

УДК 621.039.7

О ЗАДЕРЖКЕ РАДИОКОЛЛОИДОВ В ПОРОДАХ НИЖНЕКАНСКОГО МАССИВА

© 2022 г. В. И. Мальковский^{1,*}, член-корреспондент РАН С. В. Юдинцев^{1,**}, А. В. Жариков¹

Поступило 22.11.2021 г.

После доработки 28.12.2021 г.

Принято к публикации 29.12.2021 г.

В России жидкие высокоактивные отходы (ВАО) перед захоронением отверждаются в стекло натрий-алюмо-(железо)-фосфатного состава. При разогреве из-за тепла радиоактивного распада стекла кристаллизуются, что снижает устойчивость матрицы ВАО при воздействии подземных вод. При этом в раствор переходят коллоидные частицы, способные переносить радионуклиды на большие расстояния. Нами оценена возможность выноса радиоколлоидов из потенциального хранилища ВАО и показано, что более 99% таких частиц будут механически задерживаться во вмещающих породах, представленных гнейсами и гранитогнейсами.

Ключевые слова: высокоактивные отходы, стекломатрица, подземные воды, выщелачивание, радионуклиды, коллоиды, миграция, гнейс, гранитогнейс, проницаемость, задержка

DOI: 10.31857/S2686739722040107

Отвержденные радиоактивные отходы ядерной энергетики и предыдущей оборонной деятельности предлагается помещать в подземных хранилищах (ПХ). Наиболее сложной задачей является безопасная изоляция высокоактивных отходов, ВАО [1–4] с долгоживущими изотопами актинидов и продуктов деления. ВАО образуются при переработке отработанного ядерного топлива для извлечения U и Pu и представляют азотно-кислые концентрированные растворы [5, 6]. Перед захоронением отходы отверждают в составе стеклообразных матриц, в России для этой цели с 1987 г. используются Na–Al–P-композиции. К 2021 г. в 5 печах остекловывания ПО “Маяк” получено 7800 тонн (около 3000 м³) высокоактивного стекла [6]. Это отвечает почти 70% проектной вместимости будущего ПХ [1, 2], которое предполагается разместить в архейских породах Нижнеканского массива Красноярского края. Безопасность захоронения ВАО на требуемый срок обеспечит система инженерных защитных барьеров: стекломатрица, металлические контейнер и чехол, бентонитовый буфер, засыпка из щебня вмещающих пород, цементная облицовка подземных выработок [1–4, 7]. Считается, что да-

же после разрушения всех искусственных барьеров и выхода радионуклидов из хранилища, их распространению будут препятствовать сорбционные свойства вмещающих пород [7–9]. В этих расчетах предполагалось, что миграция радионуклидов в подземных водах происходит в растворенном виде в форме положительно заряженных ионов. В таком случае минералы обладают высокой способностью к сорбции актинидов, например америция [8]. Подземные воды содержат мельчайшие частицы с размерами от десятков нм до 1 мкм, они сорбируют радионуклиды с образованием псевдоколлоидов [10]. При контакте матрицы с растворами также будут возникать первичные радиоколлоиды, сложенные веществом матрицы [11]. Из-за слабой задержки коллоиды ведут себя подобно нейтральным трассерам и могут мигрировать в геологической среде на большие расстояния [12].

Доля коллоидных частиц возрастает после кристаллизации стекла [13]. Нами оценена задержка первичных коллоидов, образованных при контакте воды и закристаллизованной стекломатрицы, в гранитогнейсах и гнейсах Нижнеканского массива. Это неблагоприятный сценарий, не учитывающий наличия других барьеров – контейнера и бентонитового буфера. Состав стекла, мас. %: 17.3 Na₂O, 14.0 Al₂O₃, 5.5 Fe₂O₃, 51.1 P₂O₅, 1.1 NiO, 2.1 SrO, 2.5 Cs₂O, 2.1 Ce₂O₃, 2.0 Nd₂O₃, 2.3 UO₂, где Na, Al, Fe, P – элементы матрицы, остальные – имитаторы компонентов отходов: Ni и часть Fe – продукты коррозии, Cs и Sr – про-

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: malkovsky@inbox.ru

**E-mail: yudintsevsv@gmail.com

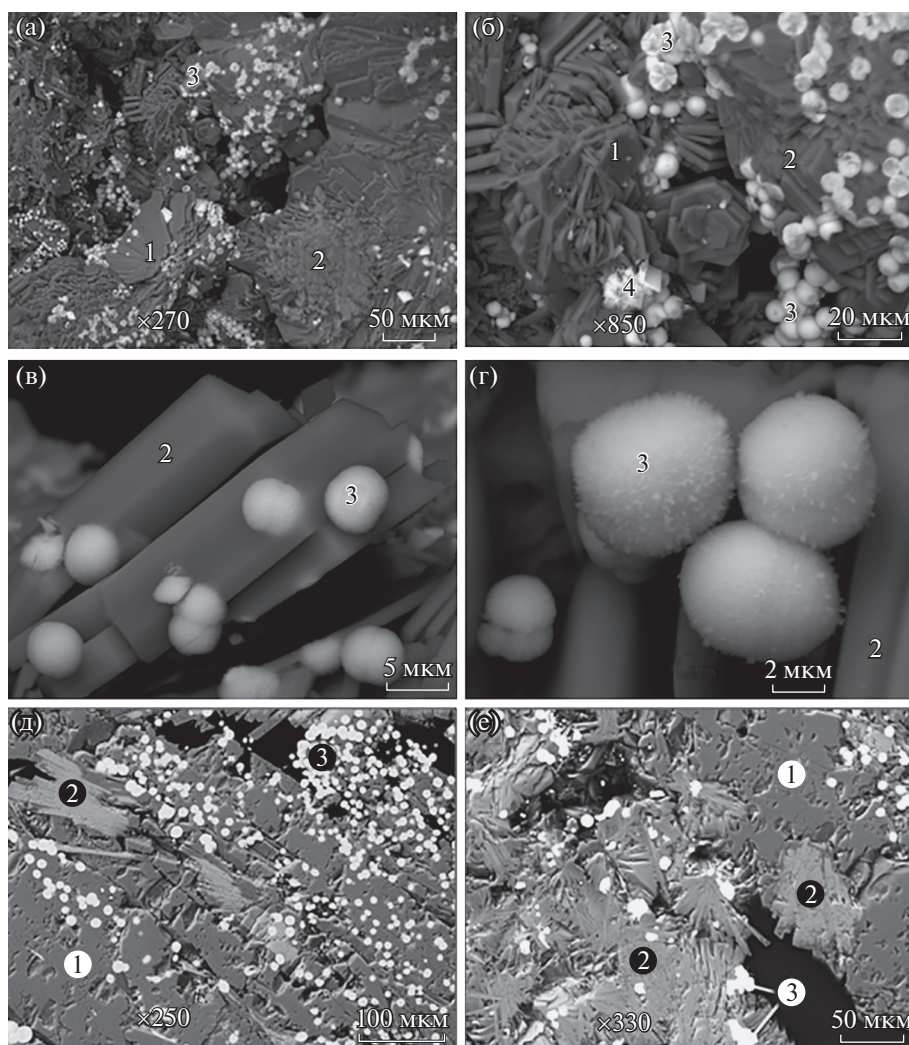


Рис. 1. СЭМ изображение закристаллизованного стекла: поверхность (а–г) и в разрезе (д, е). 1 – Na–Al–Fe-фосфат-1, 2 – Na–Al–Fe-фосфат-2, 3 – Sr–PЗЭ–U-фосфат, 4 – водный Cs–U-фосфат. Черное – поры. Масштабные метки равны: 100 (д), 50 (а, е), 20 (б), 5 (в) и 2 (г) микрон.

дукты деления, Ln (Ce и Nd) – имитаторы трансурановых актинидов (Pu, Am и Cm), а U – введен вместо Np и Pu в их высших степенях окисления (V и VI). Для ускорения кристаллизации стекла и снижения ее температуры с приближением к реальным условиям в хранилище опыты проводили в парах воды с влажностью около 70 отн. % в течение 1–2 сут при 200, 250 и 300°C. После опытов твердые фазы изучали в сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах. Первые очень слабые изменения стекла наблюдаются при 200°C, при 250°C скорость кристаллизации выросла до 0.05 мм в час, а при 300°C она увеличилась более, чем на порядок. Образец стекла в форме куба с размером ребра 10 мм заместился агрегатом из двух Na–Al–Fe-фосфатов, Sr–Ln–U-фосфата со структурой монацита и водного Cs–U-фосфата, вероятно, со структурой отенита (рис. 1, табл. 1). Их со-

отношение составляет, в мас. %: 75% Na–Al–Fe-фосфат-1; 19% Na–Al–Fe-фосфат-2; 5% Sr–Ln–U-фосфат; 1% водный Cs–U-фосфат. Три фазы (или 99% массы образца) безводные и, вероятно, они будут кристаллизоваться при данном составе стекла и в “сухих” условиях. Нагрев образца в отсутствие воды при 300°C не привел к каким-либо изменениям, что указывает на важную каталитическую роль паров воды в ходе процесса кристаллизации.

Исследование выщелачивания закристаллизованных стекломатриц в воде выполняли в квазидинамическом режиме при 90°C. Образец (рис. 1) помещали в Ti-автоклав, заполняли дистиллированной водой и помещали в термостат. Через 1, 3, 10 и 30 сут раствор сливали, в автоклав заливали дистиллированную воду и вновь помещали в термостат. Затем методом ICP-MS определяли со-

Таблица 1. Составы фаз в закристаллизованном образце с имитаторами ВАО ($\Sigma = 100\%$)

Оксиды, мас. %	Na–Al–Fe-фосфаты		3)*Sr–PЗЭ–U-фосфат со структурой монацита	4)* Водный Cs–U-фосфат со структурой отенита (?)
	1)*	2)*		
Na ₂ O	22.9	14.2	–	2.2
Al ₂ O ₃	19.2	14.4	2.0	1.8
P ₂ O ₅	53.1	50.4	32.1	18.8
Fe ₂ O ₃	4.8	10.1	–	1.3
NiO	–	7.0	–	–
SrO	–	2.8	11.5	–
Cs ₂ O	–	1.1	–	15.7
Ce ₂ O ₃	–	–	20.6	–
Nd ₂ O ₃	–	–	17.9	–
UO ₂	–	–	15.9	–
UO ₃	–	–	–	60.2

Примечание. Прочерк – ниже предела обнаружения (0.3–0.5 мас. %). Анализ Cs–U-фосфата рассчитан на безводный состав. Предполагается, что в Cs–U-фосфате уран находится как U(VI), а в фосфате Sr–Ln–U со структурой монацита как U (IV). * – цифры соответствуют номерам фаз на рис. 1.

став раствора – исходного и после фильтрации через мембраны с уменьшающимся диаметром пор: 450, 200, 100 и 25 нанометров (рис. 2а).

В случае растворенной формы содержание элементов в фильтрате не должно меняться. После фильтрования содержание имитаторов актинидов (Ln, U) снижается (рис. 2б, 3), поэтому можно заключить, что значительная их часть находится в виде коллоидов (рис. 4). Отметим также, что содержания элементов в исходном (нефильтрованном) растворе из опыта с закристаллизованным образцом возрастают по сравнению с данными для стекла (рис. 3).

Изучение коллоидных частиц [13] в электронном микроскопе высокого разрешения показало, что они имеют состав монацита (рис. 4а), высокоустойчивого в нагретой воде [14]. Их распределение по размеру можно оценить из изменения содержания элементов в растворе после фильтрации через поры разного диаметра. Основная часть Ce и Nd находится в составе частиц размером от 200 до 450 нм. Форма линии для U (рис. 2б) отличается от кривой у Ln, что объясняется его наличием как в фосфате Sr–Ln–U типа монацита, так и в пластинчатых кристаллах фосфата Cs и U (фаза № 4 на рис. 1б и в табл. 1) с лучшей растворимостью.

Для оценки долговременной безопасности подземного хранилища остеклованных ВАО необходимо изучить возможность задержки радиоколлоидов породами, вмещающими ПХ. Подвижность коллоида в подземной среде зависит от скорости течения вод, а возможность его механической задержки определяет поперечное сечение

каналов фильтрации, от которого зависят пористость и проницаемость пород. Пористость – это отношение объема поровых и трещинных пустот в образце ко всему его объему, она складывается из двух частей. Первая (эффективная пористость) обусловлена пустотами каналов фильтрации, вторая связана с пустотами, не включенными во флюидопроводящие структуры (слепые и бутылочные поры и трещины). Для оценки механической задержки первичного коллоида важна эффективная пористость, ϕ , которая для изученных нами пород составляет около 0.003 [2].

Проницаемость (k_w) – это свойство пород пропускать флюид по связанным системам поровых и трещинных пустот, образующим каналы фильтрации. Эту величину определяют в натуральных экспериментах, либо в лабораторных условиях на образцах размером до 10 см [15, 16]. Значения k_w в натуральных экспериментах часто на 1–3 порядка больше, чем в опытах в лабораториях, так как в них измеряется средняя проницаемость для блока пород, в котором имеются макротрещины. Размеры трещин могут превышать размеры образцов, на которых определяется проницаемость пород в лабораторных условиях. Таким образом, в измерениях проницаемости пород по образцам определяется проницаемость собственно матрицы пород, а в натуральных экспериментах – проницаемость этой матрицы с поправкой на крупномасштабные разрывные нарушения, наличие которых увеличивает среднее значение проницаемости блока даже в отсутствие контактов между отдельными трещинами [17]. Механические напряжения в породах, отложение минералов в трещинах и дру-

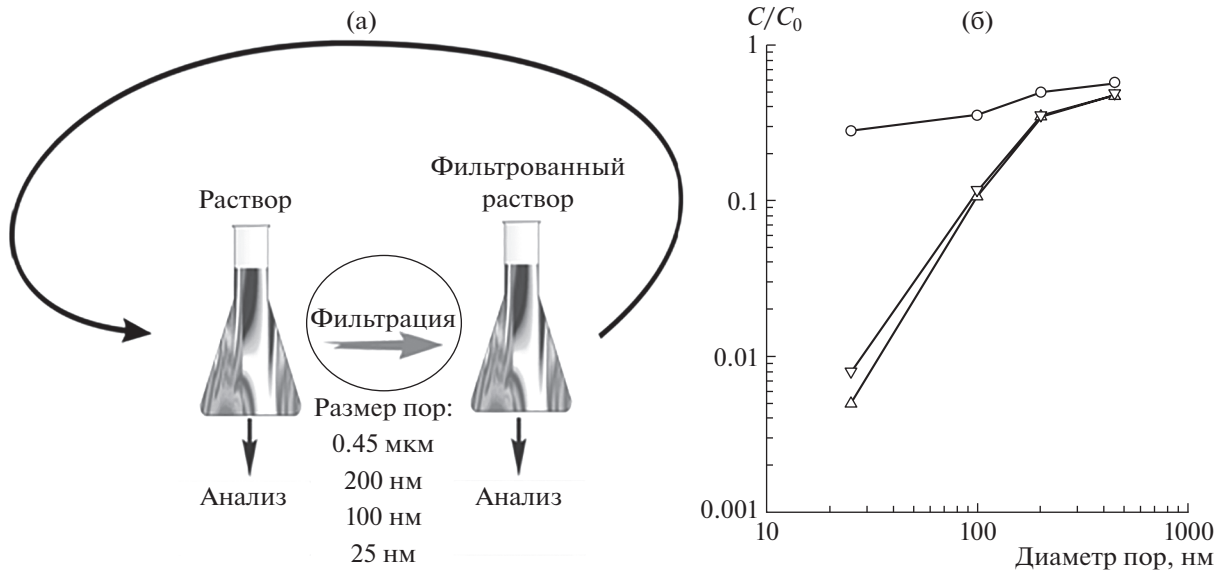


Рис. 2. Схема анализа (а) и зависимость концентраций урана и РЗЭ-имитаторов актинидов в фильтрате от диаметра пор (б). C_0 – их начальная концентрация в растворе до фильтрации.

гие причины приводят к тому, что макротрещины проходят не через весь массив пород, по которому подземные воды движутся от области питания до зоны разгрузки, а образуют систему локальных нарушений протяженностью существенно меньше размеров массива. Подземные воды перетекают между трещинами через ненарушенную породу, поэтому для оценки задержки частиц коллоидов важны результаты измерений проницаемости по образцам.

При лабораторном измерении проницаемости в качестве флюида обычно используются инертные газы, так как они имеют низкие величины динамической вязкости (это позволяет получить в опытах более высокие значения скорости фильтрации и уменьшить длительность измерений), а кроме того, не взаимодействуют с породой в ходе фильтрации. Боковые стенки образца герметизируются, а у торцов (входного и выходного сечений образца) поддерживаются постоянные и отличные значения давления газа p_{in} и p_{out} ($p_{in} > p_{out}$). Величина k определяется по соотношению разности $p_{in} - p_{out}$ и объему газа, который фильтруется за время эксперимента через образец под действием этой разности давлений. Значения k зависят от давления газа, они удовлетворяют соотношению [16]:

$$k = k_w \left(1 + \frac{b}{p_{av}} \right),$$

где k_w – проницаемость образца для плотного флюида (воды), b – параметр Клинкенберга. Величины k_w и b определяются по результатам из-

мерений газовой проницаемости k образца в зависимости от среднего давления газа $p_{av} = (p_{in} + p_{out})/2$. Недостатком методики является необходимость проведения нескольких опытов при разных p_{av} для исследования одного образца. В работах [16, 18, 19] описан более эффективный прием определения k_w и b в одном эксперименте. Была создана установка, реализующая эту методику, и разработаны программы для обработки результатов опыта, определения значений k_w и b и оценки точности измерения. В качестве фильтрующегося газа используется аргон (кинетический диаметр молекулы равен 0.36 нм). Измерения проводили модифицированным методом затухания импульса [19].

Породы Нижнеканского массива представлены гнейсами и гранитогнейсами с очень низкой водопроницаемостью пород (10^{-18} – 10^{-20} м²) [18]. Для оценки степени механической задержки первичных коллоидов определены значения k_w и b на образцах керна скважин с глубины 450–500 м, отвечающей вероятным местам размещения ВАО. Для теоретического анализа движения флюида по каналам фильтрации использована модель Козе-ни-Крамана. Функция плотности вероятности для диаметров поперечного сечения каналов d_c аппроксимировалась логнормальным соотношением

$$f(d_c) = \frac{1}{d_c \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln d_c - L_c)^2}{2\sigma^2} \right],$$

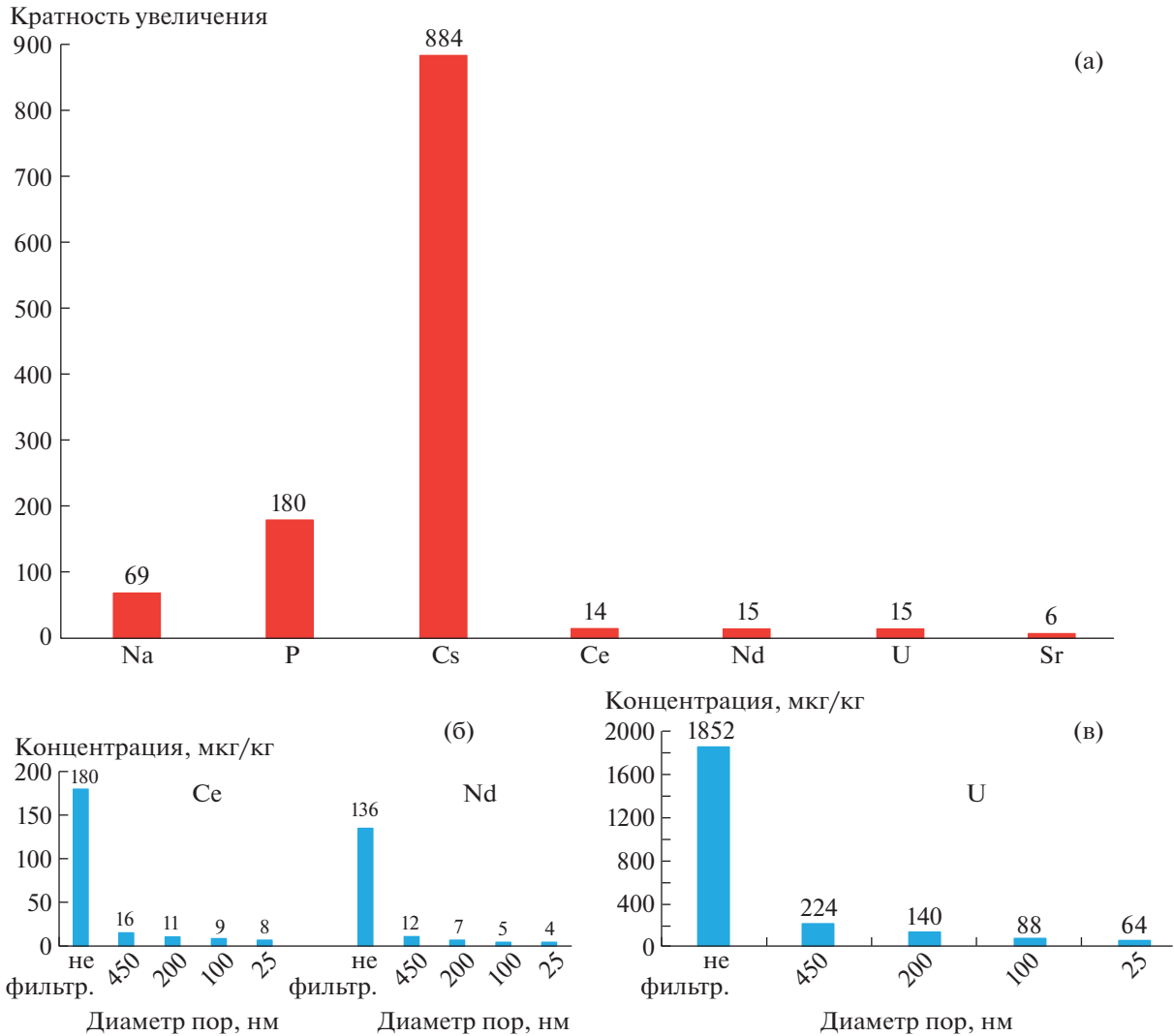


Рис. 3. Рост концентрации элементов в растворе опыта с закристаллизованным образцом по сравнению с опытом со стеклом (а, цифры – кратность увеличения) и изменение содержаний Ce, Nd (б) и U (в) в растворе до и после фильтрования через поры разного диаметра.

где σ и L_c – параметры логнормального распределения.

Эти параметры связаны с величинами k_w и b следующими соотношениями

$$\begin{cases} 2L_c + 6\sigma^2 = \ln(8k_w/\varphi), \\ L_c + \frac{7}{2}\sigma^2 = \ln\left(\frac{16}{3\pi\sqrt{2}} \frac{k_B T}{bd^2}\right). \end{cases} \quad (1)$$

Здесь φ – эффективная пористость пород (0.003), k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, d – кинетический диаметр молекулы аргона, равный 0.36 нм.

С учетом данных о распределении коллоидов по размерам (рис. 2б, 3, 4), массовая доля коллоидных частиц γ , задерживаемых породами, определяется соотношением

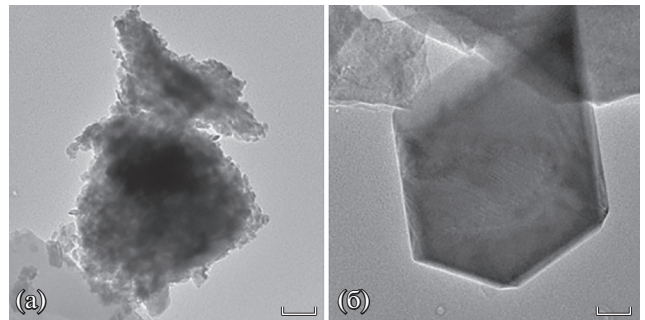


Рис. 4. Изображение в высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе частиц коллоида из раствора опыта с закристаллизованным образцом Na–Al–P-стекломатрицы: (а) фосфат Sr–P3O10–U, (б) фосфат Na–Al–Fe. Масштабные метки равны 100 нм.

$$\gamma \geq \frac{1}{2} \left\{ \frac{C_0 - C_1}{C_0} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\ln D_1 - L_c}{\sigma \sqrt{2}} \right) \right] + \sum_{n=1}^3 \frac{C_n - C_{n+1}}{C_0} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\ln D_{n+1} - L_c}{\sigma \sqrt{2}} \right) \right] \right\}, \quad (2)$$

C_n – концентрация Се или Nd в растворе после мембраны с диаметром пор D_n ($n = 1, \dots, 4$).

Система уравнений (1) линейна относительно L_c и σ^2 . Из ее решения рассчитана величина γ по формуле (2). Расчеты показали, что в изученных образцах будет механически задерживаться более 99% коллоидной фракции актинидов, появляющейся в растворе после контакта с закристаллизованным Na–Al–P-стеклом. Сечения трещинных каналов фильтрации существенно превышают поперечные размеры поровых каналов фильтрации в матрице пород. Если такие трещины, влияющие на эффективную проницаемость массива, не сообщаются между собой, то перетекание вод между ними происходит по ненарушенной матрице пород, а значит оценка степени задержки коллоидов справедлива и в таком случае. Если же часть коллоидов попадет в сеть трещин с высокой водопроницаемостью, то снижение концентрации радионуклидов со временем в основном будет зависеть от разбавления потока чистой водой и скорости их распада. Вычисленная степень задержки коллоидов для гнейсов и гранитоидов одинакова, поскольку она зависит не от минерального состава, а определяется структурой пор и микротрещин в данных породах, которая обусловлена их напряженным состоянием.

Еще один фактор, снижающий подвижность псевдоколлоидов и первичных коллоидов в породах, – их коагуляция при минерализации подземных вод выше некоторого порога. Для хлоридов Na и Ca эти величины составляют сотые–первые десятые доли моля на литр [20].

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Б.С. Никонова и М.С. Никольского за помощь в аналитических исследованиях.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы НИР государственного задания ИГЕМ РАН. Состав растворов определен в центре коллективного пользования “ИГЕМ РАН – Аналитика”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laverov N.P., Yudintsev S.V., Kochkin B.T., Malkovsky V.I.* The Russian Strategy of Using Crystalline Rock as a Repository for Nuclear Waste // *Elements*. 2016. V. 12. № 4. P. 253–256.
2. *Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В.* Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). М.: ИГЕМ РАН, 2017. 384 с.
3. *Абалкина И.Л., Большов Л.А., Капырин И.В., Линге И.И., Савельева Е.А., Свительман В.С., Уткин С.С.* Обоснование долговременной безопасности захоронения ОЯТ и РАО на 10 000 и более лет: методология и современное состояние. М.: ИБРАЭ РАН, 2019. 40 с.
4. *Management and Disposal of High-Level Radioactive Waste: Global Progress and Solutions.* Paris: OECD NEA, 2020. Report No. 7532. 45 p.
5. *Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А.* Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: “Атомэнергоиздат”, 2006. 573 с.
6. *Богатов С.А., Блохин П.А., Уткин С.С., Дорофеев А.Н., Киселев А.И., Козлов П.В., Лукин С.А., Ремизов М.Б., Семенов М.А.* Усредненные оценки удельной активности и тепловыделения остеклованных высокоактивных отходов, накопленных на ФГУП “ПО “Маяк” // *Вопросы радиационной безопасности*. 2021. № 3. С. 3–12.
7. *Крючков Д.В., Болдырев К.А.* Принципы комплексного учета процессов эволюции инженерных барьеров безопасности при оценке распространения радионуклидов за пределы объекта // *Радиоактивные отходы*. 2019. № 4 (9). С. 106–115.
8. *Neumann J., Brinkmann H., Britz S., Lützenkirchen J., Bok F., Stockmann M., Brendler V., Stumpf T., Schmidt M.* A Comprehensive Study of the Sorption Mechanism and Thermodynamics of f-element Sorption onto K-feldspar // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. V. 591. P. 490–499.
9. *Demnitz M., Molodtsov K., Schymura S., Schierz A., Müller K., Jankovsky F., Havlova V., Stumpf T., Schmidt M.* Effects of Surface Roughness and Mineralogy on the Sorption of Cm(III) on Crystalline Rock // *Journal of Hazardous Materials*. 2022. V. 423. 127006.
10. *Deguedre C., Benedicto A.* Colloid Generation During Water Flow Transients // *Applied Geochemistry*. 2012. V. 27. P. 1220–1225.
11. *Ménard O., Advocat T., Ambrosi J.P., Michard A.* Behaviour of Actinides (Th, U, Np and Pu) and Rare Earths (La, Ce and Nd) during Aqueous Leaching of a Nuclear Glass under Geological Disposal Conditions // *Applied Geochemistry*. 1998. V. 13. Iss. 1. P. 105–126.
12. *Romanchuk A. Yu., Vlasova I.E., Kalmykov S.N.* Speciation of Uranium and Plutonium from Nuclear Legacy Sites to the Environment: A Mini Review // *Frontiers in Chemistry*. 2020. V. 8. Article 630.
13. *Malkovsky V.I., Yudintsev S.V., Aleksandrova E.V.* Influence of Na-Al-Fe-P Glass Alteration in Hot Non-saturated Vapor on Leaching of Vitrified Radioactive Wastes in Water // *Journal of Nuclear Materials*. 2018. V. 518. P. 212–218.
14. *Richard A., Montel J.-M., Leborgne R.* Monazite Alteration in H₂O–HCl–NaCl–CaCl₂ Fluids at 150°C and P_{sat}: Implications for Uranium Deposits // *Minerals*. 2015. V. 5. P. 693–706.

15. *Gueguen Y., Gavrilenco P., Le Ravalec M.* Scales of Rock Permeability // *Surveys in Geophysics*. 1996. V. 17. P. 163–245.
16. *Шмонов В.М., Витовтова В.И., Жариков А.В.* Флюидная проницаемость пород земной коры М.: Научный мир, 2002. 216 с.
17. *Мальковский В.И., Пэк А.А.* Проницаемость трещинно-пористой среды с регулярной системой параллельных не сообщающихся трещин // *Петрология*. 1994. № 6. С. 646–652.
18. *Лаверов Н.П., Петров В.А., Величкин В.И., Полуэктов В.В., Жариков А.В., Насимов Р.М., Дьяур Н.И., Бурмистров А.А., Петрунин Г.И., Попов В.Г., Сибга-тулин В.Г., Лунд Э.Н.* Петрофизические свойства гранитоидов Нижнеканского массива: к вопросу о выборе участков для изоляции ВАО и ОЯТ // *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология*. 2002. № 4. С. 293–310.
19. *Мальковский В.И., Жариков А.В., Шмонов В.М.* Новые методы измерения проницаемости образцов горных пород для однофазного флюида // *Физика Земли*. 2009. № 2. С. 3–14.
20. *Kaufhold S., Kaufhold A., Dohrmann R.* Comparison of the Critical Coagulation Concentrations of Allophane and Smectites // *Colloids Interfaces*. 2018. V. 2. Article 12.

ON RETARDATION OF RADIOCOLLOIDS IN ROCKS OF THE NIZHNEKANSKY MASSIF

V. I. Malkovsky^{a,#}, Corresponding Member of the RAS S. V. Yudintsev^{a,##}, and A. V. Zharikov^a

^a*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: malkovsky@inbox.ru*

^{##}*E-mail: yudintsevsv@gmail.com*

In Russia liquid high level nuclear waste (HLW) are solidified into glasses of Na-Al-(Fe)-P composition for disposal. Due to heat of radioactive decay the glasses will crystallize with decrease of their durability in groundwater. Besides, colloidal particles will be formed at the wastefoms contact with solution and can be transported over long distances. We have evaluated the migration ability of colloids in the rocks around potential HLW repository. Conclusion is made that more than 99% of these particles will be retained by the rocks presented by gneisses and granitogneisses.

Keywords: high-level waste, glass waste form, underground water, leaching, radionuclides, colloids, migration, gneiss, granitogneiss, permeability, retardation