

Спектроскопия и Микроскопия Отходов с Заброшенных Урановых Шахт В племени Навахо в Северовосточной Аризоне

Джоанна М. Блейк, Ph.D.

Postdoctoral Fellow
University of New Mexico

November 21, 2014



E-H₂O Research Group



NSF HRD #1305011



Отходы Зброшенных Урановых Шахт



- Более 1,000 мест отходов заброшенных урановых шахт находятся на территории Навахо, многие из них только с временной рекультивацией и без корректирующих действий.
- Деревенские общины, особенно коренные индейцы, проживают вблизи от этих мест.
- Риск для здоровья человека, который ассоциируется с металлами, присутствующими на этих местах, плохо изучен.
- Необходимо глубокое понимание судьбы и передвижения металлов.

Место Блу-Гап Тачи, Северновосточная Аризона



Шахты в общине Навахо Блу Гап-Тачи

- 16779.7 тон
- 4181 тон(Claim 28)
- **Добыча урана и винадия (1950г-1980г)**
- **Несколько семей всё ещё живёт у подножья обрыва рядом с отходами участка 28.**



Цель Исследования

Определить сочетаемость U и других металлов в заброшенных шахтных отходах с использованием спектроскопии и микроскопии

Вопросы Исследования

- В каких химических веществах есть уран и металлы в отходах урановых заброшенных шахт в районе Блу-Гап Тачи в нации Навахо в Северовосточной Аризоне?
- Как эти металлы прередвигаются в среде?

Материаллы: Полевые пробы в Блу Гар-Тачи

- Почва (твёрдая/**пыль**) на поверхности:

Название проб	Гама Рад (uR/hr)	Дата проб
Не тронутая почва	13	Январь, 2014
Отходы шахты 1	320	Январь, 2014
Отходы шахты 2	401	Июнь 2014

- Вода (дата проб: Июнь 2014):
 - **Выплески** на Участке 28
 - **Источник** (~0.3 миль не далеко от шахты)
ОТХОДОВ



Анализ воды

материаллы проанализированны с ICP-MS*

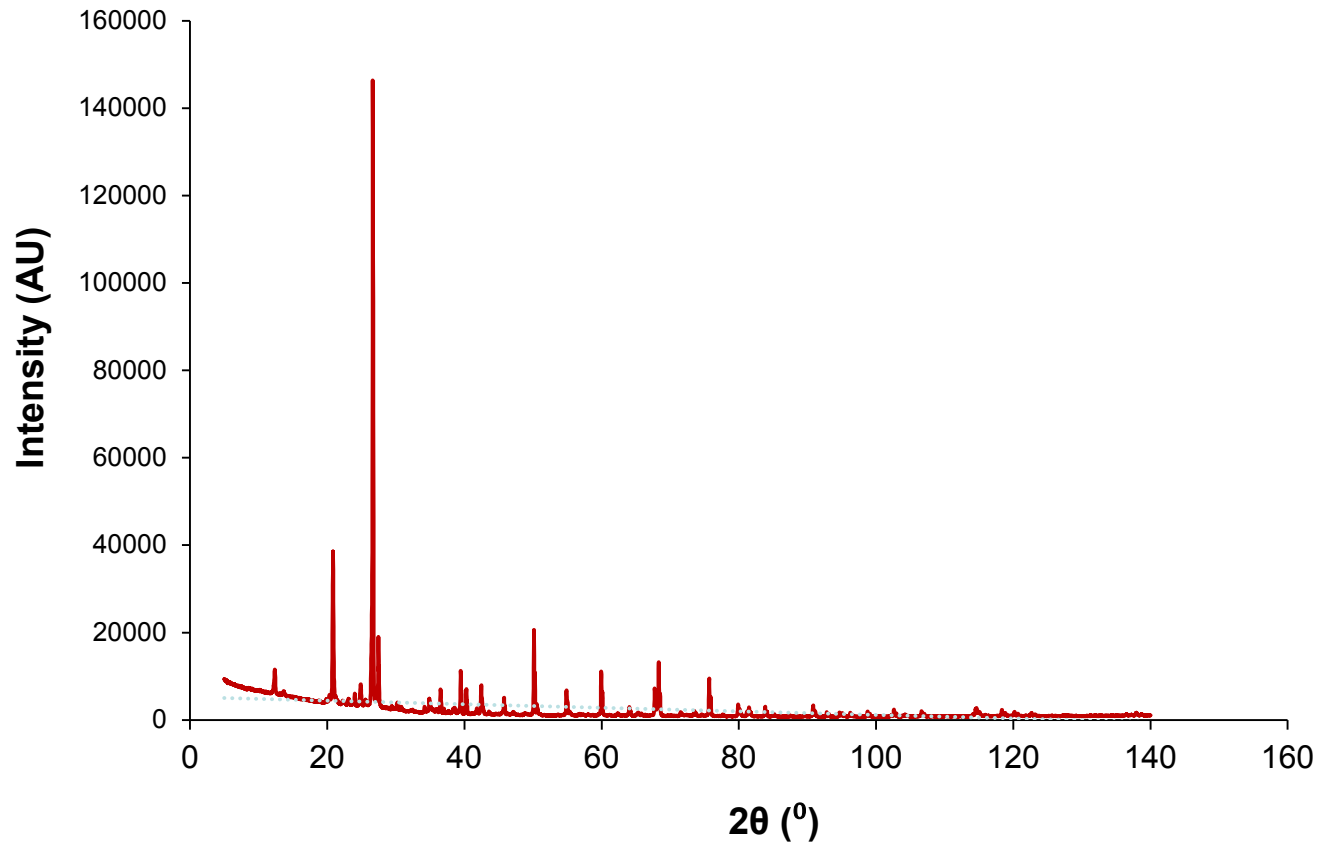
Проба	Параметр		
	U ($\mu\text{g/L}$)	As ($\mu\text{g/L}$)	pH
Источник	163.2	5.7	7.4
	135.4	9.6	3.8
MCL**	30	10	6.5-8.5



*ICP-MS = (спектрометрия)

**MCL = стандарт Максимального Допустимого Загрязнения питьевой воды

Х-рэй Дифракция (XRD)



Полу-количественный анализ показывает:

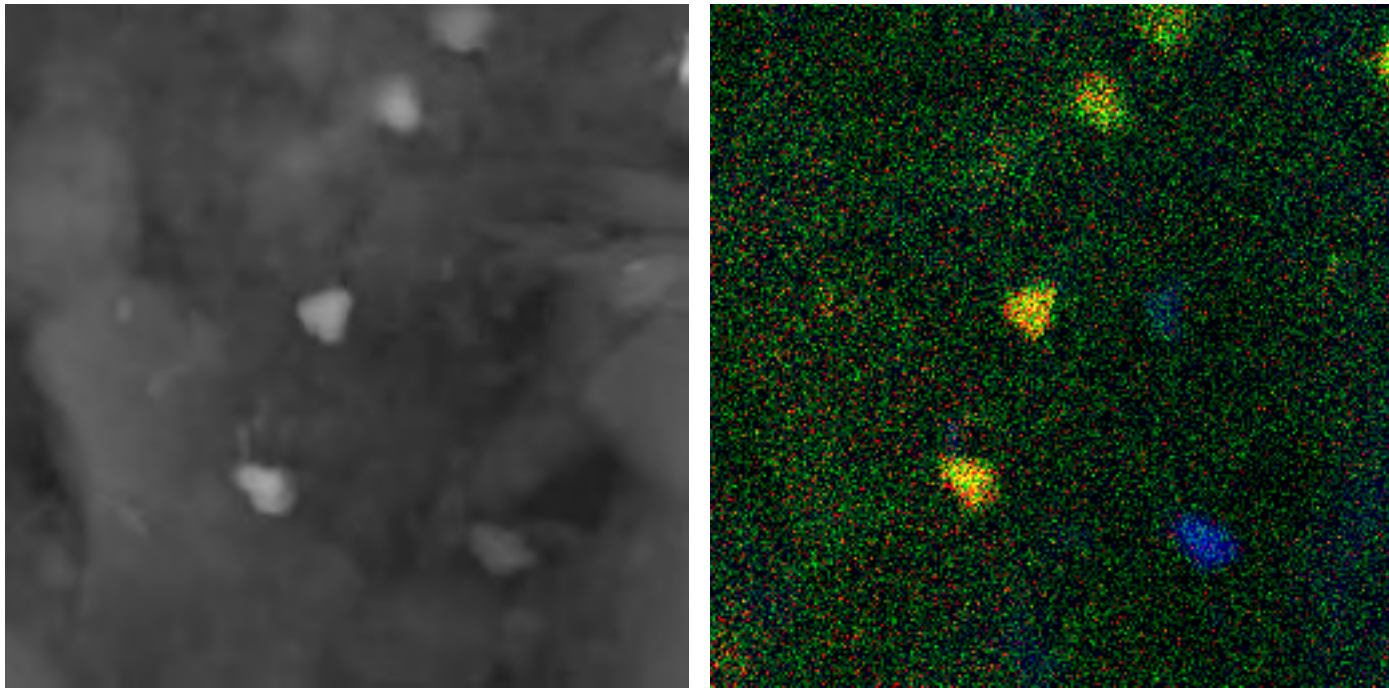
- 59 % кварций
- 34% (potassium feldspar) потассий
- 7% каолинит

Х-рэй Флуоресценная (XRF) на отходах шахты

	Состав элементов, $\mu\text{g g}^{-1}$							
	Si	S	Al	Fe	Mg	U	V	Ca
Undisturbed Soil	241,950	1,339	52,129	26,739	3,068	BDL*	BDL*	16,441
Mine waste1	235,563	223	69,533	15,259	181	2,248	15,814	855
Mine waste2	243,703	1,834	59,730	3,511	405	6,614	4,328	3,293

- Почвы с отходов урановых шахт были пререработанны кислотой ($\text{HCl} + \text{HF} + \text{HNO}_3$) установлено минимальное содержание 20-40 $\mu\text{g g}^{-1}$ As.
- $\mu\text{g g}^{-1}$ = частица на миллион

Сканирующая Электронная Микроскопия (SEM)



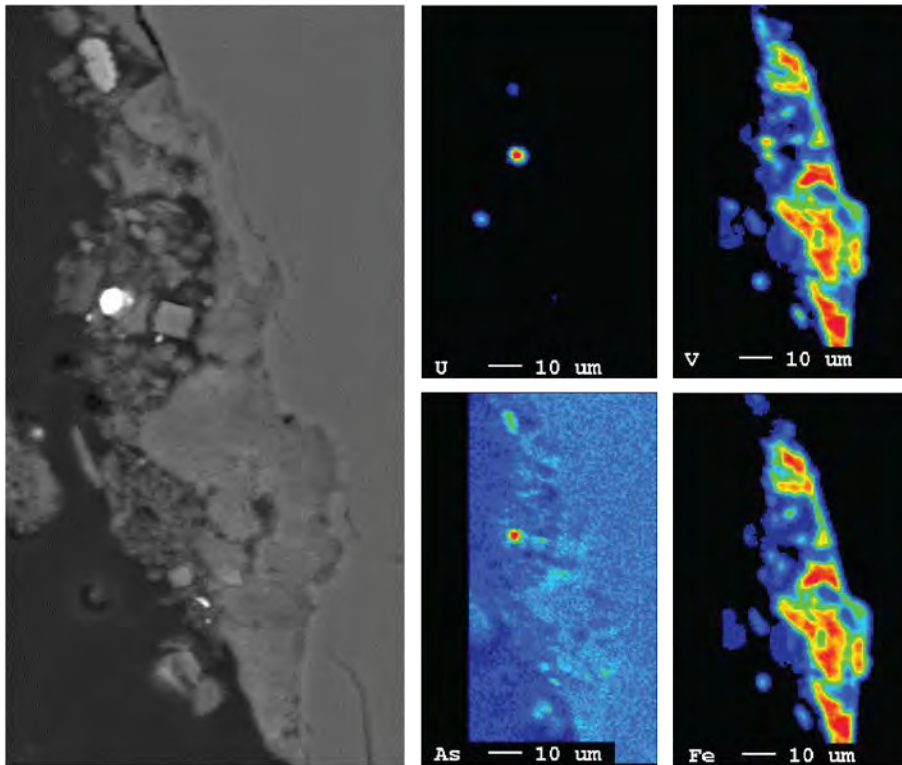
a) Back scattered-electron (BSE) SEM image.

b) Уран(красный) – Венадий (Зеленый) – Железо (синий)
состовная карта -BSE. Желтое --соединение U и V

Микропроба Блу Гап- Тачи

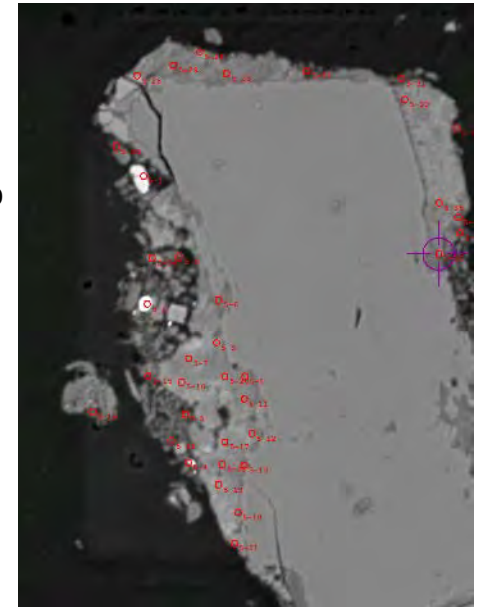
Интересующие поверхностные элементы

Качественные Результаты

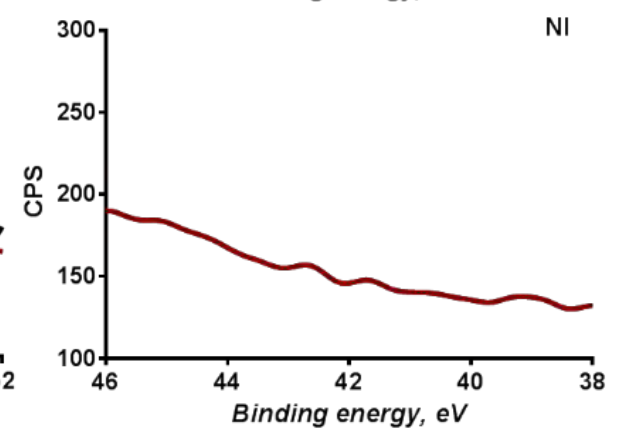
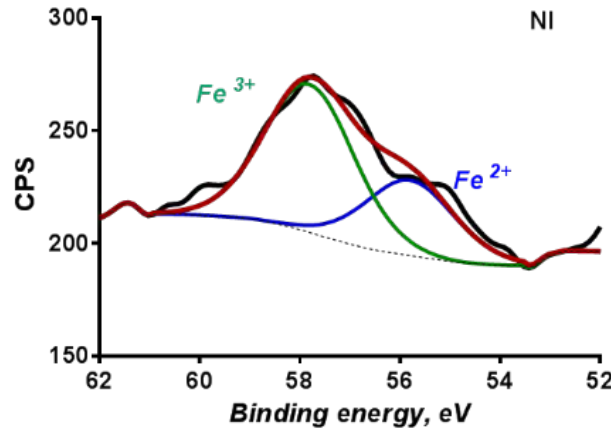
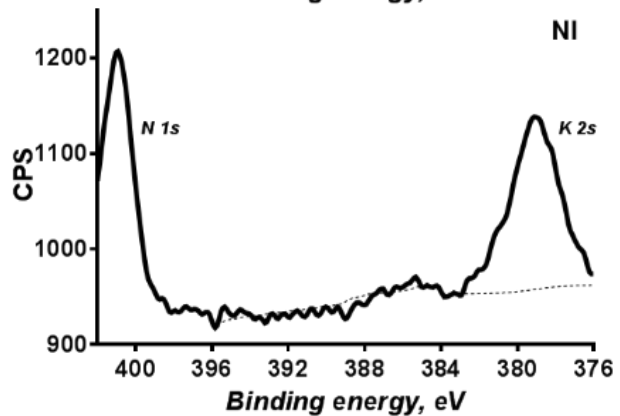
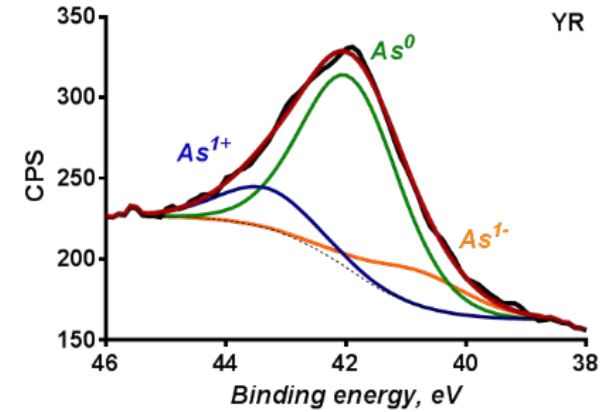
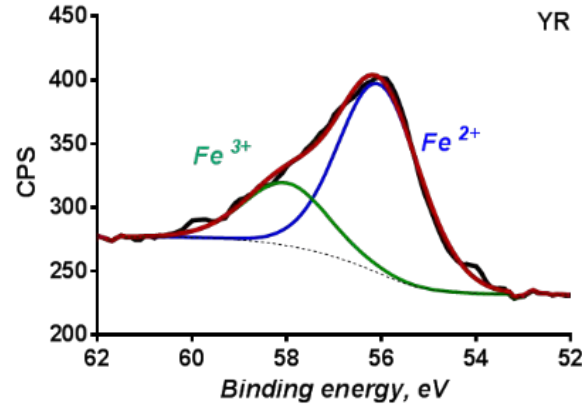
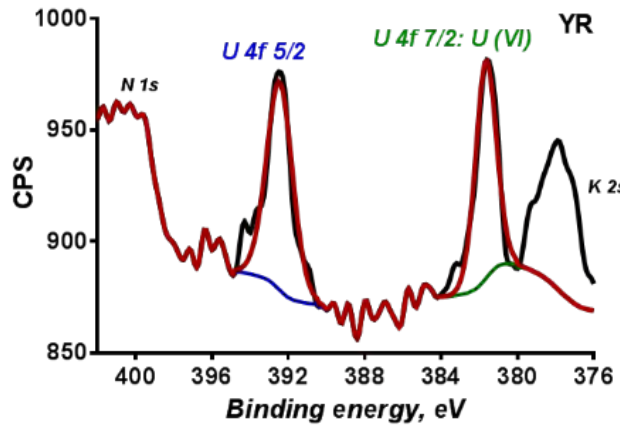


Количественные Результаты

U avg= 0.01%
As avg= 0.012%
V avg= 3.82%
Fe avg= 3.63%



Х-рэй Фотоэлектронная Спектроскопия (XPS)



- ~74% Fe(III) и 26% Fe(II) в нетроннутых почвах
- ~26% Fe(III) и 74% Fe(II) когда присутствуют U(VI), V(V), и As (0,I) .

Эксперименты по общей химической экстракции

Water Quality Data

Sample	Parameter		
	U ($\mu\text{g/L}$)	As ($\mu\text{g/L}$)	pH
Spring	163.2	5.7	7.4
Seep	135.4	9.6	3.8

В 50 mL пластмассовой пробирке наполненной 1g отложений:

- 10mM HCO_3^- (~pH 8.3)
- 10 mM ascorbic кислота, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (~pH 3.8).

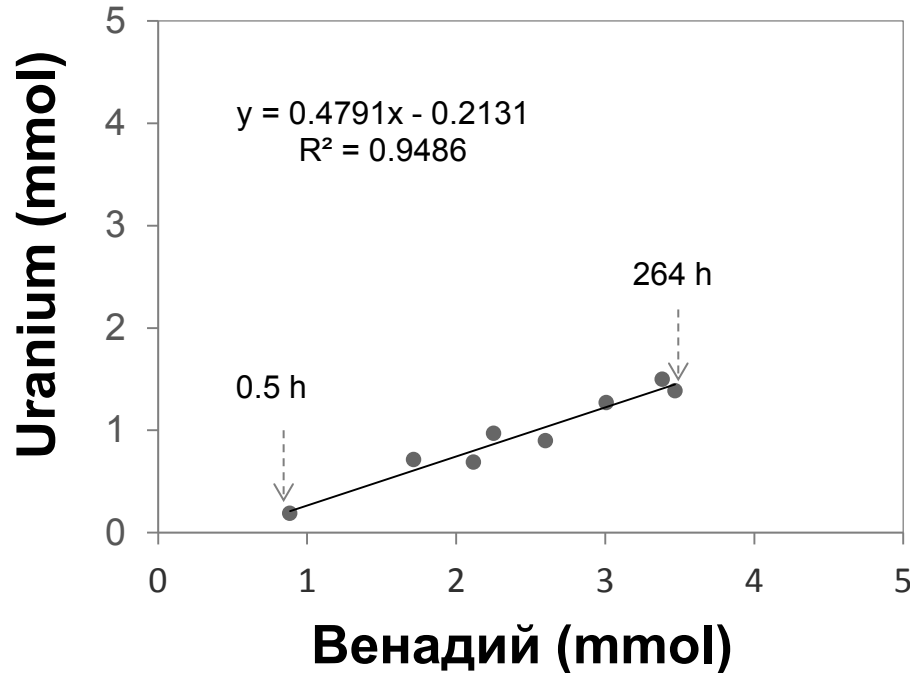
Общее время реакции = 264 часа. Пробы собраны в:
0.5, 1, 1.5, 2, 6, 24, 48, 96, 264 часов.

Пропущены через 0.22 μm фолтровую мембрану,
окисленность (2% HNO_3).

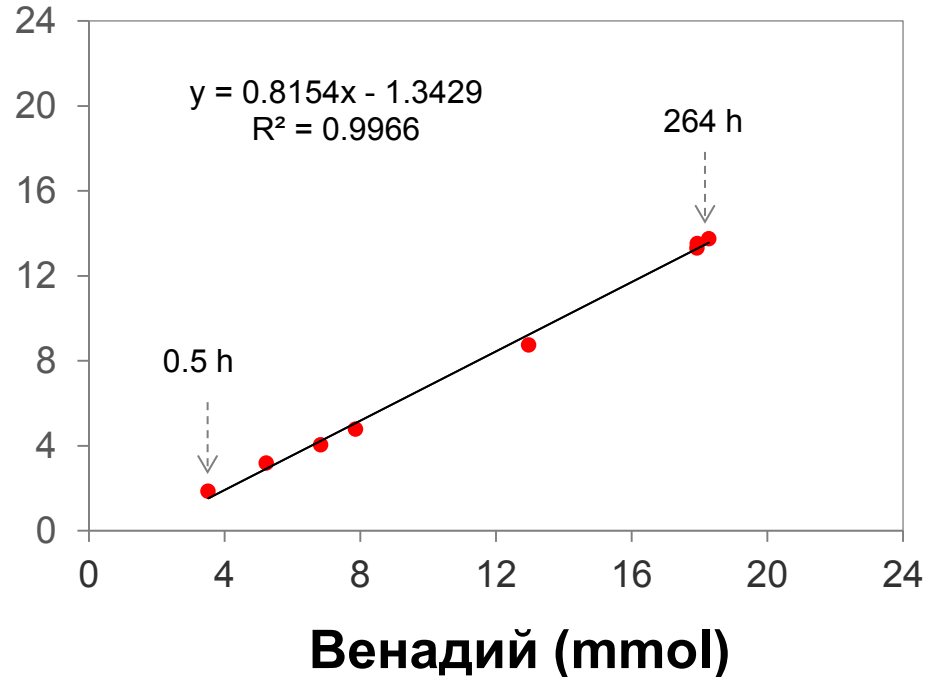
Измерения водных концентраций с ICP-MS.

Эксперименты: U vs. V

10 mM HCO_3^- (~pH 8.3)



10 mM $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (~pH 3.8)



Выброс урана ~ в 10 раз меньше с HCO_3^- чем с $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

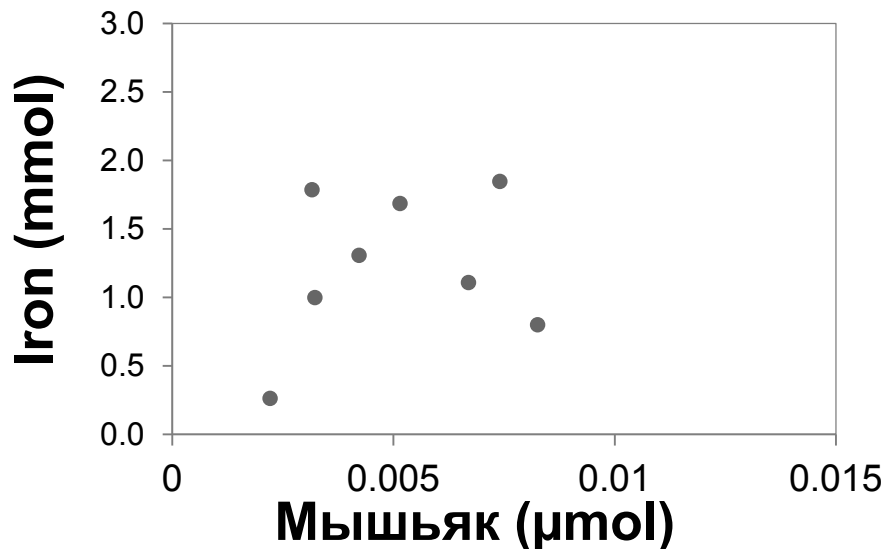
- Выброс ванадия был ~ в 5 раз ниже с HCO_3^- ниже с $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.
- Прямое соотношение между U и V выделениями.

Сноска:

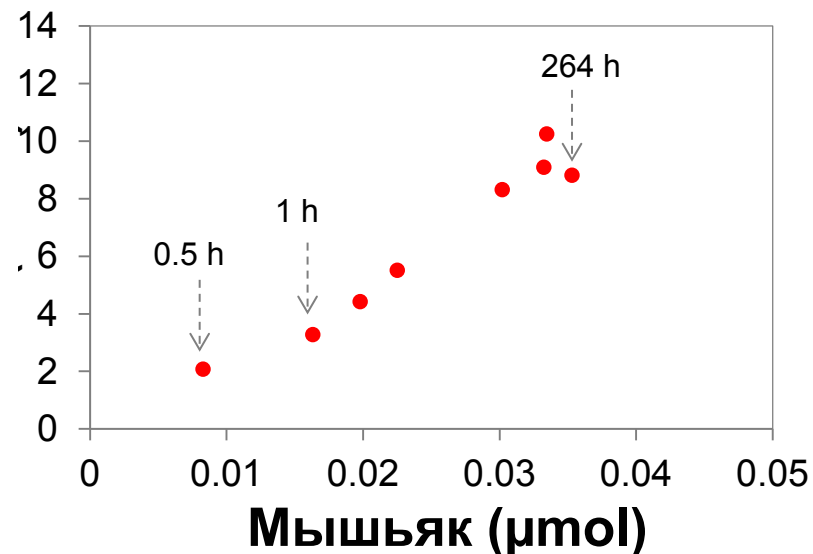
Карнотит $[\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$

Эксперименты: As или Fe

10 mM HCO_3^- (~pH 8.3)



10 mM $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (~pH 3.8)

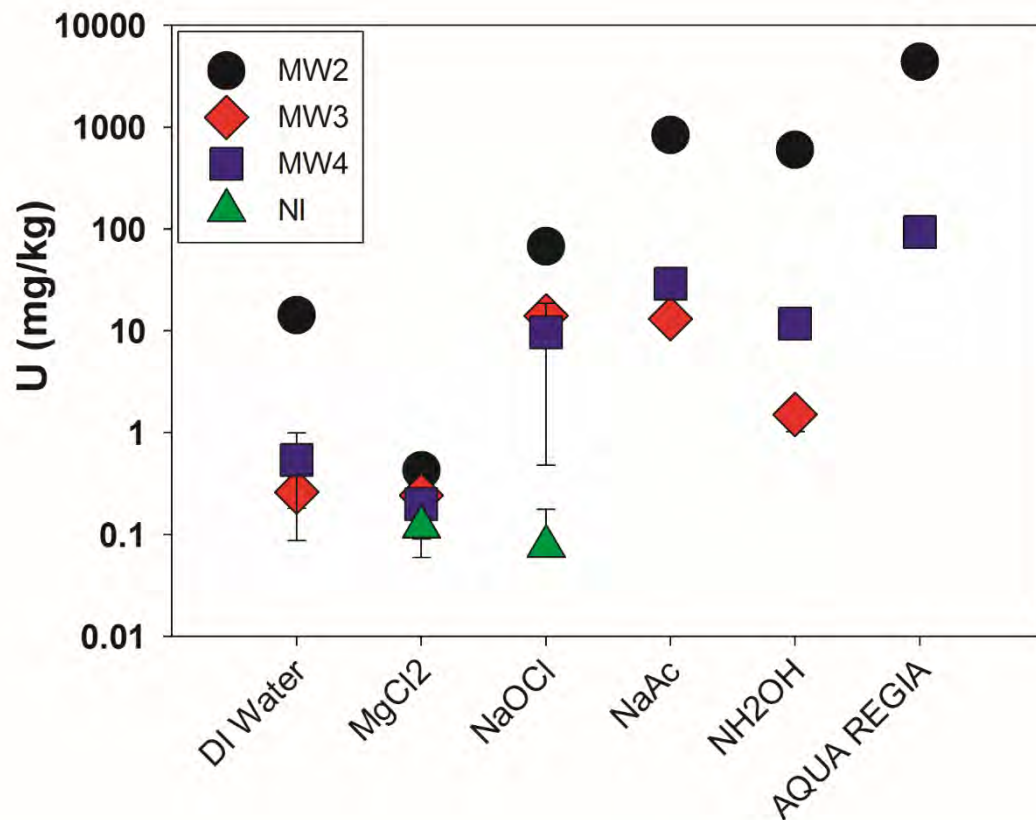


- ~ 25% As выходит с pH 8.3 (нет прямой ассоциации с Fe).
- ~ 46% of As выходит с pH 3.8 за один час.
- Наблюдаются некоторые взаимосвязи между As и Fe выходом после 1 часа реакций с отброса шахты с 10 mM $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (pH 3.8).

Последовательная Экстракция Блу Гап -Тачи

Являются ли As и U подвижными?

При каких химических условиях мобилизуются эти разновидности U и As?



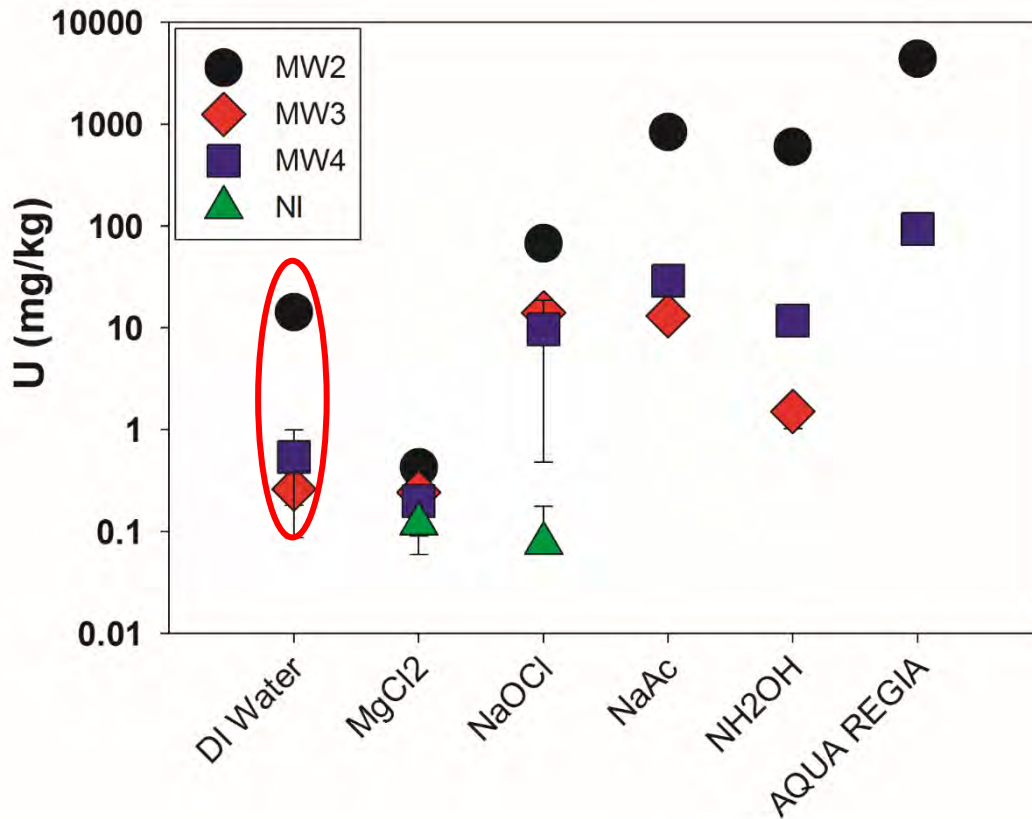
Уран is desorbed или
растворён из проб с
отходов шахт
XRF: U = 6,614 mg/kg

последовательные
экстракции:
U = 5,895 mg/kg

Последовательная Экстракция Блу Гап -Тачи

Являются ли As и U подвижными?

При каких химических условиях мобилизуются эти разновидности U и As?

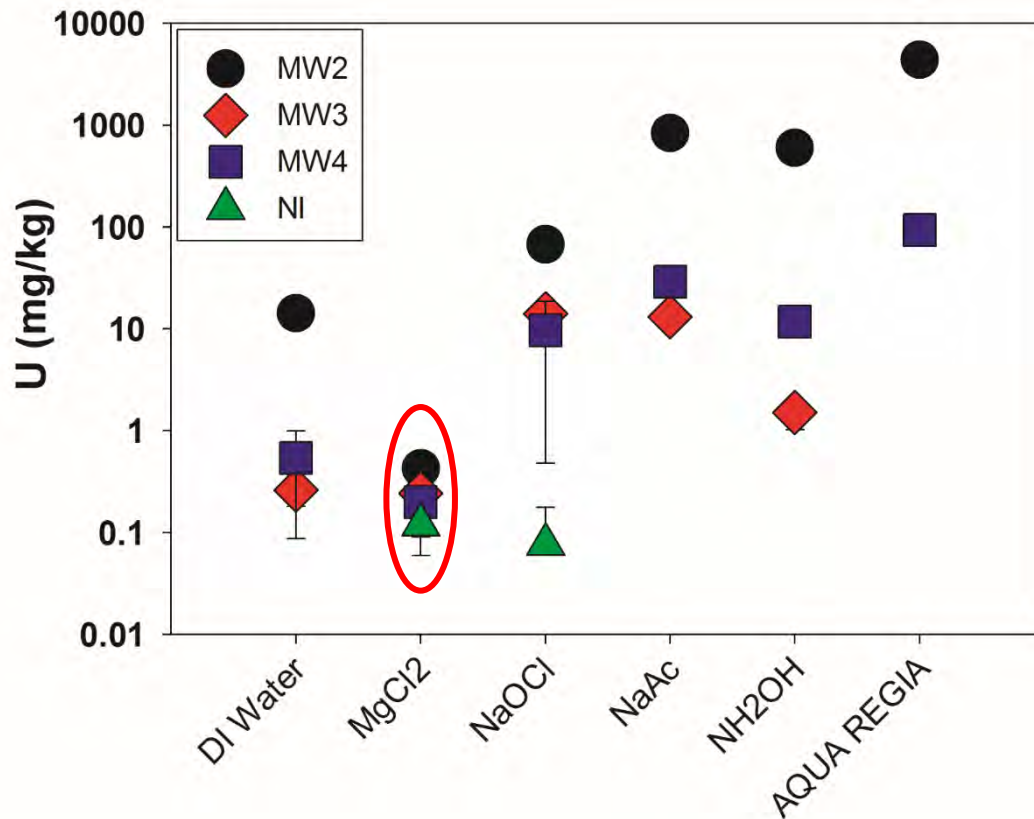


DI Вода
pH=7
Комнатная
Температура
Легко
Лабильный

Последовательная Экстракция Блу Гап -Тачи

Являются ли As и U подвижными?

При каких химических условиях мобилизуются эти разновидности U и As?



MgCl2

- pH=5

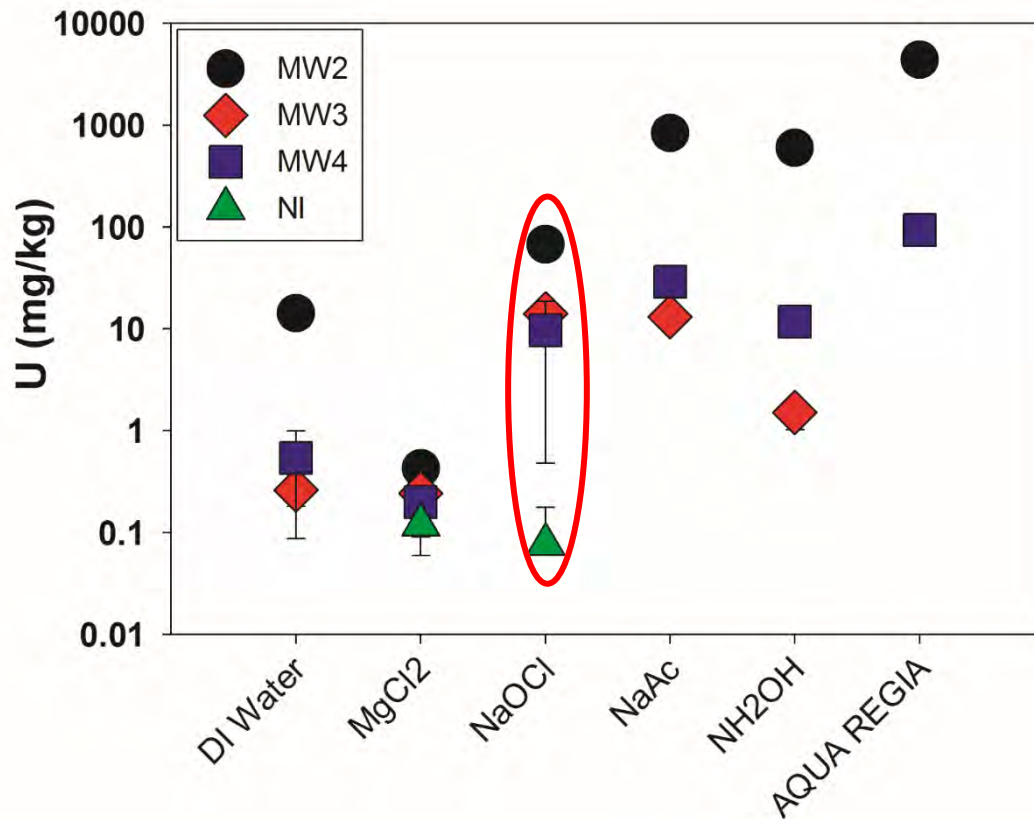
Комнатная темпер

- Pulls off outer sphere complexes (cation exchange)

Последовательная Экстракция Блу Гап -Тачи

Являются ли As и U подвижными?

При каких химических условиях мобилизуются эти разновидности U и As?



NaOCl

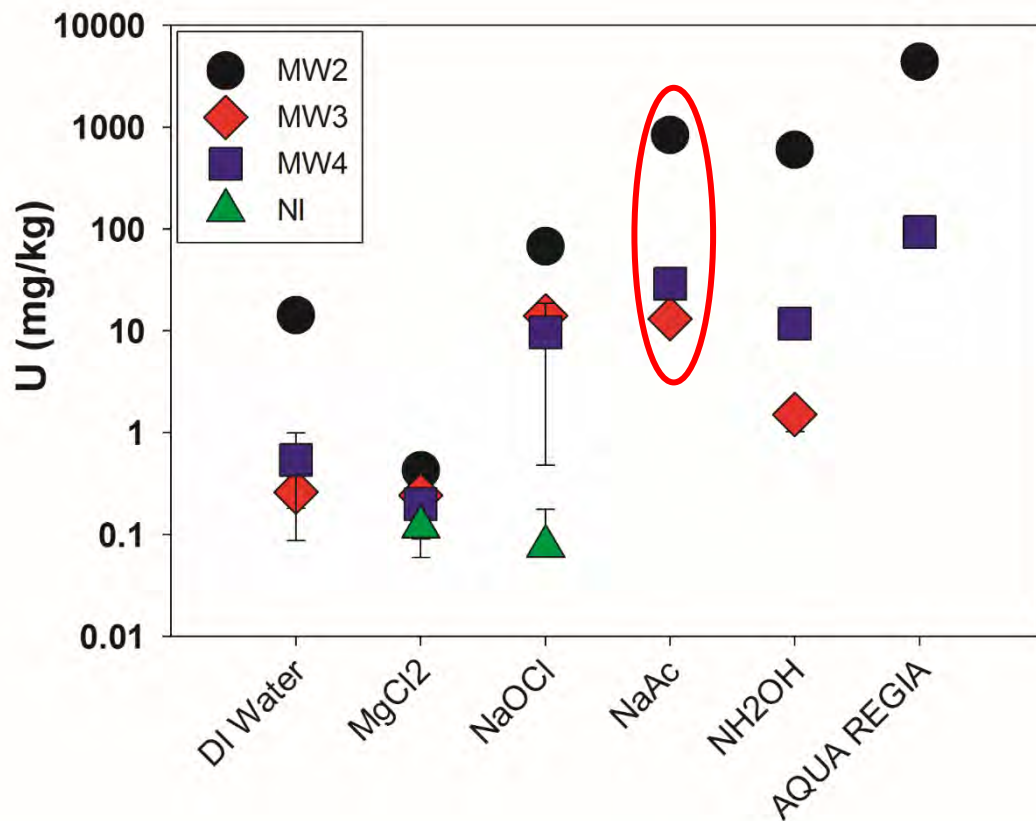
- pH=7.5
- 90°C
- Окислитель-
Окислить Fe и
сместить U



Последовательная Экстракция Блу Гап -Тачи

Являются ли As и U подвижными?

При каких химических условиях мобилизуются эти разновидности U и As?



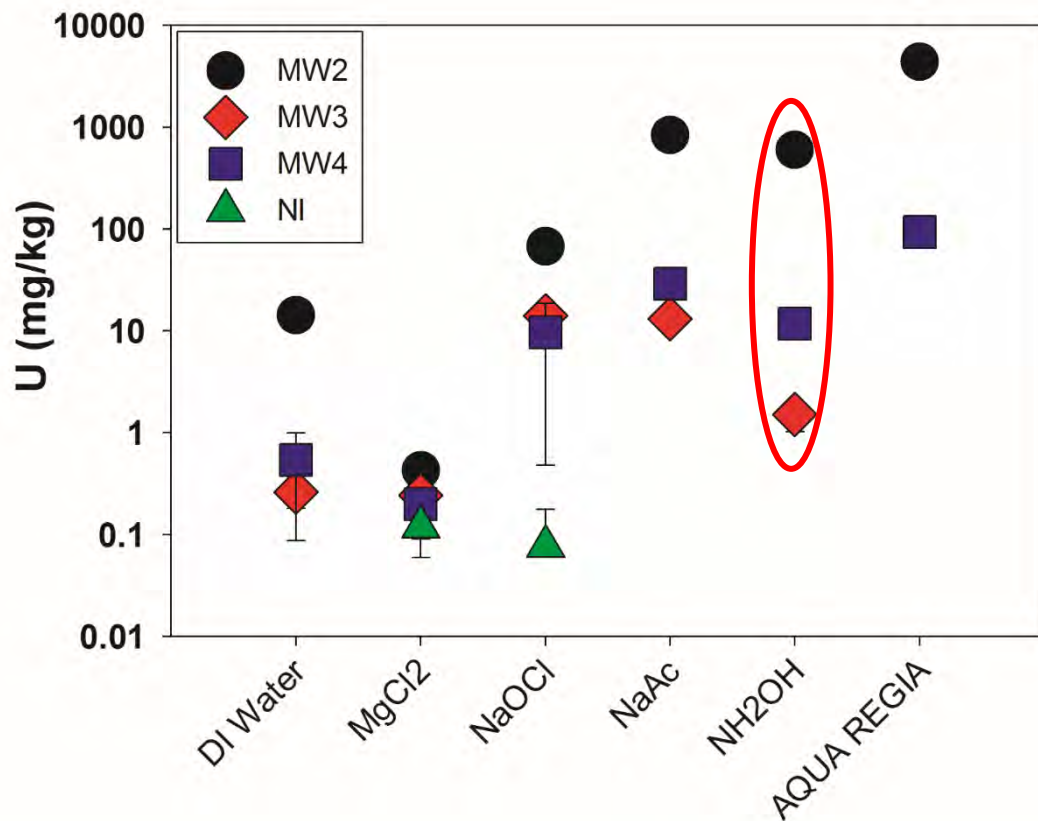
NaAc

- pH=4
- Комн Темпер
- Мягкая База

Последовательная Экстракция Блу Гап -Тачи

Являются ли As и U подвижными?

При каких химических условиях мобилизуются эти разновидности U и As?



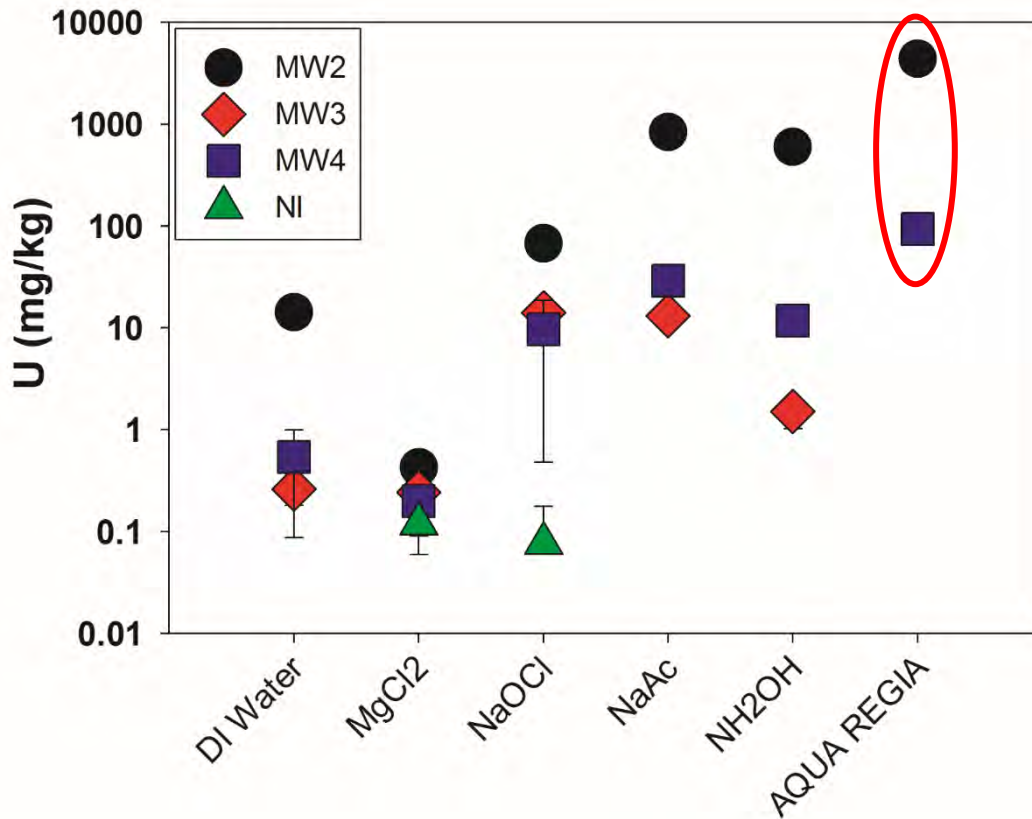
NH₂OH·HCl

- pH=2
- Комнат Темпер
- Уменьшитель

Последовательная Экстракция Блу Гап -Тачи

Являются ли As и U подвижными?

При каких химических условиях мобилизуются эти разновидности U и As?



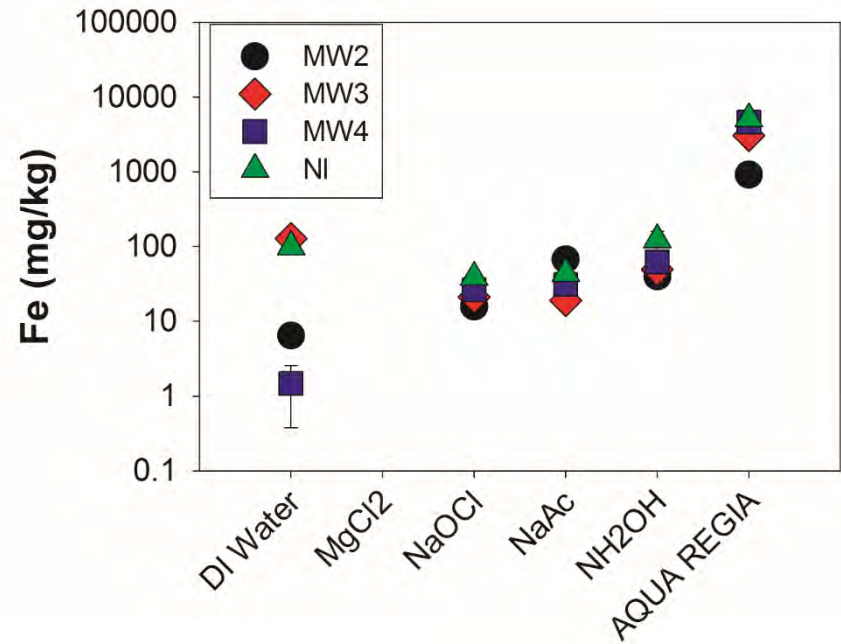
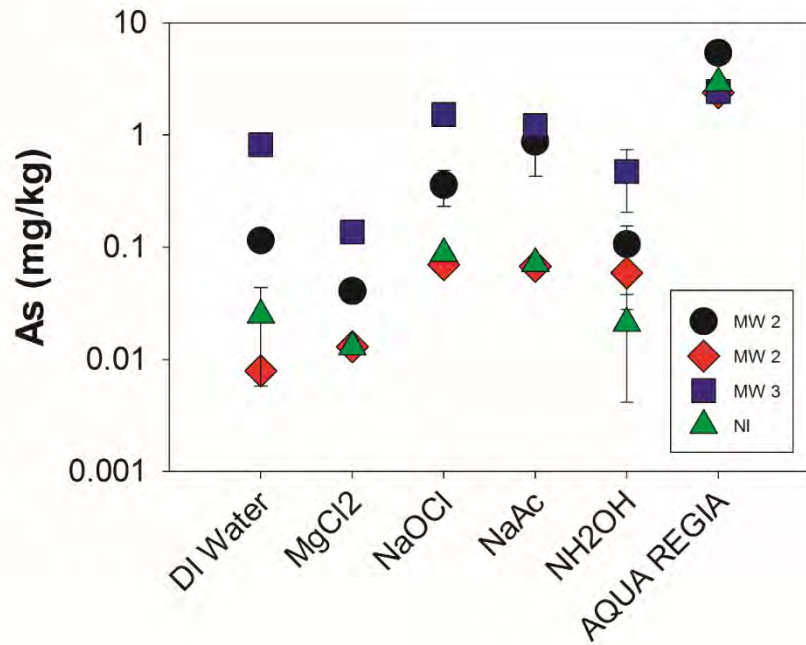
**Вода Regia
pH<2**

- **Комн. Темп.**
- **Коррозионно-
Производимые
остатки**

Последовательная Экстракция Блу Гап -Тачи

Являются ли As и U подвижными?

При каких химических условиях мобилизуются эти разновидности U и As?



Выводы

- U-V Фаза присутствует в отходах заброшенных шахт.
- U и As в отходах шахт могут попасть в воду при определённых условиях окружающей среды.
- Выплеск U –в 10 раз выше рН 3.8 по сравнению с 7.4.
- U, As, и Fe подвижные при различных химических реакциях.

Благодарность

Сотрудники

- Sumant Avasarala, Johanna Blake, Mehdi Ali, Kateryna, Artyushkova, Adrian Brearley (UNM)
- Christopher Hirani (UNM), Fernando Echeverria, Ernesto Echeverria (FIU)
- Christopher Shuey and Paul Robinson (SRIC)
- Sadie Bill and Christopher Nez (Tachee Uranium Concerns Committee)
- Juan Lezama-Pacheco (Stanford University)
- Mike Spilde (UNM)

Вопросы?



E-H₂O Research Group

