

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРОД СКАЛЬНОГО МАССИВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИЗОТОПАМ УРАНА, НЕПТУНИЯ, ПЛУТОНИЯ И АМЕРИЦИЯ

*Ю. В. Коневник<sup>1</sup>, К. В. Мартынов<sup>1</sup>, Е. В. Захарова<sup>1</sup>, А. М. Ковальский<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> – *Институт Физической химии и Электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва*

<sup>2</sup> – *Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черногоровка*

Развитие ЯТЦ способствовало накоплению большого количества радиоактивных отходов (РАО), в составе которых существенную долю составляют долгоживущие радионуклиды, в том числе изотопы актинидов – U, Np, Pu, Am, обладающие не только длительными периодами полураспада, но и высокой токсичностью.

Одним из наиболее важных показателей безопасности проектируемого хранилища являются сорбционные свойства природного барьера – горных пород, вмещающих хранилище и техногенного барьера – засыпки из природных материалов [Лаверов, 2010]. Такая система барьеров должна предотвратить или существенно замедлить скорость миграции радионуклидов с подземными водами и обеспечивать нераспространение сверх нормативных показателей долгоживущих радионуклидов за пределы отчуждаемого блока массива горных пород в течение времени сохранения их потенциальной опасности.

В связи с возможным размещением хранилища отвержденных РАО в массиве архейских гнейсов, подвергшихся позднему диафторезу в приконтактовой зоне крупного гранитоидного массива, были изучены минералого-геохимические и сорбционные характеристики образцов пород, отобранных из зоны предполагаемого размещения хранилища.

Слабоизмененные плагиогнейсы представлены двуслюдяными с преобладанием биотита разновидностями (образец № 17). Плагиоклаз в них имеет андезиновый состав. Для биотита характерно преобладание железа над магнием и повышенное содержание титана. Кварца и мусковита содержится не более 10 об. % каждого. Отмечаются разнообразные железо-титановые рудные минералы с повышенным содержанием марганца и аксессуарные циркон и сфен, обогащенный редкоземельными элементами. В слабоизмененных гнейсах (образец № 9) биотит замещается хлоритом с уменьшением железистости последнего, плагиоклаз серицитизируется. Уменьшается количество и разнообразие первичных рудных минералов, зато чаще встречается чистый от примесей вторичный магнетит. Из экзотических находок отметим эпидот, имеющий выраженную редкоземельную специализацию. Наиболее измененный из наших образцов (№ 4), взятый из зоны дробления, сложен мелкозернистым со следами дробления кварцем в кальцит-серицит-хлоритовом цементе без рудных минералов. Хлорит по составу близок к прохлориту с преобладанием магния над железом. Кальцит из цемента имеет значительную примесь магния, железа и марганца, в отличие от более позднего «стерильного» кальцита из многочисленных прожилков. Исследования тонких фракций дробленных образцов показали наличие в них монтмориллонита, гидрослюд, каолинита, иллита, смектита, количество которых пропорционально степени изменения породы.

Сорбционные свойства образцов пород и бентонита исследовали по следующей схеме: определяли кинетику процесса взаимодействия, степень сорбции, коэффициенты межфазного распределения, факторы задержки и прочность фиксации радионуклидов породой. Для исследований выбраны радионуклиды U-233, Np-237, Pu-238, Am-241, присутствующие в РАО. Все эксперименты проводились в анаэробных условиях при комнатной температуре.

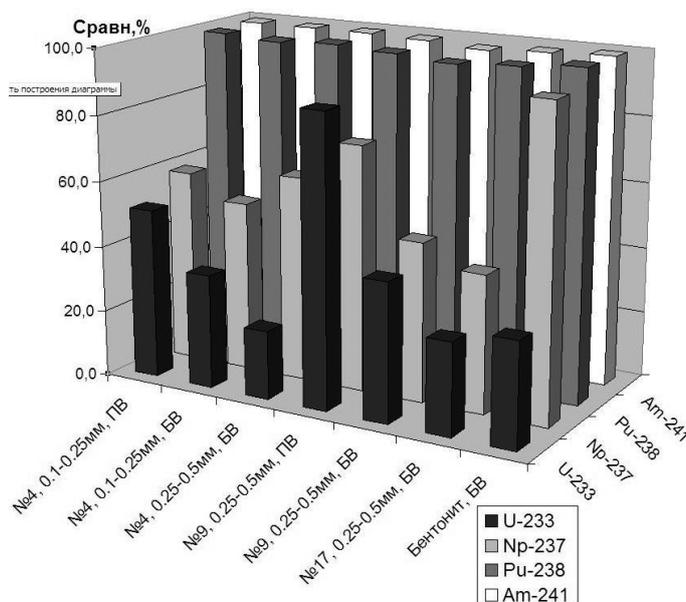


Рис. 1. Степень сорбции урана, нептуния, плутония и америция образцами дробленых горных пород и бентонитом.

Характер кинетических зависимостей сорбции на образце из зоны дробления для всех исследованных радионуклидов одинаков и отличается лишь временем достижения равновесия. Кинетические зависимости сорбции америция, плутония и урана для образцов гнейсов похожи на соответствующие зависимости для образцов из зоны дробления, однако установление равновесия

происходит значительно медленнее. Кинетические кривые сорбции нептуния отличаются от соответствующих кривых для других радионуклидов. Для нептуния на гнейсе они имеют ступенчатый характер при сорбции из воды, полученной после контакта с бентонитом, но главное отличие состоит в том, что за время проведения эксперимента (свыше 800 часов) не достигалось сорбционное равновесие в системе. Такое поведение радионуклидов характерно для процессов сорбции, в ходе которых происходит восстановление сорбированного радионуклида, в частности это наблюдалось для нептуния при сорбции на хлорите.

Степень сорбции определяет долю радионуклида, перешедшего из раствора в твердую фазу. Для америция и плутония степень сорбции практически не зависела от породы и состава воды и составляла более 98 %, в то время как для урана и нептуния эти показатели зависели от состава воды и выбранной породы и не превышали 70–80 % (рис. 1).

Коэффициент межфазового распределения равен отношению количества сорбированного радионуклида, содержащегося в твердой фазе (породе), к его равновесному содержанию в поровой жидкости:

$$K_d = \frac{N}{C_k} = \frac{C_0 - C_k}{C_k} \cdot \frac{V_{жс}}{m_{тв}}$$

где  $N$  – концентрация радионуклида в породе (Бк/г, моль/г);  $C_0$  и  $C_k$  – начальная и конечная концентрация радионуклида в растворе (Бк/л, М);  $V_{жс}$  – объем раствора ( $\text{см}^3$ );  $m_{тв}$  – масса породы (г).

Задерживающие свойства пород характеризуются эффективной пористостью  $\Pi_2$  и фактором задержки  $R$ , который характеризует отношение действительных скоростей перемещения в породах воды и взаимодействующего с породами радионуклида:

$$R = \frac{\Pi_2}{\Pi_0} = \frac{\left( \frac{C_k \cdot \Pi_0 + N \cdot \rho}{C_k} \right)}{\Pi_0} = 1 + \frac{K_p}{\Pi_0} = 1 + \frac{K_d \rho}{\Pi_0}$$

где  $\Pi_0$  – активная или открытая пористость породы,  $K_p = K_d \cdot \rho$  – коэффициент межфазового распределения,  $\rho$  – плотность породы,  $\text{г/см}^3$ ,  $C_k$  – конечная концентрация радионуклида в растворе (Бк/л, М).

Установлено, что значения коэффициентов распределения  $K_d$  плутония и америция изменяются в диапазоне  $10^3-10^4$ , а для нептуния и урана  $10^1-10^2$  см<sup>3</sup>/г. С учетом полученных значений  $K_d$  скорость перемещения сорбирующегося компонента – радионуклида – будет отставать от скорости распространения водного потока в исследованных образцах гнейсов и породы из зоны дробления на три порядка для плутония и америция, а для урана и нептуния – один-два порядка, причем при сорбции урана из подземной воды на гнейсе эта величина будет достигать трех порядков (рис. 2).

После окончания сорбционных экспериментов твердые фазы отделяли центрифугированием и определяли в них формы нахождения радионуклидов методом последовательной десорбции по схеме, используемой при определении форм нахождения радионуклидов в зонах размещения поверхностных и глубинных хранилищ РАО [Горяченкова, 2005; Arto, 1999] и состоящей из 5-ти стадий (табл. 1).

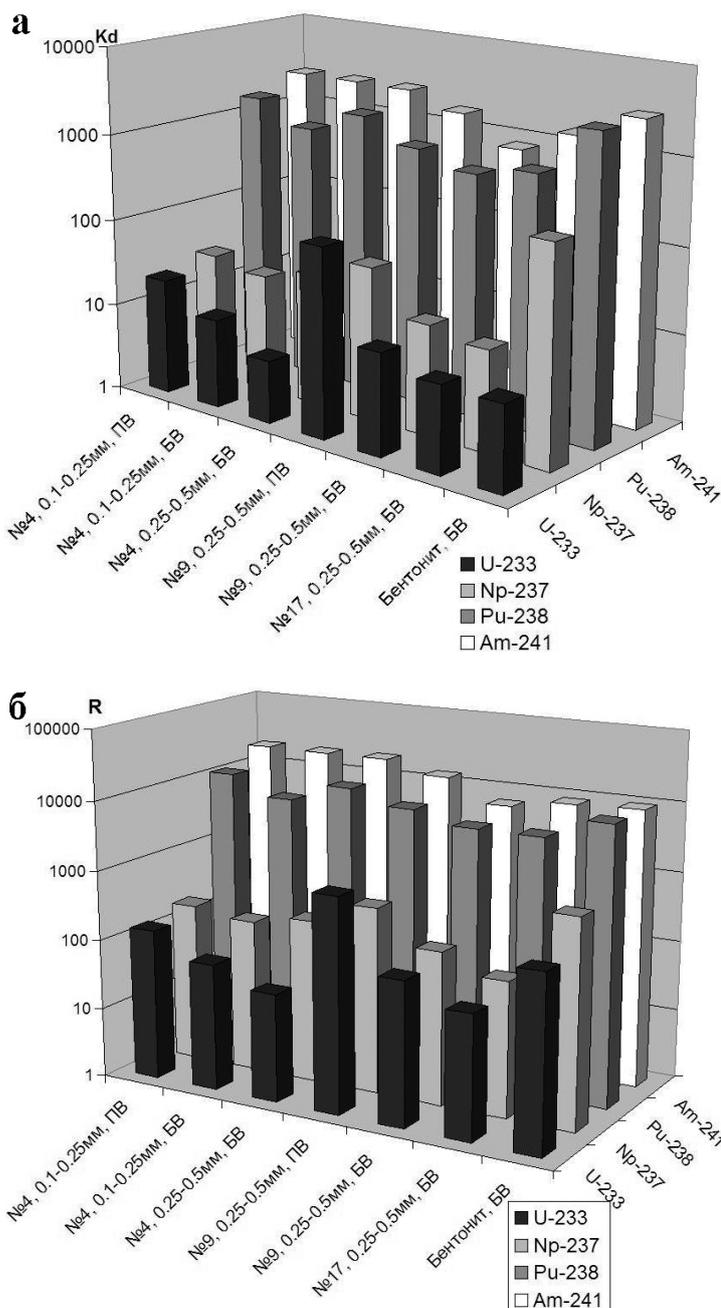


Рис. 2. Коэффициенты распределения (а) и факторы задержки (б) урана, нептуния, плутония и америция образцами дробленых горных пород и бентонитом в логарифмических координатах.

Схема последовательной десорбции

Стадия	Геохимическая форма нахождения радионуклидов	Реагенты	Время контакта фаз, ч, T °C
I	Подвижная	Бентонитовая вода	1, 20 °C
II	Карбонатная	1M NH <sub>4</sub> Ac; pH = 4.8	1, 20 °C
III	Fe/Mn оксиды	0.4M NH <sub>2</sub> OH.HCl в 25 % CH <sub>3</sub> COOH	1, 20 °C
IV	Кислоторастворимая	6M HCl	1, 20 °C
V	Остаточная	HNO <sub>3</sub> , конц.	10, 96 °C

Радионуклиды, сорбированные на исследованных образцах пород, находятся в условно подвижной (I и II) и прочнофиксированной (III, IV и V) формах, причем, содержание последних уменьшается в ряду: Pu>U>Np>Am при сорбции как на гнейсах, так и на породе из зоны дробления. С изменением состава воды по мере удаления от хранилища уменьшается содержание компонентов, выщелоченных из бентонитового барьера, и при этом увеличивается доля радионуклидов, находящихся в прочнофиксированных формах.

Полученные результаты свидетельствуют о высоких сорбционных характеристиках скальных пород из зоны размещения проектируемого хранилища РАО. Достаточно высокие значения коэффициентов распределения радионуклидов для изученных образцов гнейсов можно объяснить наличием в их составе большого количества первичных рудных и акцессорных минералов с выраженной марганец-титан-редкоземельной специализацией и существенным изменением их первичного минерального состава под влиянием диафореза и гипергенных процессов с образованием большого разнообразия высокосорбирующих вторичных минералов: кальцит, хлорит, серицит, монтмориллонит, вермикулит, каолинит, иллит, смектит, которые были идентифицированы при детальном минералогическом анализе исследуемых образцов.

### Литература

Arto M., Jarmo L. Porewater chemistry in compacted bentonite // Engineering Geology. 1999. V. 54. P. 207–214.

Горяченкова Т. А., Казинская И. Е., Кларк С. Б., Новиков А. П. Методы изучения форм нахождения плутония в объектах окружающей среды // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 6. С. 550–555.

Лаверов Н. П., Величкин В. И., Кочкин Б. Т., Мальковский В. И., Петров В. А. Методологические основы исследований на завершающем этапе выбора площадок для размещения хранилища отработавших ядерных материалов в кристаллических породах // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2010. № 1. С. 3–12.