

**КОЛИЧЕСТВЕН ЕЛЕМЕНТЕН АНАЛИЗ НА ПРОБИ ОТ РАЙОНА НА
МИНИ БУХОВО****QUANTITATIVE ELEMENT ANALYSIS OF SAMPLES FROM MINE
REGION NEAR BUHOVO, BULGARIA****N. Arhangelova***Konstantin Preslavsky University of Shumen***E. Nikolova***Bulgarian Academy of Sciences - INRNE***K. Berovski***Bulgarian Academy of Sciences - INRNE***D. Dikov***Ecoengineering PM Ltd.***L. Kostov***Bulgarian Academy of Sciences - INRNE, Bulgarian Nuclear Regulatory Agency***R. Kostov***University of Mining and Geology-Sofia***M. Mladenov***Analytical Laboratory "DIAL" Ltd.***H. Protohristov***Bulgarian Academy of Sciences – INRNE***N. Uzunov***Konstantin Preslavsky University of Shumen***Abstract**

The elemental composition of samples of soil from the ground near the uranium mines Buhovo and waste material resulting from mining activities of uranium ore has been analyzed using X-ray fluorescence technique. Samples were taken from the meadow sites, from heaps of tailings from shafts and mines, located northeast of Sofia, between the cities of Buhovo and Seslavtsi at the southern slopes of Murgash part of the Balkan Range.

The quantity of uranium in the samples as well as the quantities of other heavy elements has been analysed. A comparison between the measured composition of these elements and the corresponding gamma activity has been conducted. The quantity of some other important from the ecological point of view elements such as Sr, Mn, Ni, Zn, Cu, As, Pb u Ba, etc., has been studied.

Keywords: uranium mines Buhovo, heavy metals, X-ray fluorescence, natural radioactivity

ВЪВЕДЕНИЕ

Дългогодишната производствена дейност, както и преработка на уранова руда в България, продължават да оказват влияние върху околната среда, значителен период след закриването на уранодобива [1], [2]. Поради това особено важни от екологична гледна точка са изследванията свързани с откриването на тежки и токсични метали в почвата и почвата и обработваемите селскостопански площи.

Едно от най-големите находища на уранова руда и заводи за преработката ѝ са разположени в южните склонове на Мургашкия дял на Стара планина, между градовете Бухово и Сеславци [3]. Находището е от жилин генетичен тип, със староалпийска възраст и с вертикален размах на орудяването около 600-700 m [4].

В резултат на провежданата дейност, почвите в района на урановото находище Бухово се оказват силно замърсени с радиоактивни елементи и тежки метали.

В настоящата работа са обобщени резултатите получени от проведения количествен елементен анализ на проби от почви и отпадъчен материал от руда, взети от хвостохранилища и табани в района на вече закритите мини Бухово.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Пробовземане и пробоподготовка

Пробите от почви са взети от 17 различни места, като в това число четири проби са взети от щолни, пет от табани, две хвостохранилища, пет фонове (ливадни, гранитен грус, Кремиковски манастир) и една проба от хидрозапълнена шахта „Чора“ фиг.1.

Координатите на точките на пробовземане са измерени с GPS-арпаратура на фирмата „GARMIN“, с точност 1-3 м.

Подробно описание на пробите е направено в Таблица 1.

Взетите проби бяха добре почистени, изсушени в лабораторна сушилня и стрити на прах с помощта на порцеланово хаванче. За провеждане на рентгенофлуоресцентен елементен анализ, беше подготвено количеството около 30 гр. от всяка от пробите.

Количествен елементен анализ

Количествен елементен анализ беше проведен едновременно на две спектрометрични системи за рентгенофлуоресцентен елементен анализ.



Фиг. 1. Карта на Буховското минно поле с обозначени точки на пробовземане

Таблица 1. Описание на точките на пробовземане и вида на пробите

проба	Място на пробовземане.
1	Ливада 100 м север от Щолна 93
2	Устие на Щолна 93, тъмна утайка
3	Почва под Кремиковски манастир
4	Участък V шахта, Основа на дере, източно от табан
5	Участък V шахта, Щолна 19, на 20 м северно от щолна
6	Табан V шахта
7	Табан на Щолна 32
8	Естествено разкрит Буховски гранит (грус)
9	Табан на Щолна 82, над Сеславски манастир
10	Ливада под Шахта „Чора“
11	Шахта „Чора“, Щолна 127, Грусиран буховски гранит
12	Шахта „Чора“, Шахта хидрозапълнена
13	Ливада 200 м северно от Бухово
14	Табан на Щолна 129
15	Старо хвостохранилище - Бухово
16	Ново хвостохранилище - Бухово
17	Ливада под Ново хвостохранилище - Бухово

Това бе направено с цел покриване на възможно най-голям диапазон за анализ на следови количества. Системите за РФА са калибрирани на базата на международно сертифицирани геоложки стандарти, като SL-1 и GM-8 на МААЕ и др.

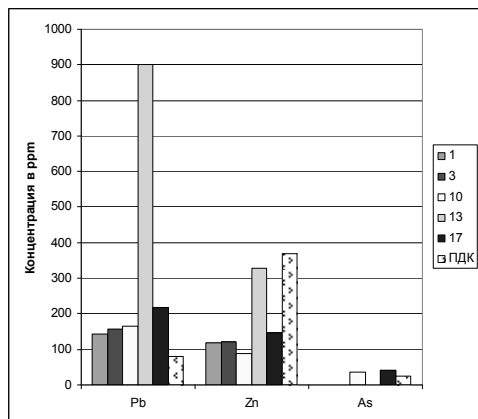
Едната от системите е с вграден пръстеновиден източник ^{241}Am с мишена от Dy, с активност 100 mCi. Детекторът е Si(Li) с разделителна способност по енергии 170 eV за 5,9 keV линията на Mn. Измерителната глава е на Amersham със защита от волфрам.

Втората система е с ^{238}Pu източник, с активност 100 mCi, с енергия на възбуждащите линии от 13 и 17 keV. Това лъчение се използва за определяне на К-линиите на средно-леките елементи от К до Sr. Детекторът е от тип SDD (Silicon Drift Detectors) със Si пластина с охлаждане чрез Пелтие елемент, и има разделителна способност по енергии 170 eV за 5,9 keV.

Обработка на спектрите от РФА беше извършена с помощта на програмата „X-ray fit“.

Споменатите по-горе спектрометрични системи се намират в Лабораторията за рентгено-флуоресцентен елементен анализ към Института за ядрени изследвания и ядрена енергетика при БАН гр. София.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ



Фиг. 2. Концентрация на Pb, Zn и As в почвените проби.

Условно тежките метали се разделят в три групи по степен на опасност за човека [5]:

- Hg, Cd, Pb, As, Se, Zn, Ti – 1 група
- Co, Ni, Mo, Cu, Cr – 2 група
- Ba, V, Mn, Sr, Al – 3 група

Най-опасни за здравето на човека се явяват елементите от 1-ва група.

Измерени са общо 17 проби, взети от различни места в района на мини Бухово. След проведен рентгенофлуоресцентен елементен анализ беше установено наличието на следните химични елменти: Rb, Sr, Y, Zr, Ti, Cr, Mo, Sn, Sb, I, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cs, Ba, La, Ce, Pb и U.

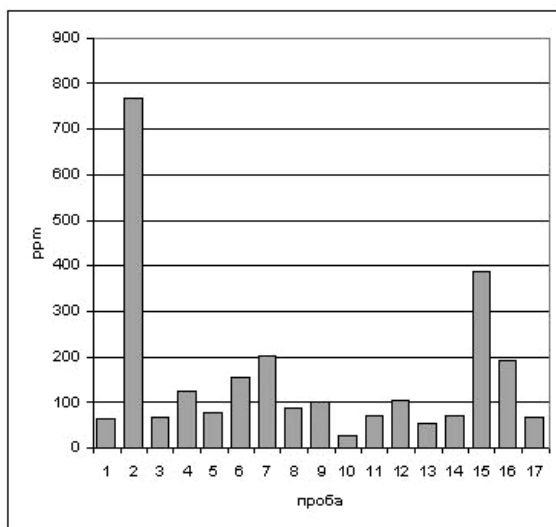
В Таблица 2 са представени концентрациите в ppm ($\mu\text{g/g}$) на елементите от изследваните проби. Елементите, открити в пробите са подредени в съответствие с трите по-горе цитирани групи. В последният ред от Таблица 2 са дадени минималните и максималните пределно допустими концентрации (ПДК) за някои химични елементи. Тъй като ПДК зависят от киселинността на почвата (pH), горният ред от стойностите на ПДК показани в таблицата се отнася за почви с минимална киселинност (3,5 pH), а долният ред за почви с максимална киселинност (8 pH) съгласно Наредба №3 за норми относно допустимото съдържание на вредни вещества в почвата [6].

Таблица 2. Концентрация на измерените елементи в пробите

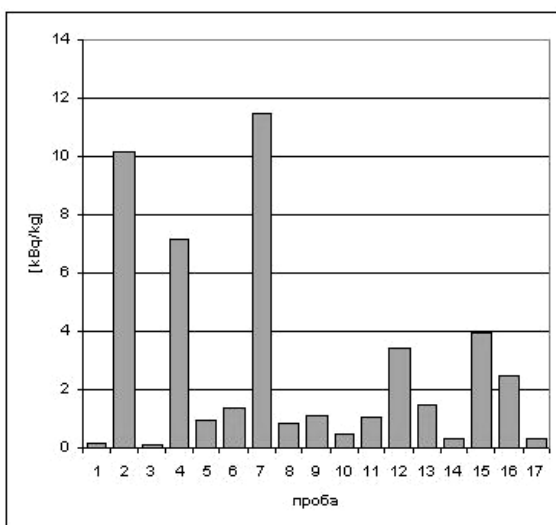
Проба №	Елемент/Концентрация (ppm)							
	1 група			2 група		3 група		
	Pb	Zn	As	Ni	Cu	Ba	Mn	Sr
1	144	119	-	40	32	1043	550	161
2	-	80	990	-	-	616	-	350
3	156	120	-	-	10	570	50	182
4	382	247	253	141	81	634	1430	130
5	243	257	121	85	28	1100	1340	180
6	371	147		227	141	1780	2030	164
7	1700	238	110	50	97	480	-	61
8	120	261	50	-	-	2360	864	534
9	1600	142	220	-	38	593	-	122
10	166	87	35	20	50	1920	700	285
11	100	102	330	-	12	2270	1100	478
12	266	162	156	52	173	1270	650	274
13	900	328	-	45	20	1275	2060	171
14	740	170	188	48	44	1030	-	98
15	884	224	150	-	850	950	1140	200
16	200	78	-	51	90	230	4400	304
17	218	145	40	50	30	1780	750	134
ПДК	<20	<20	<25	<25	<15	-	-	-
mg/kg	<80	<370		<70	<280			

Във всички проби е открито наличие на уран, което се потвърждава и от резултатите от проведения гама-спектрометричен анализ за същите проби (Фиг. 3 а) и б)) [7].

От съществена важност за нас са откритите химични елементи в петте почвени проби (Проба 1, 3, 10, 13 и 17), тъй като те ни дават възможност да определиме степента на замърсяване на почвата в района с тежките метали.



а)



б)

Фиг. 3. а) Количеството открит уран чрез РФА б) Специфична активност на ²³³U определена чрез гама-спектрометричен анализ

Получените стойности за оловото са над ПДК по Наредба №3, като количеството е съществено особено за проба 13, която е взета от ливада разположена на 200 м северно от гр. Бухово. Стойностите получени за цинк са между минималната и максималната стойности цитирани в Наредба № 3 в зависимост от рН на почвата. В проби 10 и 17 взети съответно от Ливада под Шахта „Чора” и Ливада под Ново хвостохранилище - Бухово е установено наличие на As в количества превишаващи ПДК по Наредба №3.

От втората група на тежките метали са открити количества от Ni и Cu. Значителни количества от никел са открити в проби 4 и

6 взети от Участък V шахта (Основа на дърво, източно от табана) и Табан V шахта. Количества от мед са открити в проби 6, 12 и 15, съответно взети от Участък V шахта, Шахта „Чора”, Шахта хидрозапълнена и Старо хвостохранилище – Бухово.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Замърсяване на почвата с тежки метали е особено опасно, защото те са устойчиви, както са устойчиви и радионуклидите от естествените радиоактивни семейства. Попадайки в растенията, животните и човека съответно по хранителната пирамида е възможно да причиняват значителни проблеми свързани със здравословното състояние на населението.

В настоящата работа е направен количествен елементарен анализ на повърхностния почвен слой и отпадъчните материали от добива и преработката на уранова руда, взети от хвостохранилища, табани и ливади в близост до мини Бухово. Получените стойности са сравнени с Наредба № 3.

Очакванията ни за наличие на уран във всички проби бяха потвърдени от проведенния рентгенофлуоресцентен елементарен анализ. От Фиг.3 може да се установи значително съответствие между данните от различните видове измервания.

Направена е връзка между резултатите получените от РФА и тези от гама-спектрометричните изследвания за наличието на уран в пробите.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Постановление № 163 на МС/20.08.1992 г. за прекратяване на дейността по добив на уран (дв. бр. 71 от 1992; изм., бр. 90 от 1992 г., бр., 2 от 1994 г.)
- [2] Постановление № 56 на МС/29.03.1994 г. за поэтапно прекратяване на дейността и ликвидиране на последствията от добива и преработката на уранова суровина (ДВ. бр.28/01.04.1994 г., изм., бр. 101 от 1995 г., бр. 105 от 1996 г.)
- [3] <http://bg.wikipedia.org/wiki/Бухово>
- [4] Божков, И. 2000. Алпо-хималайската уранова провинция и мястото на българските уранови находища в нея, Минно дело и геология, 6-7, 56-59.

- [5] С. Стоянов, Тежки метали в околната среда и хранителните продукти. – Токсично увреждане на човека, клинична картина, лечение и профилактика, София, 1999 г.
- [6] Наредба №3 за норми относно допустимото съдържание на вредни вещества в почвата (ДВ. бр. 39 от 16 Април 2002 г.)
- [7] N. Arhangelova, H. Hristov, V. Veleв, N. Uzunov, I. Penev, K. Berovski, D. Dikov, L. Kostov, Ch. Stoyanov, M. Mladenov, S. Todorov, P. Protohristov, Natural radionuclides abundance in the region of Buhovo uranium-mines, Bulgaria, to be published in International Scientific Conference, Unitech, Proceedings, Gabrovo, 2010