

На правах рукописи

САБОДИНА МАРИЯ НИКОЛАЕВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ
СОЗДАНИИ ТЕХНОГЕННО-ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА
НА ОСНОВЕ ГЛИН**

Специальность 02.00.14. – Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва-2008

Работа выполнена в лаборатории экологических проблем обращения с радиоактивными и токсичными отходами Института Физической Химии и Электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Захарова Елена Васильевна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук
Гелис Владимир Меерович
(ИФХЭ РАН)

доктор химических наук
Очкин Александр Васильевич
(РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Ведущая организация:

Институт Геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского РАН

Защита диссертации состоится «06» марта 2008 года в 16-30 на заседании Диссертационного совета Д 002.259.02 в Институте Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, конференц-зал, телефон для справок 8(495) 955-46-56.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФХЭ РАН (Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4).

Автореферат диссертации разослан « » февраля 2008 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.259.02, к.х.н.



Платонова Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Развитие атомной энергетики приводит к накоплению значительных количеств радиоактивных отходов (РАО), для локализации которых необходима разработка эффективных и экологически безопасных методов. Общеизвестно, что единственным способом обращения с такими отходами является размещение их в геологических формациях, учитывая, что потенциальная опасность актинидов сохраняется сотни тысяч лет. При этом необходимо создание многобарьерной системы защиты, которая должна предотвратить попадание радионуклидов в среду обитания человека. Система включает такие инженерные барьеры как матрица, содержащая РАО, контейнер, стенки хранилища и сорбирующая засыпка, а так же породы, вмещающие хранилище. В одних странах такие хранилища только проектируются, в других - строятся. В нашей стране рассматриваются несколько площадок в различных геологических формациях для создания хранилищ отвержденных РАО и ОЯТ, например, Нижнеканский горный массив.

В настоящее время в России РАО и ОЯТ размещаются на предприятиях ЯТЦ в приповерхностных хранилищах, большинство из которых создавали как временные. Они сыграли положительную роль в обеспечении радиационной безопасности окружающей среды. Однако, хранилища находятся в эксплуатации 35-40 лет и уже не удовлетворяют действующим нормативным требованиям к долговременному хранению радиоактивных отходов. Выполнение таких требований возможно только при условии создания дополнительных противомиграционных и противифльтрационных барьеров в существующих поверхностных хранилищах различного типа: приреакторных хранилищах, шламонакопителях, бассейнах и т.д.

При создании новых хранилищ РАО и обосновании продления срока эксплуатации действующих хранилищ необходимо исследовать возможность использования различных материалов для сооружения инженерных противомиграционных (техногенно-геохимических) барьеров. Поэтому изучение взаимодействия радионуклидов с материалом барьера в условиях хранилища РАО является актуальной задачей, требующей комплексного подхода, учитывающего роль различных факторов.

Цели работы

Целью работы является изучение закономерностей взаимодействия радионуклидов с различными материалами защитных барьеров; проведение сравнительного анализа эффективности их использования; выявление факторов, определяющих возможность использования природных материалов для создания техногенно-геохимического барьера в местах хранения РАО. Исследования включают:

☑ изучение процессов, происходящих при контакте растворов различного состава, содержащих $^{237}\text{Np(V)}$, $^{238}\text{U(VI)}$ ^{137}Cs , с материалами геохимического барьера (бентонит, песчано-глинистые породы);

- ☑ определение форм нахождения Np , U , Cs в материалах барьера;
- ☑ установление механизмов сорбции радионуклидов на бентоните, горных и песчано-глинистых породах;
- ☑ исследование поведения ионных и коллоидных форм Np и U ;
- ☑ изучение распределения радионуклидов при взаимодействии с породами, вмещающими хранилище.

Объекты исследования

Объектами исследования явились:

- ☑ бентонит Хакасского месторождения, рассматриваемый в качестве материала противомиграционного барьера при создании хранилища отвержденных РАО в условиях Нижнеканского горного массива;
- ☑ горные породы (керны) из скважин, пробуренных в районе предполагаемого захоронения отвержденных высокоактивных отходов (ВАО);
- ☑ песчано-глинистые породы из месторождений Томской области, рассматриваемые в качестве материала геохимического барьера в действующих приповерхностных хранилищах твердых РАО на территории ФГУП «Сибирский Химический Комбинат».

Научная новизна

Впервые установлено, что восстановительные условия поровых вод бентонита способствуют переходу радионуклидов в низшие степени окисления, соединения которых малорастворимы и обладают ограниченной подвижностью в данных условиях.

Установлена сорбция нептуния и урана на коллоидных частицах бентонита, что может способствовать повышению подвижности радионуклидов при создании инженерных барьеров из бентонита.

С использованием методов альфа-трековой радиографии и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией (СЭМ-ЭДС) выявлены минералы горных пород, на которых наблюдается преимущественная сорбция Np и U .

Для изучения механизма поглощения радионуклидов песчано-глинистыми породами предложено исследовать фракции с различным размером частиц. Это позволило установить значительное влияние пленок соединений железа, формирующихся на поверхности частиц кварца, на сорбцию U и Np . Установлен химический состав пленок с использованием различных методов: сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией, просвечивающей электронной микроскопии в сочетании со спектроскопией характеристических потерь энергии электронов, мессбауэровской спектроскопии и химического анализа.

Практическая значимость

Результаты, полученные в ходе проведения комплексных исследований бентонита Хакасского месторождения и вмещающих горных пород, будут использованы при проектировании хранилища отвержденных РАО в Нижнеканском горном массиве.

В ходе проведенных исследований были даны рекомендации по использованию природных материалов, характеризующихся повышенным содержанием глинистых минералов группы монтмориллонита и соединений железа, в качестве противомиграционных барьеров. Показано, что природные песчано-глинистые породы, отобранные из месторождений, находящихся вблизи хранилищ РАО, благодаря высокой сорбционной способности, минералогическо-геохимической стабильности свойств в условиях хранилища и по экономическим показателям пригодны для использования при создании противомиграционного барьера в существующих хранилищах твердых радиоактивных и токсичных отходов.

Положения, выносимые на защиту

- доказательство восстановления Np(V) и U(VI) в поровых водах бентонита;
- установление роли коллоидных частиц в процессах сорбции Np и U на бентоните;
- выявление зависимости сорбции Np(V) и U(VI) от минерального состава горных пород: преимущественная сорбция нептуния на минералах горных пород, содержащих Fe , La , Ce , Sn , Ti ; преимущественная сорбция урана оксидами железа и встраивание его в кристаллическую решетку минералов, содержащих редкоземельные элементы - монацит и ортит;
- независимость сорбции Np и U , входящих в состав коллоидных частиц бентонита, от минерального состава исследованных горных пород;
- влияние на сорбцию U и Np пленок соединений Fe(III) , образованных на поверхности минеральных зерен, как в крупной, так и в мелкой фракции песчано-глинистой породы;
- установление распределения Fe(II) и Fe(III) в различных минеральных фазах;
- установление механизмов сорбции Cs , Np , U на бентоните, горных и песчано-глинистых породах.

Апробация работы

Результаты данной работы были представлены в виде устных и постерных докладов на Всероссийских и международных конференциях:

- Международная конференция студентов и аспирантов "Ломоносов 2004", "Ломоносов 2005", "Ломоносов 2006", "Ломоносов 2007";
- Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2004), 20-21 апреля 2004, Москва;
- Третья Всероссийская молодежная научная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики, 24-27 мая 2004, Нижний Новгород;
- Третья междисциплинарная конференция с международным участием (НБИТТ), 21-23 июня 2004, Петрозаводск;
- Первая Всероссийская школа по радиохимии и ядерным технологиям, 23-28 августа 2004, Озерск;

- 6th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, 29 August - 3 September 2004, Aachen/Germany;
- 10th International Conference on Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere, 18-23 September 2005, Avignon, France;
- 2th International Meeting "Clays in Nature and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement", 14-18 March 2005, Tours, France;
- International Conference "Physical and chemical bases of technologies of 21 centuries", 30 May - 4 June 2005, Moscow;
- Russian - Finnish Symposium on Radiochemistry, 18-23 November 2005, Saint Petersburg;
- International Conference on Application of Radiotracers in Chemical, Environmental and Biological Sciences, 23-27 January 2006, Kolkata, India;
- 15-th Radiochemical Conference, 23-28 April 2006, Mariánské Lázně, Czech Republic;
- Пятая Российская конференция по радиохимии "Радиохимия 2006", 23-28 октября 2006, Дубна;
- Всероссийский конкурс инновационных проектов аспирантов и студентов по приоритетному направлению "Рациональное природопользование", 18-23 сентября 2006, Ярославль;
- Международная конференция "Геохимия Биосферы", 15-18 ноября 2006г, Москва;
- XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 23-28 сентября 2007.

Публикации

Материалы, вошедшие в диссертационную работу, опубликованы в 30 печатных изданиях, в том числе 3 статьях в российских и зарубежных научных журналах и 20 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях. Результаты работы были представлены на семинарах кафедры радиохимии Химического факультета МГУ и ИФХЭ РАН.

Автор принимала участие в Первой Российской школе по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2004) и в 4-ой летней школе «Summer School on Actinide Science and Applications», организованной институтом трансурановых элементов (Германия, Карлсруе, 2007). Представленная автором работа была отобрана для участия во втором туре и отмечена на Всероссийском конкурсе инновационных проектов аспирантов и студентов по приоритетному направлению "Рациональное природопользование", 18-23 сентября 2006, Ярославль.

Автор награждена дипломами: диплом I степени на Международной конференции 15-th Radiochemical Conference, Мариинские Лазны, Чехия, апрель 2006 и Молодежной конференции "Ломоносов 2006", а так же дипломом II и III степени на Молодежных конференциях "Ломоносов 2005" и "Ломоносов 2004" соответственно. В 2007 году автор удостоена премии имени В.И. Спицына среди молодых ученых ИФХЭ РАН и первой премией среди молодых ученых ИФХЭ РАН в 2006 году.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 05-03-33028а и 05-03-32129-а) и МНТЦ (грант 2377).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы основные цели, показана научная новизна работы и практическая значимость полученных результатов.

В обзоре литературы (Глава 1) описывается состояние проблемы обращения с РАО, рассматриваются различные типы противомиграционных барьеров, используемых в хранилищах РАО; обсуждаются формы существования и механизмы миграции радионуклидов в окружающей среде. Рассмотрены различные физико-химические процессы, происходящие в системе вода-порода и математические модели их описывающие. На основании анализа литературных данных определены основные направления работы и обоснован выбор объектов исследования.

В экспериментальной части работы (Глава 2) описаны подходы и методы, использованные для диагностики исследуемых образцов, методы проведения сорбционных экспериментов, методики определения степеней окисления и форм нахождения радионуклидов в твердой фазе. Описаны условия проведения экспериментов по изучению растворимости радионуклидов в поровых водах бентонита и исследованию коллоидообразования в системе вода-бентонит.

Глава 3 состоит из 3-х частей, в каждой из которых отдельно рассматриваются бентонит, как материал для противомиграционного барьера в проектируемом хранилище отвержденных РАО; горные породы из скважин Енисейского участка Нижнеканского горного массива, как породы, вмещающие хранилище РАО; песчано-глинистые породы из месторождений Томской области, как материал для противомиграционного барьера в действующих хранилищах твердых РАО.

Бентонит, как материал для создания противомиграционного барьера

В результате комплексных геолого-геофизических и гидрогеологических исследований, проведенных в 90-х годах прошлого столетия, организациями Минатома РФ, Российской Академии Наук, геологами Красноярского края, в северной части Нижнеканского массива был выделен ряд потенциальных площадок для сооружения могильников ВАО¹. В качестве дополнительного противомиграционного барьера в многобарьерной системе, при создании подземного хранилища отвержденных ВАО и ОЯТ, рассматривается бентонит Хакасского месторождения.

¹ Ковалев В.П., Мельгунов С.В., Пузанков Ю.М., Раевский В.П. Предотвращение неуправляемого распространения радионуклидов в окружающую среду. Новосибирск, изд. СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1996, 163с.

Характеристика бентонита

При выполнении исследований использовали промышленный образец бентонита Хакасского месторождения, переведенный в натриевую форму. Несмотря на то, что средний размер частиц составляет около 3 мкм (определено методом динамического светорассеяния), из результатов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) следует, что в растворе присутствуют и частицы нанометрового размера. Последнее может влиять на сорбцию радионуклидов и их подвижность в составе коллоидных частиц. Значение удельной поверхности бентонита (определено по адсорбции азота с использованием уравнения БЭТ) составляет 29,7 м²/г, что несколько ниже значений, приведенных в литературе для бентонита из других месторождений.

Основным минералом в составе бентонита является монтмориллонит и далее по убывающей - кварц, альбит и другие минералы. Присутствие в незначительных количествах магнетита ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$) обеспечивает слабо восстановительную среду поровых вод ($E_h = -98$ мВ), в которых содержатся, преимущественно, карбонаты и сульфаты щелочных и щелочноземельных элементов.

Емкость катионного обмена (ЕКО) образца бентонита, определенная по адсорбции ²²Na, составляет 80 мг-экв/100 г бентонита; доля в сорбционной емкости рН-зависимых (гидратированных) групп поверхности составляет 15% (определено по вытеснению цезия ионами лития из бентонита при [Cs] > ЕКО, рН 6).

Сорбционные свойства бентонита

Кинетика сорбции. Характер полученных кинетических кривых свидетельствует о сложном процессе, происходящем по нескольким механизмам и, вероятно, на различных адсорбционных центрах. Сорбционное равновесие для U(VI) и Np(V) в кислой среде устанавливается быстрее, чем в нейтральной и щелочной. Для U(VI) сорбционное равновесие устанавливается за 10 дней при рН=3 и за 14 дней при рН=7,5. Для Np(V) сорбционное равновесие при рН=3,2 достигается за 5 дней, тогда как при рН=5,6 и 8,5 равновесие устанавливается за 7 - 8 дней. В процессе взаимодействия происходит сорбция Np и U, и более медленный процесс диффузии в микропоры минеральных частиц².

В отличие от актинидов, сорбция Cs происходит сравнительно быстро, и равновесие устанавливается примерно за 1,5 часа, что свидетельствует о различных механизмах взаимодействия радионуклидов с бентонитом.

Зависимость сорбции от рН. Для установления механизма процесса исследована сорбция радионуклидов в зависимости от рН и ионной силы ($I=0,001\text{-}0,1$ М NaClO₄). Для Np(V) и U(VI) полученные зависимости приведены на рис. 1 (соотношение жидкой и твердой фаз $V/m=150$ см³/г, исходные концентрации [Np]= 3×10^{-9} и [U]= 4×10^{-6} М).

² Davis J.A., Kent D.B. // Reviews in Mineralogy, Mineralogical Soc. Am. Washington. Vol. 23, Pp. 177-260, 1990

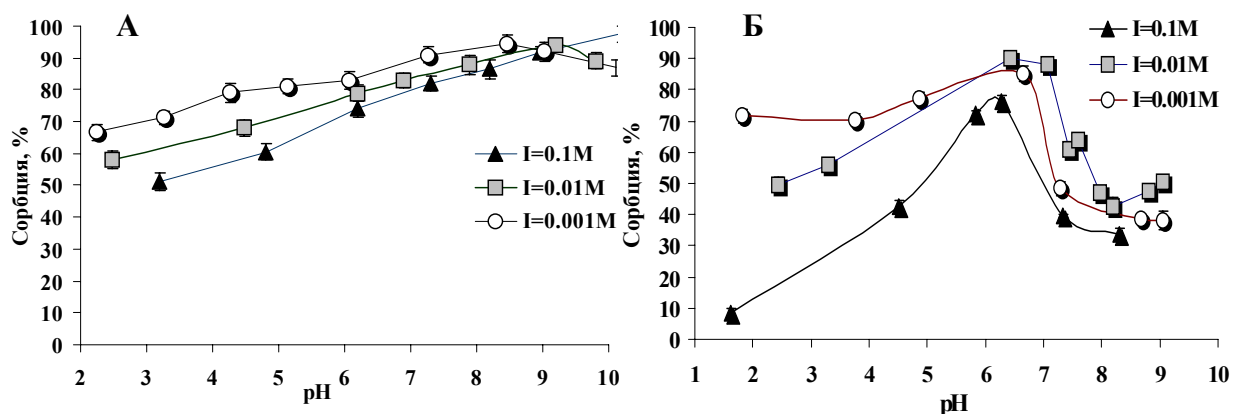


Рис. 1. Зависимость сорбции Np(V) - (А) и U(VI) - (Б) на бентоните от рН и ионной силы

Для U, и в меньшей степени для Np, сорбция зависит от рН раствора, что косвенно указывает на взаимодействие по механизму образования комплексных соединений с гидроксильными группами поверхности. Снижение сорбции урана в нейтральной и щелочной средах связано с образованием его карбонатных комплексов в растворе. Несмотря на то, что эксперимент выполнен в атмосфере

азота, содержание карбонат-ионов было велико из-за присутствия кальцита (CaCO_3) в самом бентоните. В отличие от актинидов, поглощение ^{137}Cs в диапазоне рН=3–10 остается неизменным (рис. 2), что косвенно указывает на ионообменный механизм сорбции этого радионуклида.

Этот вывод подтверждается данными по сорбции при разных значениях ионной силы. Сорбция ^{137}Cs существенно зависит от ионной силы во всем диапазоне значений рН, тогда как для U(VI) и Np(V) подобное различие наблюдается только при значениях рН < 6.

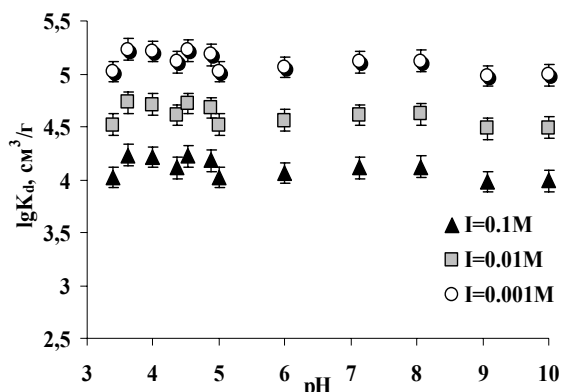


Рис. 2. Зависимость сорбции ^{137}Cs от рН при различных значениях ионной силы ($V/m = 150 \text{ см}^3/\text{г}$, $[\text{Cs}] = 3 \times 10^{-9} \text{ М}$)

Зависимость сорбции от концентрации радионуклидов. С увеличением концентрации нептуния в растворе доля сорбированного радионуклида увеличивается в исследуемом диапазоне значений рН 2-10. При построении зависимости коэффициента распределения (K_d) от равновесной концентрации цезия в растворе в логарифмических координатах, можно выделить два участка, условно обозначенных на рис. 3 - I и II. В работе Кристофа Поуанза с соавторами³ при изучении сорбции цезия на иллите также указывается на нелинейную зависимость $\lg K_d$ от $\lg$ равновесной концентрации цезия. Авторами рассматривают-

³ Poinssot C., Baeyens B., Bradbury M.H. // Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 63, No. 19/20, Pp. 3217–3227, 1999

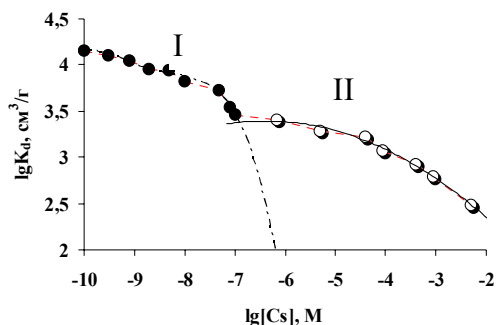
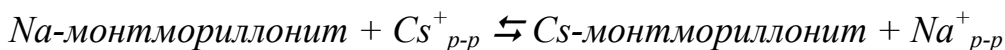


Рис. 3. Зависимость сорбции Cs на бентоните от его равновесной концентрации в растворе

следующим уравнением:



для характеристики которого используется коэффициент селективности $^{Cs}_{Na}K$.

Коэффициент селективности для центров, действующих при низких заполнениях поверхности и характеризующихся более высокой прочностью связывания (обозначены K^I), рассчитан по методике, подробно описанной в литературе³. Из изотермы сорбции цезия с использованием программы FITEQL (моделирующей различные сорбционные равновесия), рассчитан коэффициент селективности реакции ионного обмена для центров, действующих при высоких концентрациях радионуклида в растворе (обозначены K^{II}). Полученные значения составили: $\lg K^I = 5,7$ и $\lg K^{II} = 1,7$.

Формы нахождения радионуклидов в бентоните

Определение форм нахождения поглощенных бентонитом радионуклидов является одним из этапов, необходимых для установления механизмов сорбции. Для определения форм нахождения использовали метод селективной десорбции, основанный на последовательной обработке твердой фазы деионизованной водой (H_2O), 1М KCl и 1М HCl. Водой вымываются радионуклиды, образующие на поверхности бентонита растворимые комплексы (физическая адсорбция); 1М KCl - десорбируются радионуклиды, которые взаимодействуют по механизму ионного обмена (извлекаются из межслоевого пространства), 1М HCl - извлекаются катионы, взаимодействующие с бентонитом по механизму комплексообразования с гидроксильными группами поверхности⁴. На рис. 4А приведены результаты селективной десорбции U(VI), Np(V) и Cs, полученные после проведения сорбции при pH ~ 6,5. Десорбция U и Np в основном происходит при обработке бентонита раствором HCl. Это подтверждает наше предположение о значительном вкладе механизма поверхностного комплексообразования в процесс сорбции Np и U на бентоните при данном значении pH. В

ся два типа сорбционных центров, отличающихся по емкости и прочности связывания по отношению к цезию. Отмечается также, что в области низких концентраций ($[Cs] < 10^{-7}$ М) зависимость описывается уравнением Ленгмюра, а в области высоких ($[Cs] > 10^{-6}$ М) - уравнением Френдлиха.

Реакция взаимодействия цезия с монтмориллонитом происходит по механизму ионного обмена и описывается

⁴ Kozai N., Inada K., Kozaki T., Sato S. // J. Cont. Hydrol., Vol. 47, Pp. 149-158, 2001

случае ^{137}Cs до 25 % радионуклида десорбируется раствором KCl, остальная часть радионуклида прочно фиксируется в межслоевом пространстве.

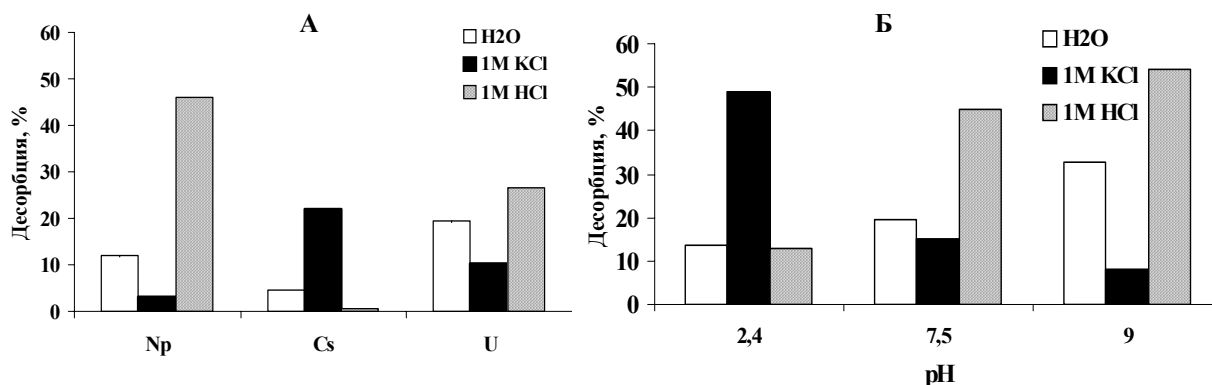


Рис. 4. Распределение форм нахождения Np, U, Cs в бентоните при pH 6,5 - (А) и U, сорбированного при различных значениях pH - (Б)

Доля U, сорбированного по механизму ионного обмена выше при низких значениях pH (рис. 4 Б).

Степень окисления Np и U в системе вода – бентонит

Возможность использования бентонита в качестве материала геохимического барьера в местах захоронения РАО определяется составом и свойствами поровых вод, образующихся при взаимодействии природных вод с бентонитом; растворимостью радионуклидов в поровых водах и их физико-химическими формами существования в данных условиях. Формы существования радионуклидов зависят от pH, Eh и содержания различных комплексообразующих веществ, способных влиять на окислительно-восстановительное равновесие в системе.

Для расчета возможных валентных форм урана и нептуния в поровых водах использовали химический состав поровых вод бентонита и термодинамические данные (значения окислительно-восстановительных потенциалов, констант равновесия реакций комплексообразования в растворе), приведенные в изданиях Агентства по Атомной Энергии. Сравнение диаграмм Пурбье (зависимость форм существования Np и U от pH и Eh), с реальными значениями pH и Eh в исследуемых системах, показало, что Np и U присутствуют в четырехвалентном состоянии. Для проверки этого факта были определены степени окисления Np и U в растворе методом жидкостной экстракции с ТТА (1-(теонил)-3,3,3-трифторацетон) и Д₂ЭГФК ((2-этилгексил)-фосфорная кислота). Было установлено, что в жидкой фазе присутствуют обе формы - Np(V) и Np(IV). Уран также присутствует в растворе в двух степенях окисления, но доля U(IV) в растворе меньше, чем Np(IV).

Коллоидообразование Np(V) и U(VI) в системе вода – бентонит

Известно, что истинные и псевдоколлоиды обладают высокой подвижностью в природных системах. Четырехвалентные актиниды способны к образованию истинных коллоидов, что существенным образом влияет на раствори-

мость таких частиц. Возможность формирования псевдоколлоидов и истинных коллоидов исследовалась несколькими авторами путем анализа изменения коэффициентов распределения (K_d) в зависимости от соотношения жидкой и твердой фаз (V/m), и оценивалась с использованием различных методов отделения твердой фазы^{6, 7, 8}. Так, согласно Лисеру⁶, если в системе присутствуют только ионные формы радионуклидов и все частицы проходят через фильтр, то K_d не зависит от соотношения V/m .

Полученные зависимости коэффициента распределения радионуклидов на бентоните от соотношения V/m приведены на рис. 5. Эксперимент выполнен при постоянных значениях $pH = 8,26$, $I = 0,001$ М и концентрации $^{239}\text{Np} + ^{237}\text{Np}$ 5.6×10^{-10} и ^{238}U 7×10^{-6} М.

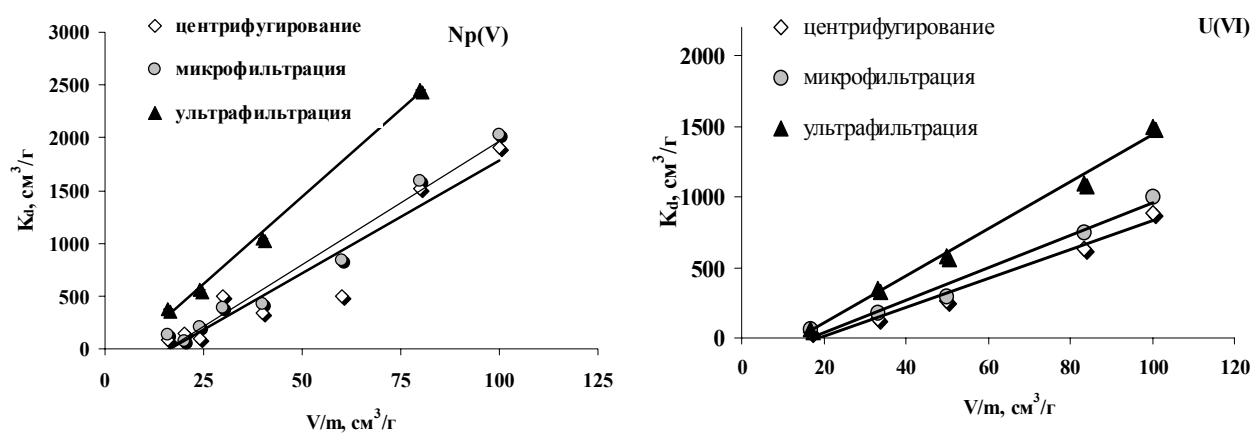


Рис. 5. Зависимость K_d от соотношения V/m для $^{239}\text{Np} + ^{237}\text{Np}$ и ^{238}U

Сохранение линейной зависимости коэффициента распределения от соотношения V/m при различных методах разделения раствора и твердой фазы (центрифугирование, микро- и ультрафильтрация) свидетельствует о том, что в данных условиях нептуний и уран сорбируются на коллоидных частицах (псевдоколлоиды), присутствующих в системе вода - бентонит, и не образуют истинных коллоидов, не смотря на восстановительные условия поровых вод бентонита. Установлено, что доля наиболее мобильных коллоидных частиц бентонита (размер частиц < 50 нм), с которыми связаны Np и U составляет около 10%.

Растворимость гидроксидов Np , U в поровых водах бентонита

Поровая вода бентонита была приготовлена путем выдержки навески бентонита в деионизованной воде ($V/m = 50$ см³/г) и последующего отделения жидкой фазы методами центрифугирования, микро- и ультрафильтрации. Для изучения растворимости использовали свежеприготовленные осадки четырехвалентных гидроксидов ^{237}Np и ^{238}U , которые добавляли в поровую воду (зна-

⁶ Lieser K.H., Hill R. // Radiochim. Acta, Vol. 56, Pp. 141-151, 1992

⁷ Lieser K.H., Gleitsmann B., Peschke S. // Radiochim. Acta, Vol. 40, Pp. 39-47, 1986

⁸ Nagasaki S., Tanaka S., Suzuki A. // Radiochim. Acta, Vol. 66/67, Pp. 207-212, 1994

чения $pH \sim 8,68$ и $Eh \sim -98$ мВ контролировали и поддерживали в течение всего эксперимента). Аликвоту раствора отбирали периодически после ультрафильтрации раствора (фильтр с размером пор 5 нм); измеряли его активность методом альфа-спектрометрии. Установлено, что равновесие в системе достигается за 3 месяца.

Полученные равновесные значения растворимости гидроксидов урана и нептуния приведены в табл. 1. Для сравнения в таблице приведены верхний и нижний пределы растворимости, рассчитанные для условий эксплуатации бентонитового барьера Швейцарского полигона захоронения РАО: значения $pH=7$, $Eh = -300$ мВ поровой воды⁹. Пределы растворимости зависят от разброса термодинамических величин, которые используются в их вычислениях.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и литературных данных по растворимости гидроксидов U и Np в поровых водах бентонита

Радионуклид	Экспериментальные данные	Литературные данные			
		Восстановительные условия		Окислительные условия	
		Верхний предел	Нижний предел	Верхний предел	Нижний предел
²³⁷ Np	$5,87 \times 10^{-8}$ М	$1,1 \times 10^{-8}$ М	$2,6 \times 10^{-9}$ М	$1,48 \times 10^{-5}$ М	4×10^{-4} М
²³⁸ U	$1,28 \times 10^{-7}$ М	$5,07 \times 10^{-7}$ М	3×10^{-10} М	2×10^{-3} М	$4,6 \times 10^{-4}$ М

Определенные значения растворимости укладываются в указанные пределы.

Барьер должен эксплуатироваться в течение длительного времени, поэтому необходимо оценить влияние изменения Eh среды в хранилище на его защитные свойства. Переход в окислительные условия оказывает существенное влияние на поведение редокс чувствительных элементов, прежде всего Pu, Np, U, Tc. По данным термодинамического моделирования в качестве твердой фазы, определяющей растворимость в окислительных условиях, будут выступать карбонатные соединения урана и нептуния⁹ – $NaNpO_2CO_3$ и UO_2CO_3 либо $K_2U_6O_{19} \times 6H_2O$. В табл. 1 приведены расчетные значения растворимости соединений радионуклидов в окислительных условиях ($pH = 7,25$ и $Eh = +635$ мВ), значения которых выше на 4-6 порядков по сравнению с восстановительными условиями.

Для характеристики свойств барьерных материалов недостаточно исследовать систему защитный барьер - поровая вода, необходимо исследовать поведение радионуклидов в системе барьер - поровая вода - вмещающая порода.

Вмещающие горные породы

Для изучения геологического разреза и гидрологических условий массива пород на участке "Енисейский" Нижнеканского горного массива были пробурены три картировочные скважины глубиной до 100 метров с целью обоснова-

⁹ Berner U. Project opalinus clay: radionuclide concentration limits in the near-field of repository for spent fuel and vitrified high-level waste. Report PSI Bericht N 02-22, 2002

ния пригодности массива пород для строительства подземной лаборатории и перспективой последующего создания в этом районе хранилища отвержденных ВАО. Из этих скважин были отобраны керны. Тип породы изменяется в зависимости от глубины отбора: метадиабаз (глубина 29-30 м), амфиболит (глубина 97 м), гнейс (глубина 57,8 м).

Метадиабаз - порода представлена (в массовых %) плагиоклазом 40-60%, пироксеном 10-40%, оксидами железа до 15%, амфиболом 10-20%, гранатом 1-10%, рудными минералами до 10%, кварцем 0 - 5%, эпидотом, хлоритом, кальцитом и др. Рудные минералы в метадиабазе по данным СЭМ/ЭДС представлены ильменитом – FeTiO_3 и магнетитом – FeFe_2O_4 .

Амфиболит - метаморфическая порода, основная масса породы сложена плагиоклазом и обыкновенной роговой обманкой, проросшей мельчайшими зернышками кварца. Порода содержит более 1% магнетита, а также такие акцессорные минералы как рутил и апатит. Вторичные минералы представлены биотитом, актинолитом, хлоритом, карбонатами. Рудные минералы в амфиболите по данным СЭМ/ЭДС представлены ильменитом – FeTiO_3 , магнетитом – FeFe_2O_4 и халькопиритом – CuFeS_2 .

Гнейс - представляет собой метаморфическую горную породу, состоящую из биотита, кварца и полевых шпатов. Минеральный состав гнейсов может быть представлен следующим образом: кварц 22-35%, калиевый полевой шпат 3-12%, биотит до 20%. Вторичные минералы представлены хлоритом 2%, серицитом 2-3%, эпидотом 1-3%, карбонатами 0,4%. Биотит присутствует в подчиненном количестве, с ним тесно ассоциирует рудный минерал, количество которого составляет около 5%. Среди акцессорных минералов встречаются сульфиды железа, циркон, апатит, ильменит, сфен, турмалин, рутил.

Сорбционные свойства измельченных горных пород

Эксперименты проводили с тремя образцами горных пород; предварительно их измельчали для усреднения минерального состава.

Установлено, что сорбционное равновесие для $^{237}\text{Np(V)}$ и $^{238}\text{U(VI)}$ достигается за 3 дня, для ^{137}Cs - в течение часа. Равновесные значения коэффициента распределения Np , U и Cs приведены в табл. 2 (V/m 150 $\text{cm}^3/\text{г}$, pH 6,2, $[\text{Np}] = 3 \times 10^{-9}$; $[\text{U}]$ и $[\text{Cs}]$ $1 \times 10^{-6}\text{M}$).

Таблица 2. Значения K_d для Np , U и Cs на измельченных породах

Порода	$K_d, \text{cm}^3/\text{г}$		
	Np	U	Cs
метадиабаз	19	100	132
амфиболит	63	143	225
гнейс	55	382	1382

Образцы горных пород характеризуются невысокими значениями коэффициентов распределения, различающимися для исследованных образцов пород. Наиболее низкие значения K_d наблюдаются для метадиабазы, высокие – для гнейса. Значения K_d уменьшаются в ряду: $\text{Cs} > \text{U} > \text{Np}$ для всех исследованных образцов.

Зависимость сорбции от pH. Кривые, характеризующие поглощение радионуклидов гнейсом, метадиабазом и амфиболитом в интервале pH 2-10, приведены на рис. 6.

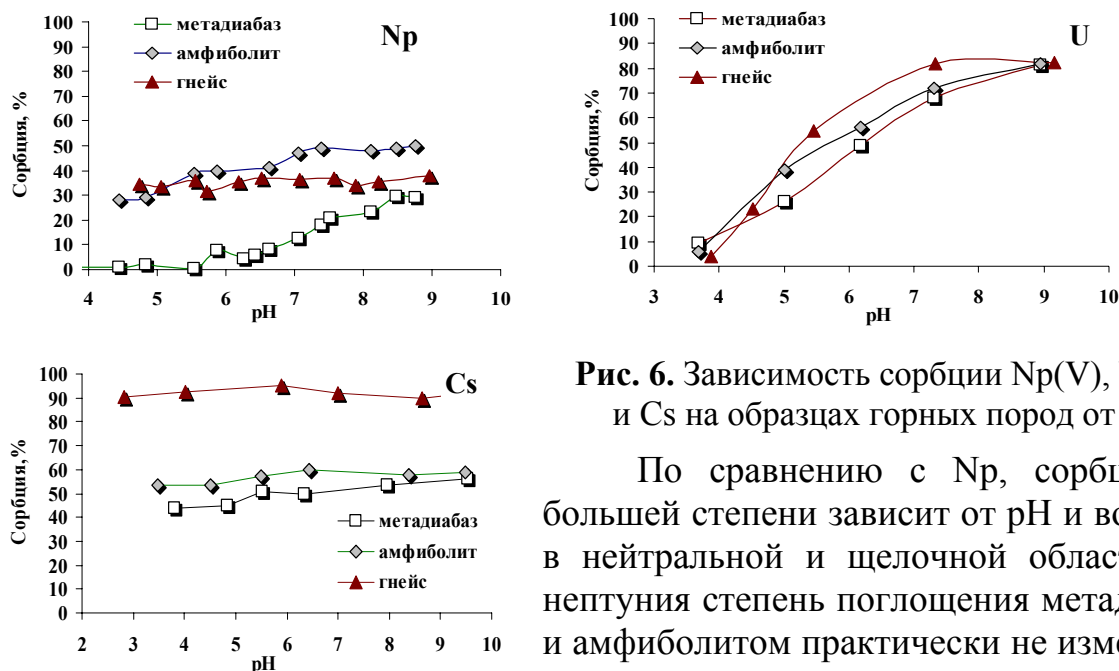


Рис. 6. Зависимость сорбции Np(V), U(VI) и Cs на образцах горных пород от pH

По сравнению с Np, сорбция U в большей степени зависит от pH и возрастает в нейтральной и щелочной областях. Для нептуния степень поглощения метадиабазом и амфиболитом практически не изменяется с ростом pH. Для цезия такой характер зависимости наблюдается для всех образцов пород, что свидетельствует о его сорбции по ионно-обменному механизму.

Для уточнения механизма взаимодействия проведена сорбция при различных значениях ионной силы ($I=0,001-0,1$ М NaClO₄). Коэффициенты распределения для нептуния и урана, в отличие от Cs, не зависят от ионной силы раствора на исследованных образцах горных пород, что указывает на образование комплексов радионуклидов с гидроксильными группами поверхности.

Формы нахождения радионуклидов в горных породах

Данные по извлечению сорбированных на породах радионуклидов, полученные с использованием метода селективной десорбции, представлены на рис. 7.

Исследуемые радионуклиды не одинаковым образом извлекаются из образцов, что связано с различием механизмов взаимодействия с поверхностью и минералогическим составом пород. Возможно, наряду с сорбцией происходит и диффузия в микропоры и микротрещины вглубь минерального зерна, что более явно проявляется для образца гнейса (десорбция не превышает 70 %). Значительная часть сорбированных нептуния и урана, извлекается 1 М раствором HCl, тогда как Cs - 1М KCl. Следует отметить, что относительная высокая десорбция урана дистиллированной водой связана с его физической адсорбцией на поверхности горных пород.

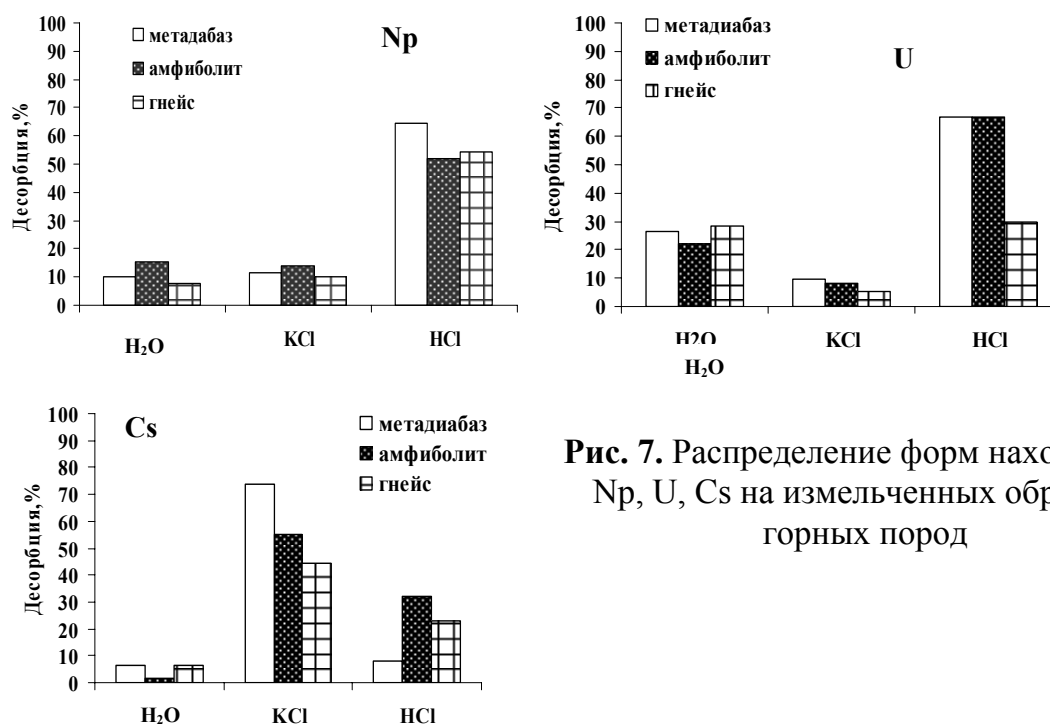


Рис. 7. Распределение форм нахождения Np, U, Cs на измельченных образцах горных пород

В связи с очевидными различиями в сорбции и десорбции изучаемых радионуклидов на образцах гнейсов по сравнению с образцами амфиболита и метадиабаз, необходимо было установить минеральные фазы, которые ответственны за сорбцию радионуклидов. В связи с этим проводили сорбционные эксперименты с ненарушенными образцами горных пород.

Сорбция Np(V) ненарушенными горными породами

Для определения закономерности сорбции Np(V) и U(VI) индивидуальными минеральными фазами исследовано их пространственное распределение на поверхности аншлифов горных пород (ненарушенные образцы).

При выполнении экспериментов сопоставлялись результаты альфа-трековой радиографии и СЭМ изображения соответствующих участков поверхности (рис. 8 А, Б); в местах локального скопления альфа-треков проводился точечный элементный анализ методом энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС). ЭДС проводили и в участках поверхности, где не наблюдали скопление альфа-треков. Было проанализировано 20 аншлифов горных пород.

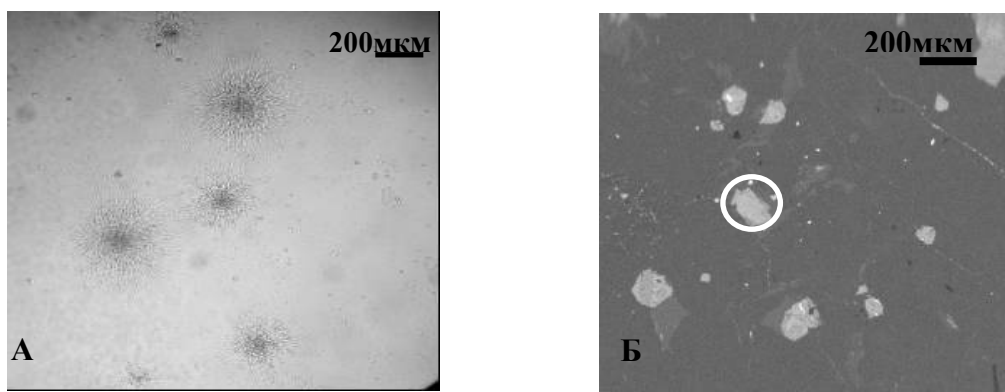


Рис. 8. Микрофотография участка альфа-трекового детектора – (А) и СЭМ изображение соответствующего участка поверхности - (Б)

Некоторые образцы характеризуются точечными источниками альфа-треков, неравномерно распределенными в материале породы (рис. 8А), тогда как другие характеризуются равномерным распределением альфа-треков по всей поверхности. Распределение треков от альфа частиц ^{237}Np на поверхности ненарушенных образцов пород неравномерное и зависит от их минералогического состава.

Результаты альфа-трековой радиографии и СЭМ-ЭДС анализа позволили установить преимущественную сорбцию нептуния на минералах горных пород, содержащих Fe, La, Ce, Sn и Ti.

Аналогичные исследования выполнены для урана. Распределение треков от альфа частиц на поверхности ненарушенных образцов пород ^{238}U также происходит неравномерно: наблюдается преимущественная сорбция оксидами железа и необратимая сорбция минералами, содержащими редкоземельные элементы - монацит и ортит.

В отличие от ионных форм радионуклидов, поглощение радионуклидов, входящих в состав бентонитовых коллоидов, не зависит от минерального состава исследуемых образцов пород, и происходит равномерно. Только при сорбции из раствора сильного электролита (0,5 М NaClO_4) наблюдается агрегация бентонитовых коллоидов, и образец характеризуется неравномерным распределением альфа-треков.

Природные песчано-глинистые породы, как материал для создания противомиграционного барьера

Для действующих хранилищ РАО в настоящее время рассматривается возможность их консервации при условии создания дополнительных противомиграционных и противодиффузионных барьеров, ограничивающих поступление радионуклидов в окружающую среду. Однако, для сооружения барьеров требуется большое количество материала, в связи с чем наиболее перспективно использование дешевых природных материалов - глин, или пород с повышенным содержанием глинистой составляющей, которые обладают хорошими сорбционными и противомиграционными свойствами и доступны в различных регионах. Такие природные материалы существенно различаются по сорбцион-

ным характеристикам, механизмам поглощения радионуклидов, фильтрационным свойствам, что необходимо учитывать при создании геохимических барьеров из этих материалов в местах хранения РАО.

Характеристика песчано-глинистых пород

Первоначально для исследований были выбраны песчано-глинистые породы из месторождений Томской области – Корниловского, Заварзинского и Копыловского, находящихся вблизи приповерхностных хранилищ твердых РАО Сибирского Химического Комбината.

Для исследования сорбционных свойств песчано-глинистых пород образцы последовательно делили на фракции с различным размером частиц, используя как сита, так и метод отмучивания. По адсорбции азота с использованием уравнение Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) была определена удельная поверхность для фракций исследуемых образцов. Полученные данные приведены в табл. 3. Наиболее развитую поверхность имеет фракция с размером частиц <0,01 мм. Для фракции 0,5-0,25 мм Корниловского месторождения значение удельной поверхности было выше, чем для остальных, кроме фракции <0,01 мм. Такой эффект не наблюдался для образцов Копыловского месторождения.

Таблица 3. Удельная поверхность частиц образцов песчано-глинистых пород из различных месторождений

Фракция, мм	Удельная поверхность, м ² /г
Копыловское	
0,5-0,25	5,13
0,25-0,05	6,02
0,05-0,01	7,31
<0,01	25,54
Корниловское	
0,5-0,25	50,73
0,25-0,05	13,14
0,05-0,01	28,06
<0,01	65,83
Заварзинское	
0,25-0,05	3,93
0,05-0,01	4,36
<0,01	97,12

Для дальнейших исследований были выбраны породы Корниловского и Заварзинского месторождений, обладающие наибольшим значением удельной поверхности. Доля фракций с размером частиц 0,5-0,25 мм и 0,25-0,05 мм для Заварзинского месторождения незначительна и составляет менее 1%, а для Корниловского месторождения доля этих фракций достигает 8,2 и 24 %, соответственно.

Минералогическое описание пород Корниловского месторождения показало, что в крупных фракциях преобладает кварц и далее в порядке уменьшения - полевые шпаты, слюды, аргиллиты (глинистые агрегаты). Минеральные

частицы покрыты железосодержащими пленками, присутствуют растительные волокна. В более мелких фракциях содержание кварца снижается, преобладают слюды (0,05-0,01 мм) и различные глинистые минералы (< 0,01 мм): монтмориллонит, каолинит, а так же иллит и хлорит. Следует заметить, что минералогический состав илистой фракции для этих двух месторождений различен. В образцах Заварзинского месторождения преобладает иллит, характеризующийся более низкой сорбционной способностью по отношению к катионам по

сравнению с монтмориллонитом, который является основным глинистым минералом породы Корниловского месторождения.

Определение катионообменной емкости песчано-глинистых пород

Наиболее общим показателем катионообменных свойств почв является емкость катионного обмена (ЕКО). Определяют реальную (эффективную) емкость катионного обмена ($ЕКО_{эфф}$) как сумму основных обменных катионов, и стандартную емкость катионного обмена ($ЕКО_{ст}$) при значении pH 6,5. Используют также величины полной ЕКО (определяется при pH 8,2) и дифференциальной ЕКО (зависимой от pH), определяемой по разности между ЕКО полной и стандартной. Подробное описание всех методик определения ЕКО приведено в монографии Л.А. Воробьевой⁸.

Породы Корниловского и Заварзинского месторождений имеют близкие значения эффективной емкости катионного обмена (~18 мг-экв/100 г), основным обменным катионом для обоих месторождений является Ca(II). Однако, образец Корниловского месторождения характеризуется большим количеством обменного Na. Дифференциальная емкость катионного обмена оказалась выше для образцов Корниловского месторождения. Эта емкость является pH зависимой величиной и характеризует количество функциональных групп поверхности, способных к депротонированию и взаимодействию с катионами.

По методике насыщения глины ионами Cs^+ и их последовательным извлечением различными реагентами⁹, определено количество pH-зависимых (гидратированных групп базальной плоскости) и независимых центров (фиксированных в межслоевом пространстве) для различных фракций образца Корниловского месторождения (табл. 4).

Таблица 4. Количество сорбционных центров во фракциях Корниловского месторождения

Фракция, мм	pH зависимые центры, мг-экв/100 г	pH независимые центры, мг-экв/100 г
0,5-0,25	2	2,7
0,25-0,05	0,2	1
0,05-0,01	0,1	3
< 0,01	1	10

Наибольшее количество pH зависимых центров (гидратированных поверхностных групп) наблюдается во фракциях с размером частиц 0,5-0,25 мм и < 0,01 мм. Во фракции < 0,01 мм эти центры находятся в основном на боковых гранях кристаллов глинистых минералов, а во фракции с размером частиц 0,5-0,25 мм - представлены функциональными группами (карбоксильные и аминокгруппы) в органическом веществе породы и несиликатных соединениях железа (гидроксильные группы), которые депротонируются в интервале pH 5–9 в соответствии со значением pH точки нулевого заряда минерала. Таким образом, дополнительный вклад в сорбционную емкость образцов Корниловского месторождения, вносят pH зависимые центры.

⁸ Воробьева Л.А. Теория и практики химического анализа почв, Москва: ГЕОС, 2006, 400 с.

⁹ Turner G.D., Zachara J.M., McKinley J.P., Smith S.C. // Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 60, № 18, Pp. 3399-3414, 1996

Для уточнения природы функциональных групп в образцах пород определяли содержание несиликатного железа (не входящего в кристаллическую решетку минералов) по методу Меера и Джексона⁸. Это значение для Корниловского и Заварзинского месторождения составило 8,3 и 1 мг-экв/100г, соответственно. Образец Корниловского месторождения характеризуется более высоким содержанием несиликатного железа, что и обуславливает его высокую дифференциальную емкость катионного обмена по сравнению с породой Заварзинского месторождения. Однако, соединения Fe обладают различными сорбционными свойствами по отношению к радионуклидам. Поэтому было проведено исследование физико-химических форм нахождения железа в образцах Корниловского и Заварзинского месторождений.

Микроскопическое исследование песчано-глинистых пород

Исследование структуры поверхности и состава частиц различного размера образцов Корниловского и Заварзинского месторождений проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ); состав отдельных частиц определяли с помощью энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС). По результатам СЭМ-ЭДС анализа установлено, что Fe в породах Корниловского месторождения присутствует как в виде вторичных фаз (пленок) на поверхности SiO_2 в крупных фракциях, так и в виде отдельных частиц оксида железа (рис. 9 В).

Выделенные области на рис. 9 А характеризуются повышенным содержанием железа (по данным ЭДС анализа) и представляют собой образованные на поверхности кварца железосодержащие минеральные фазы (рис. 9 Б). Для образцов Заварзинского месторождения железосодержащих фрагментарных образований на поверхности минеральных зерен зарегистрировано не было; железо находится только в структуре других минералов.

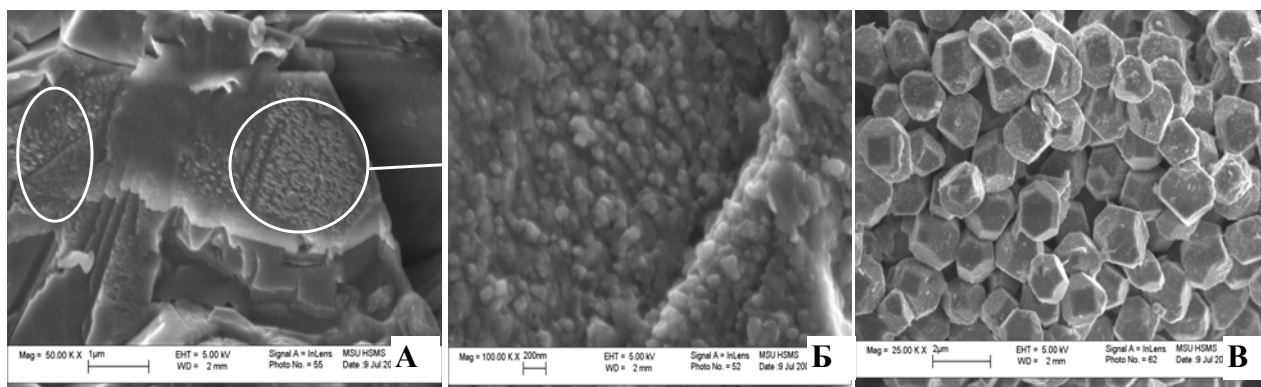


Рис. 9. СЭМ изображение участка поверхности частицы SiO_2 , фракция 0,5-0,25 мм – (А, Б); индивидуальные фазы Fe, фракция 0,05-0,01 мм – (В)

Использование методов СЭМ-ЭДС, Мессбауэровской спектроскопии, ПЭМ-СХПЭЭ (ПЭМ в сочетании со спектроскопией характеристических потерь энергии электронов) позволило идентифицировать присутствие Fe в таких минералах как хлорит, каолинит, монтмориллонит, а так же гематита в виде частиц и пленок на поверхности минеральных зерен.

Для количественного определения химических форм соединений железа, в исследуемых образцах использовали реактив Тамма ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ - 1:2, $\text{pH} \approx 3,3$), при обработке которым происходит селективное растворение железосодержащих фаз. Порода Корниловского месторождения характеризуется более высоким содержанием оксалаторастворимых форм железа (1,25 мг/г), что согласуется с данными определения железа в несиликатной форме и результатами СЭМ-ЭДС анализа. Максимальное содержание Fe наблюдается во фракциях 0,5-0,25 мм и <0,01 мм; очевидно, что значение свободной удельной поверхности коррелирует с содержанием Fe в этих фракциях. Значение удельной поверхности частиц ($\text{м}^2/\text{г}$) снижается в два раза для крупных и мелких фракций после их обработки раствором Тамма.

Исходя из данных СЭМ-ЭДС и определения удельной поверхности различных фракций песчано-глинистой породы; количественного определения оксалаторастворимых форм Fe, можно предположить, что высокой сорбционной емкостью по отношению к актинидам будут обладать не только фракции с размером частиц < 0,01 мм, но и крупные фракции с размером частиц 0,5-0,25 мм, характеризующиеся повышенным содержанием Fe.

Сорбционные свойства песчано-глинистых пород

Сорбционное равновесие для Np и U устанавливается в среднем за 1,5 - 2 дня, для Cs(I) - за 1 час, что указывает на ионообменный характер его сорбции, в отличие от других радионуклидов. В табл. 5 приведены значения коэффициентов распределения радионуклидов, полученные в равновесных условиях ($\text{pH } 6,5$; $V/m = 150 \text{ см}^3/\text{г}$; $[\text{Np}] = 3 \times 10^{-9} \text{ М}$; $[\text{U}] = 4 \times 10^{-6} \text{ М}$ и $[\text{Cs}] = 1 \times 10^{-6} \text{ М}$).

Таблица 5. Значения K_d исследуемых радионуклидов
Корниловское месторождение Заварзинское месторождение

Радионуклид	$K_d, \text{ см}^3/\text{г}$
$^{237}\text{Np(V)}$	670
^{137}Cs	1700
$^{238}\text{U(VI)}$	280

Радионуклид	$K_d, \text{ см}^3/\text{г}$
$^{237}\text{Np(V)}$	240
^{137}Cs	1095
$^{238}\text{U(VI)}$	220

Значения коэффициентов распределения исследуемых радионуклидов на породах Корниловского месторождения оказались несколько выше, чем Заварзинского месторождения.

Зависимость сорбции от pH раствора. Зависимости доли сорбированного Np(V) от pH на образцах различных фракций песчано-глинистой породы Корниловского месторождения приведены на рис. 10.

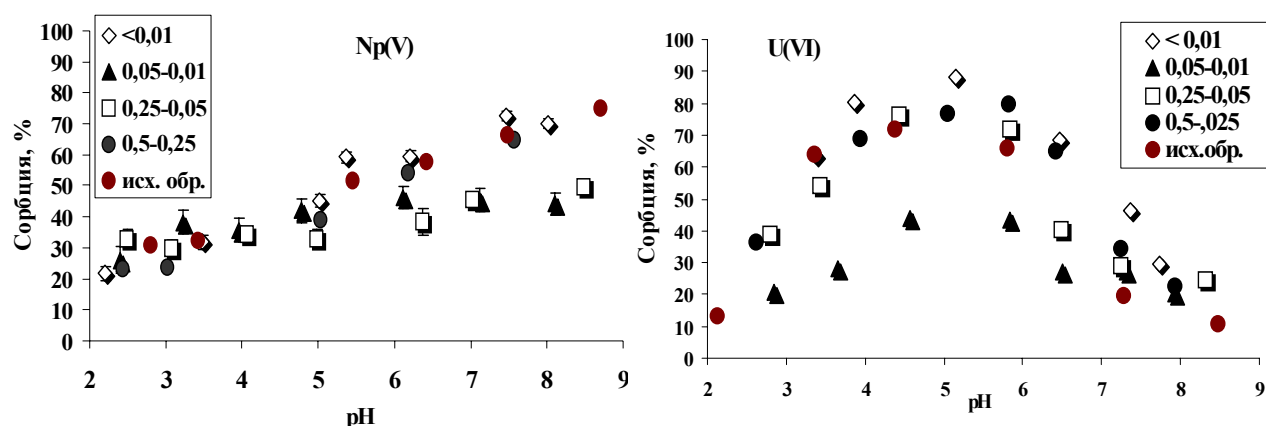


Рис. 10. Зависимость сорбции $[Np]=3,5 \times 10^{-7} M$ и $[U]=5 \times 10^{-6} M$ на фракциях образца песчано-глинистой породы Корниловского месторождения от pH ($V/m = 150 \text{ см}^3/\text{г}$)

Сорбция $Np(V)$ увеличивается с ростом pH, что косвенно свидетельствует о механизме комплексообразования $Np(V)$ с гидроксильными группами на поверхности минералов. Предположения о механизмах сорбции подтверждаются данными по извлечению $Np(V)$ различными реагентами из фракций породы Корниловского месторождения. В нейтральных и щелочных средах доля сорбированного нептуния сравнима для фракций с максимальным и минимальным размерами частиц ($< 0,01$ и $0,5-0,25$ мм) и несколько ниже для средних фракций ($0,05-0,01$ и $0,25-0,05$ мм).

Относительно высокая сорбция $U(VI)$ на образце с размером частиц $0,25-0,05$ мм, вероятно, связана с присутствием глинистых пленок на поверхности этих частиц. Зависимости сорбции урана от pH имеют максимум в области значений $pH \approx 5 - 6$, а при $pH > 6,5$ происходит уменьшение сорбции, что связано с образованием устойчивых карбонатных комплексов в растворе. Относительно высокую сорбцию нептуния и урана на крупной фракции можно объяснить присутствием пленок соединений железа на поверхности минеральных частиц. В отличие от нептуния, доля сорбированного ^{137}Cs на всех фракциях породы не зависит от pH, что указывает на ионообменный механизм его сорбции, наиболее вероятно за счет замещения калия и натрия в слюдистых минералах. При этом доля сорбированного цезия составляет около 100% во всем исследованном диапазоне pH.

Для Заварзинского месторождения эффекта влияния поверхностных пленок соединений железа не наблюдается, поскольку в данном месторождении Fe находится в составе различных минералов. Сорбция урана и нептуния на фракциях Заварзинского месторождения ниже, чем на фракциях Корниловского, несмотря на более высокое значение удельной поверхности. Вероятно, в случае сорбции U и Np на фракциях породы Корниловского месторождения, большое значение имеют сорбционные центры на поверхности оксида железа, формирующиеся в виде пленок на минеральных частицах. Для оценки влияния железосодержащих пленок на сорбцию радионуклидов проводили эксперименты как

с исходными образцами, так и после извлечения из них оксалаторастворимых соединений Fe(III) по методике Тамма (рис. 11).

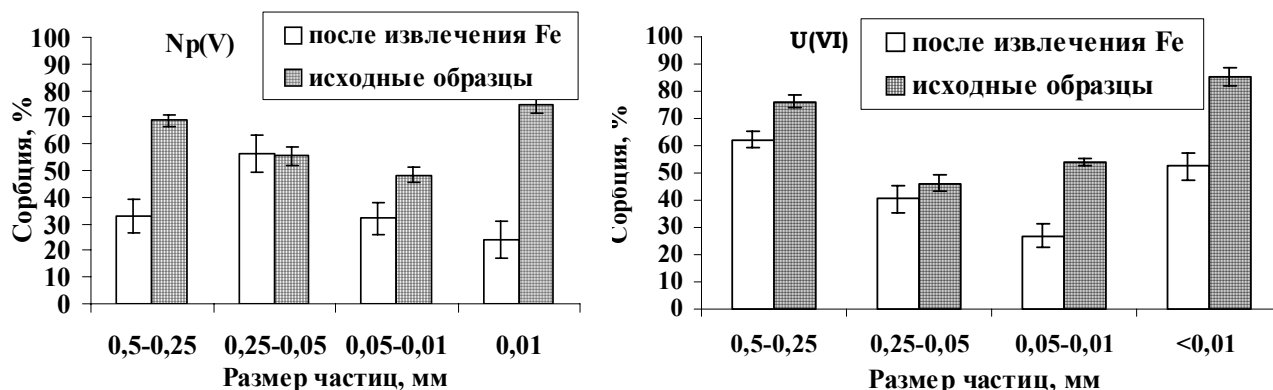


Рис. 11. Сорбция Np(V) и U(VI) на фракциях образца песчано-глинистой породы Корниловского месторождения до и после извлечения соединений Fe(III)

Удаление пленок оксида железа (III) с поверхности частиц значительно уменьшает долю сорбированного нептуния, в меньшей степени этот эффект проявляется для урана. Для Cs, в отличие от Np и U, удаление оксалаторастворимых соединений железа не оказывает влияния на его сорбцию. Последнее косвенно указывает на то, что пленки на поверхности минеральных частиц не блокируют обменные межпакетные позиции, а образуются предпочтительно на сколах и дефектах поверхности минеральных зерен.

Влияние временного фактора на противомиграционные свойства барьера

Так как срок эксплуатации хранилища с отвержденными РАО составляет сотни тысяч лет, необходимо рассмотреть и оценить характер перераспределения радионуклидов в песчано-глинистой породе (химическое моделирование) и изменение ее минералогического состава (термодинамическое моделирование) в зависимости от времени эксплуатации барьера.

Химическое моделирование позволяет оценить перераспределение форм нахождения радионуклидов в твердой фазе. Методика¹⁰ основана на последовательной обработке различными реагентами песчано-глинистой породы, находившейся в равновесии с радионуклидами (2 недели; 3; 9; 16; 24 месяца) и позволяет извлечь подвижные (водорастворимые, сорбированные, обменные) и неподвижные (кислоторастворимые и остаточные) формы радионуклидов. С увеличением времени контакта, доля радионуклидов, находящихся в неподвижной форме возрастает, особенно это заметно для Cs. Таким образом, с увеличением времени взаимодействия фаз, происходит перераспределение подвижных и неподвижных форм радионуклидов и доля последних увеличивается.

¹⁰ Павлоцкая Ф.И., Новиков А.П., Горяченкова Т.А. // Радиохимия, Т. 40, № 5. с. 462-467, 1998

Основу термодинамического моделирования составляет программный комплекс GEOCHEQ¹¹, который позволяет рассчитывать равновесия в системе пластовые воды – пороодообразующие минералы. Вычисления проводили для системы: O-H-Si-Al-Ca-Na-Cl-K-C-Mg. Показано, что минеральный состав глинистых пород Заварзинского и Корниловского месторождений за 500 лет эксплуатации барьера существенно не изменяется. Основные изменения сводятся к образованию минералов группы монтмориллонита, что будет способствовать повышению сорбционных свойств породы в процессе эксплуатации барьера.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены механизмы сорбции и формы нахождения Np(V), U(VI) и Cs при взаимодействии с бентонитом (Хакасское месторождение), горными породами (Нижнеканский горный массив) и песчано-глинистыми породами (месторождения Томской области).
2. Восстановительные условия поровых вод бентонита обеспечивают образование малорастворимых соединений U(IV) и Np(IV), обладающих ограниченной подвижностью в окружающей среде.
3. Установлена преимущественная сорбция нептуния на минералах горных пород, содержащих Fe, La, Ce, Sn, Ti, а урана - сорбция оксидами железа и встраивание его в кристаллическую решетку минералов, содержащих редкоземельные элементы - монацит и ортит.
4. Показано, что Np и U поглощаются коллоидными частицами бентонита, их сорбция горными породами не зависит от минералогического состава породы, а определяется свойствами жидкой фазы.
5. Установлено влияние на сорбцию U и Np железосодержащих пленок, образование которых в виде фрагментов зафиксировано на поверхности минеральных зерен кварца, как в крупных, так и в мелких фракциях песчано-глинистых пород.
6. При продолжительном контакте растворов, содержащих радионуклиды, с песчано-глинистыми породами происходит перераспределение в твердой фазе подвижных и неподвижных форм радионуклидов с увеличением доли последних, что будет обуславливать уменьшение миграции радионуклидов через песчано-глинистые породы.
7. На основании результатов термодинамического моделирования установлено, что в течение 500 лет эксплуатации барьера, состоящего из песчано-глинистых пород, будет происходить формирование новообразованного монтмориллонита, что приведет к повышению сорбционных свойств барьера в условиях приповерхностного хранилища твердых РАО.

¹¹ Mironenko M. V., Akinfiev N.N., Melikhova T.Y. // Herald DGGGMS RAS, Vol. 5, № 15, Pp. 96– 97, 2000

Проведенный комплексный анализ бентонитовых глин Хакасского месторождения и вмещающих горных пород при учете всех полученных результатов позволяют рекомендовать бентонит в качестве дополнительного противомиграционного барьера при создании хранилища РАО в Нижнеканском горном массиве.

Наличие на крупных и мелких фракциях частиц породы Корниловского месторождения пленок, компоненты которых способны взаимодействовать с радионуклидами, является одним из существенных преимуществ при выборе материала для создания защитных барьеров.

Список основных работ по теме диссертации Сабодиной М.Н.

1. Sabodina M.N., Kalmykov St.N., Sapozhnikov Yu.A., Zakharova E.V. Neptunium, plutonium and ^{137}Cs sorption by bentonite clays and their speciation in pore waters. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, V.270 № 2, 2006, Pp. 349-355
2. Сабодина М.Н., Калмыков С.Н., Артемьева К.А., Захарова Е.В., Сапожников Ю.А. Поведение Cs, Np(V), Pu(IV), U(VI) в поровых водах бентонита // Радиохимия, 2006, Т.48, № 5, с. 437-441
3. Сабодина М.Н., Захарова Е.В., Калмыков С.Н., Похолок К.В., Меняйло А.А. Сорбция $^{237}\text{Np(V)}$, $^{238}\text{U(VI)}$ и ^{137}Cs на глинистых породах - роль поверхностных пленок соединений Fe(III) // Радиохимия, 2008, Т.50, № 1, с. 81-86
4. Сабодина М.Н., Калмыков С.Н., Сапожников Ю.А. Сорбционные свойства бентонитовых глин по отношению к некоторым радионуклидам // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», № 1(22)' 2004, М.: ОИФЗ РАН, 2004
5. Сабодина М.Н., Калмыков С.Н., Сапожников Ю.А. Поведение ^{137}Cs , $^{238}\text{Pu(IV)}$, $^{237}\text{Np(V)}$ в поровых водах бентонита. // Сборник докладов 3 Всероссийской молодежной научной конференции по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики, 24-27 мая 2004, Нижний Новгород, с. 57
6. Sabodina M.N., Kalmykov St.N., Novikov A.P., Khasanova A.B., Shcherbina N.S. Surface complexation modeling of actinide binding to colloids. Сборник докладов 6th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, 29 August - 3 September 2004, Aachen/Germany, Pp. 648
7. Сабодина М.Н., Калмыков С.Н., Сапожников Ю.А. Сорбционные свойства бентонитовых глин по отношению к некоторым радионуклидам. Сборник докладов I Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, 20-21 апреля 2004, Москва стр. 59
8. Sabodina M.N., Kalmykov St.N., Sapozhnikov Yu.A., Beigul V.P., Gupalo T.A. Behavior of ^{137}Cs , $^{238}\text{Pu(IV)}$, $^{237}\text{Np(V)}$ in bentonite pore waters // Сборник докладов 2th International Meeting "Clays in Nature and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, 14-18 March 2005, Tours, France, Pp. 401
9. Sabodina M.N., Kalmykov St.N., Sapozhnikov Yu.A., Vlasova I.E., Zakharova E.V. Mechanisms of sorption Np(V) and U(VI) by rocks // Сборник докладов

международной конференции Physical and chemical bases of technologies of 21 centuries, 30 May - 4 June 2005, Moscow, Pp. 51

10. Sabodina M.N., Kalmykov St.N., Sapozhnikov Yu.A., Gupalo T.A., Beigul V.P., Zakharova E.V. Sorption properties of bentonite clays towards Pu(IV), U(VI), Np(V) and Cs: experimental and surface complexation study // Сборник докладов 10th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, 18-23 September 2005, Avignon, France, Pp. 127
11. Sabodina M.N., Kalmykov St.N., Zakharova E.V. Neptunium and plutonium speciation and colloid formation in bentonite pore waters // Сборник докладов Russian - Finnish Symposium on Radiochemistry, 18-23 November 2005, Saint Petersburg, Pp. 181
12. Sabodina M.N., Kalmykov St.N., Aliev R.A., Vlasova I.E., Zakharova E.V. Sorption of Np and U by rocks from proposed nuclear waste disposal site // Сборник докладов International Conference on Application of Radiotracers in Chemical, Environmental and Biological Sciences, 23-27 January 2006, Kolkata, India, Pp. 181
13. Sabodina M.N., Kalmykov St.N., Zakharova E.V. Sorption of Np, Cs, Co, Pu by different clayey soils - the role of Fe(III) surface coatings // Сборник докладов 15-th Radiochemical Conference, 23-28 April 2006, Mariánské Lázně, Czech Rep., Pp. 71
14. Сабодина М.Н., Калмыков С.Н., Захарова Е.В. Концептуально техническое решение по созданию инженерного противомиграционного барьера на основе глин. Сборник докладов конкурса инновационных проектов аспирантов по приоритетному направлению "Рациональное природопользование", 18-23 сентября 2006, Ярославль, с. 270
15. Сабодина М.Н., Калмыков С.Н., Артемьева К.А., Захарова Е.В. Закономерности поведения радионуклидов при использовании глинистых пород в качестве материала защитного барьера в хранилищах РАО // Сборник докладов 5 Российской конференции по радиохимии "Радиохимия 2006", 23-28 октября 2006, Дубна, с. 269
16. Сабодина М.Н., Калмыков С.Н., Власова И.Э., Захарова Е.В. Исследование микрораспределения нептуния и урана в ионной форме и в составе коллоидных частиц глин на поверхности горных пород // Сборник докладов 5 Российской конференции по радиохимии "Радиохимия 2006", 23-28 октября 2006, Дубна, с. 269
17. Сабодина М.Н., Калмыков С.Н., Захарова Е.В. Закономерности поведения радионуклидов при создании техногенно-геохимического барьера на основе глин // Сборник докладов Международной конференции "Геохимия Биосферы", 15-18 ноября 2006, Москва, с. 307
18. Sabodina M.N., Kalmykov St.N., Zakharova E.V., Artem'eva K.A. Behavior of Np(V), U(VI) and Cs in geochemical barriers on the basis of bentonite and natural clay minerals // Сборник докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 23-28 сентября 2007, Москва, с. 327
19. Sabodina M.N., Kalmykov St.N., Artem'eva K.A., Zakharova E.V. Sorption of Np(V), Cs and U(VI) onto bentonite in the presence of humic acids // Сборник докладов 11th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, 26-30 August 2007, Munich, Germany, Pp. 89