indicat în tabelul 2.

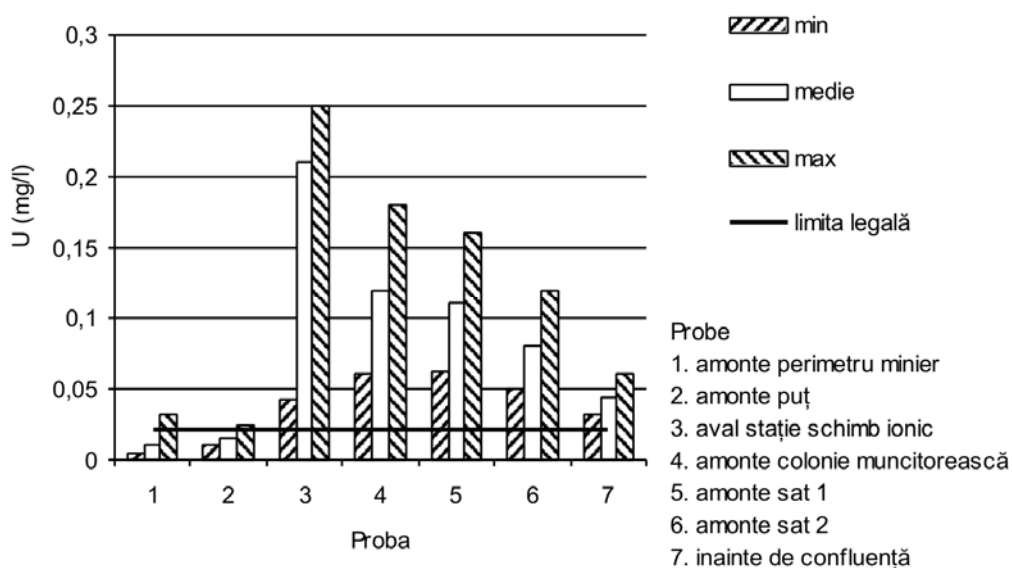


Fig. 4. Evoluția concentrației uraniului de-a lungul cursului emisarului.

Tabelul 2

Gradul de îmbogățire a uraniului în masa organică a unor organisme acvatice [4]

Specie	Grad de îmbogățire U	Grad de îmbogățire Ra
<i>Chlorella elipsoidea</i>	$9 \cdot 10^4$	
<i>Scenedesmus oblique</i>		$2 \cdot 10^4$
<i>Elodea canadensis</i>	730	880

Rata de acumulare descrește în următoarea ordine [4]:

Detritus acvatic > plante > sediment anorganic

Ordinea de absorbție este [4]:

$Ra > U$

Uraniul reținut din apă este fixat în nămol. În cazul apelor curgătoare din zona studiată, gradul de îmbogățire a uraniului în nămol este de 50-190 ori, iar al radiului, de 200-2750. Uraniul din nămol suferă un proces de reducere biologică anaerobă. Acest proces este de lungă durată și nu este bine cunoscut în cazul uraniului. Prin reducere, solubilitatea uraniului se micșorează sub 0,0001 mg/l. În urma îmbogățirii nămolului în uraniu, rezultă un nămol radioactiv, dar radioactivitatea sa se situează sub clarkul zonei, datorită productivității biologice ridicate, specifice apelor curgătoare din zona studiată (60 g U/t sol).

7. CONCLUZII

Pentru reducerea radioactivității apelor de mină există trei tehnologii:

- schimbul ionic, care nu permite obținerea unor rezultate satisfăcătoare și care necesită existența unor instalații costisitoare precum și personal înalt calificat pentru exploatare;
- coprecipitarea, care nu permite obținerea unor rezultate satisfăcătoare, dar care nu necesită nici instalații speciale și nici personal calificat pentru exploatare;
- reducerea biologică, ce se realizează în iazuri biologice care nu necesită echipamente tehnologice și nici personal de întreținere. Totuși, dacă concentrația uraniului în apă este mare, va rezulta o cantitate mare de nămol contaminat radioactiv.

Pentru respectarea normelor românești în vigoare, este necesară cuplarea a două tehnologii, și anume, coprecipitarea pentru o reducere a radioactivității într-o primă treaptă, urmată de un iaz biologic în care radioactivitatea se va reduce sub limitele legale.

BIBLIOGRAFIE

1. Stoici, S. D., Tătaru, S. *Uraniul și thoriul*, Editura Tehnică, București, 1988.
2. Negoiu, D. *Tratat de chimie anorganică*, Editura Tehnică, București, 1982.
3. Negulescu, M. *Epurarea apelor uzate industriale*, Editura Tehnică, 1989.
4. Mănescu, S. *Tratat de igienă*, Editura Medicală, București, 1984.
5. Traistă, E., Madear, G. „Ciudanovița Mine Water Depollution”. *Lucrările științifice ale Simpozionului Internațional, Universitatea Petroșani, 7-8 octombrie 1999, Vol I, Inginerie minieră, Ecologie și ingineria mediului*, pag. 113.
6. Traistă, E., Matei, A., Barabaș, G. „Modalități de reducere a radioactivității apelor de mină” (a). *A 5-a Conferință Națională de Protecție a Mediului prin Metode și Mijloace Biologice și Biotehnice*, Brașov, 26-27 mai 2000.
7. Sârbu, R., Traistă, E., Madear, G., Matei, A. „Ciudanovița Mine Water Depollution”, *5th Conference on Environment and Mineral Processing, Part I, VSB – TU Ostrava, Cehia, 22.06-24.06.2000*, pag 439.