**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИГРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ БАРЬЕРНЫХ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

С.Н. Калмыков1,О.А. Ильина2, А.С. Семенкова1, В.А. Лёхов1, В.В.Крупская1,3,4, А.Ю. Романчук1

*1МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва*

*2ООО «Компания Бентонит», г. Москва*

*3ИГЕМ РАН, г. Москва*

 *4ИБРАЭ РАН, г. Москва*

*эл. почта:* ilina@b-kh.ru

Актуальной проблемой ядерной энергетики является изоляция от биосферы радиоактивных отходов (РАО) различного состава. В соответствии с требованиями радиационной безопасности и международными нормами обращения с РАО, при их геологической изоляции требуется создание мультибарьерной системы безопасности. Согласно НП-055-14 инженерные барьеры безопасности (ИББ) пунктов захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО) должны: ограничивать контакт упаковок РАО с природными водами; препятствовать разрушению упаковок РАО при внешних воздействиях природного и техногенного характера; препятствовать разрушению упаковок РАО при воздействии вмещающих горных пород; ограничивать распространение радионуклидов во вмещающие породы установленными в проекте ПЗРО пределами. Очевидна важная роль специальных глинистых материалов для создания инженерных барьеров в обеспечении долгосрочной безопасности ПЗРО.

Российская практика создания инженерных барьеров включает использование глинистых смесей из нескольких компонентов. Как правило в состав смесей входят глинистые минералы, в первую очередь минералы группы смектитов (монтмориллониты), слюд, вермикулитов и каолинитов [1,2].

Отличительные свойства бентонитовых глин обеспечиваются присутствием в составе не менее 65-75% монтмориллонита. Монтмориллонит – минерал, относящийся к группе диоктаэдрических смектитов. Базовый элемент структуры смектитов представляет собой 2:1 слой, состоящий из двух тетраэдрических сеток, заселенных катионами Si и Al, и октаэдрической сетки, заключенной между ними и заселенной катионами Al, Mg, Fe3+ и Fe2+. Изоморфные замещения в структуре приводят к возникновению отрицательного заряда слоя, компенсация которого происходит за счет вхождения обменных гидратированных катионов, Na+, Ca2+ и др. в межслоевое пространство. Кроме того, для сорбции катионов доступны алюминольные и силанольные группы на поверхности частиц, связывание с ними происходит по механизму комплексообразования.

Слюдистые минералы (слюды) являются одними их самых распространенных глинистых минералов и представляют собой слоистые силикаты также с 2:1 типом слоя, то есть состоящим из двух тетраэдрических и одной октаэдрической сетки. Понятие "слюдистые минералы" объединяет три группы минералов с негидратированными и необменными катионами, преимущественно, K+ в межслое: группу истинных слюд (мусковит, флогопит, биотит и др.) с зарядом слоя 0.85-1 ф.е., группу слюд с дефицитом межслоя (иллит, глауконит и др.) с зарядом слоя 0.6-0.85 ф.е. и группу хрупких слюд (клинтонит, маргарит и др.) с зарядом слоя 1.8-2 ф.е. Последние встречаются в природе довольно редко.

Вермикулит – слоистый силикат с 2:1 типом слоя, как у смектитов и слюд, который, однако, выделяют в отдельную группу, так как он имеет фундаментальные структурные отличия. Хотя заряд слоя у вермикулита существенно выше – 0.6-0.9 ф.е., чем у смектитов – 0.2-0.6 ф.е., но все же ниже, чем у слюд, и как следствие недостаточно высок для прочной фиксации катионов калия в межслоевом пространстве, поэтому по характеру заполнения вермикулит похож на смектиты, и содержит гидратированные обменные катионы. Ввиду того что вермикулиты являются продуктом, преимущественно, трансформационных преобразований слюдистых минералов, то при общей схожести морфологии могут представлять собой не мономинеральные вермикулиты, а смешанослойные образований ряда слюда-вермикулит или слюда-смектит-вермикулит с различным характером переслаивания и соотношением слоев, как и будет показано ниже для изученного коммерческого продукта- компании «Группа «Магнезит».

Каолинит имеет тип слоя 1:1, состоящий из чередующихся сеток алюмосиликатных октаэдров и кремне-кислодородных тетраэдров и за счет крайне низкого количества изоморфных замещений обладает зарядом слоя ≈ 0, в результате чего для этого минерала отсутствует доступное для связывания катионов межслоевое пространство. Также как смектиты и слюдистые минералы, каолиниты являются довольно широко распространенными компонентом природных глинистых пород. Глины с преобладанием в составе каолинита называются каолинами.

Минеральный состав глин из различных месторождений существенно варьируется, что может существенно влиять на сорбционные и миграционные характеристики. Поэтому в рамках данной работы исследованы сорбционные и миграционные свойства образцов коммерческих продуктов на основе природных глин, которые доступны на Российском рынке сырья (бентонит, каолин, «вермикулит») и их индивидуальных компонентов к различающихся по химическим свойствам радионуклидам, входящих в состав РАО – Cs(I), Sr(II), Eu(III), U(VI), Pu(IV,V,VI), а также высокомобильному тритию в виде НТО и присутствующему в анионной̆ форме Сl-36.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Для характеризации образцов применены различные методы, в том числе, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы. Площадь удельной поверхности была определена по адсорбции N2. Закономерности сорбции различных радионуклидов изучены в широком экспериментальном диапазоне: состав раствора, различные значения pH, концентрации радионуклида и ионной силы.

Для проведения исследования в рамках представленной работы была подобрана коллекция образцов, в которой представлены глинистые материалы, отличающиеся по содержанию основного компонента, которые часто используются при разработке и создании ИББ в России (таблица 1).

*Таблица 1. Основные характеристики исследуемых образцов*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Обозначение образцов | Наименование месторождения, фирмы-производителя | Минеральный состав, масс.% | Удельная площадь поверхности, м2/г |
| Бентонит | 10й Хутор, «Бентонит Хакасии» | Смектит – 65; Кварц – 15;Калиевые полевые шпаты - 6 | 42 |
| Слюда-смектит-вермикулит | Ковдорское,Группа «Магнезит» | Смешанослойный слюда-смектит-вермикулит – 78; Смектит – 8; Вермикулит – 6; Амфибол - 7 | 23 |
| Каолин | Кантатское, «Туран» | Каолинит – 35; Смектит – 19;Смешанослойный каолинит-смектит – 17; Кварц – 22 | 43 |
| Каолинит 70 | Компания «Aldrich» | Каолинит – 76; Иллит – 7;Калиевые полевые шпаты – 6; | 6 |
| Каолинит 99 | «ГК Пальма» | Каолинит – 99; Кварц – 1% | 16 |

Образец бентонита месторождения 10-й Хутор по минеральному составу отличается довольно высоким содержанием набухающих глинистых минералов, приставленных монтмориллонитом, что характерно для данного месторождения. Образец, отобранный из Ковдорского месторождения, был выбран исходя из существующей практики добавлении вермикулита в барьерные смеси при создании ИБ в ходе вывода из эксплуатации ядерно и радиационно опасных объектов или строительстве ППЗРО [3,4]. Однако, проведенные исследования не позволяют назвать данный материал «вермикулитом», так как основная фаза представлена смешанослойным минералом ряда слюда-смектит-вермикулит с содержанием ненабухающей компоненты свыше 75% (табл. 1).

Образец каолина из месторождения Кантатское Красноярского края, также часто используемый для изготовления барьерного материала [5,6], представляет собой низкокачественное каолиновое сырье c довольно высоким содержанием сопутствующих минералов (табл. 1). Рассчитанное содержание набухающих компонентов в данных глинах порядка 20-25%. Для более корректного выявления особенностей сорбции на каолиновых материалах были изучены два образца промышленных каолинов с высоким содержанием каолинита – свыше 70% в образце компании «Aldrich» и 99% - в образце очищенного каолинита компании «ГК Пальма» (табл. 1).

Изучение механизма диффузионного массопереноса и контролирующих его параметров осуществлялось в лабораторных одномерных экспериментах на компактированных образцах различной плотности скелета (1,2-1,9 г/см3) в авторских диффузионных ячейках. Использовалась схема сквозной диффузии TD [7] с постоянными граничными условиями в течении всего эксперимента, задаваемых на торцах исследуемых образцов. Данная постановка опыта позволяет независимо определять коэффициенты диффузии радионуклидов, величины активной пористости и параметры сорбции, выражающиеся в коэффициенте распределения. Активная пористость — это параметр показывающий доступное поровое пространство породы для миграции рассматриваемого вещества, измеряется в долях единицы. Эксперименты осуществлялись на модельных растворах, представленных тритием (НТО) и хлором (Сl-36) с деионизированной водой. Перед экспериментами образцы проходили насыщение в деионизированной воде в течение 2 недель.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Глинистые минералы имеют высокую сорбционную ёмкость по отношению к катионам цезия. Сорбция цезия происходит в результате нейтрализации отрицательных зарядов на поверхности слоя (и межслоя). На рис. 1 показано, что сорбционные характеристики образцов, обогащенных каолинитом (70 и 99%) довольно близки, но значительно ниже, чем в образце природного каолина. Такие различия можно объяснить в первую очередь присутствием смектита и смешанослойных глинистых минералов ряда каолинит-смектит и иллит-смектит (табл.1).



*Рис. 1. Сорбция Cs(I) из модельного раствора пресной воды на исследуемых образцах.*

Для подавляющего большинства глинистых материалов сорбция Cs практически не зависит от рН в широком диапазоне (рис. 1), что свидетельствует о взаимодействии по механизму ионного обмена. Значения *Kd* для цезия в модельном растворе пресной воды снижаются в ряду Слюда-смектит-вермикулит > Бентонит > Каолин > Каолинит 70 ~Каолинит 99, что также согласуется с мнением, что сорбция данного радионуклида в значительной степени определяется содержанием минералов с доступным для связывания межслоевым пространством. Близость значений *Kd* Cs(I) на образцах каолина и бентонита, а также близкие и существенно более низкие на каолинитах 70 и 99, свидетельствуют о решающем вкладе в связывание содержание смектита и смешанослойных глинистых минералов ряда каолинит-смектит и иллит-смектит.

Уран представляет опасность из-за длительного периода полураспада ряда его изотопов, высокой радио- и био- токсичности. В окислительных условиях наиболее стабильной формой является U(VI), который существует в виде уранил-катиона UO22+. Ранее было показано, что взаимодействие UO22+ с глинистыми минералами протекает по двум механизмам: ионному обмену и комплексообразованию с краевыми сорбционными центрами. UO22+ является доминирующей формой в области рН <5, с повышением рН начинается гидролиз уранил-катиона, а при рН >6 существенным также становится образование уранил-карбонатных комплексов (рис. 2Б).

Экспериментально полученные зависимости *Kd* U(VI) от рН (рис. 2А) имеют схожий характер для всех исследуемых образцов: увеличение *Kd* в диапазоне 2-6 и резкое снижение при рН 6-10, причем максимум наблюдаются при рН 6,2- 6,4, что свидетельствует о доминирующей роли реакций комплексообразования в растворе в условиях эксперимента. Снижение сорбции U(VI) при рН выше 6,5 обусловлено формированием отрицательно заряженных уранил-карбонатных и гидроксо-комплексов, что препятствует взаимодействию с поверхностью глинистых минералов. По всей видимости, в случае урана вклад ионнообменных реакций крайне мал, поэтому существенной разницы между изученными образцами установлено не было.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| *Рис. 2. А — Сорбция U(VI) из модельного раствора пресной воды, т:ж 0,5 г/л. Б —Влияние карбонатов на формы U(VI) в растворе ([U(VI)]=2\*10-8 М, lg PCO2=-3,5.* |

В таблице 2 проведено сравнение значений *Kd* исследованных радионуклидов в образцах сорбентов при рН 7,9. Высокие значения *Kd* ~103 -104 мл/г наблюдаются для Eu(III) (причем самое низкое – на образце Каолинит 99), несколько ниже ~104 для Pu(IV,V,VI). В случае Cs(I) наибольшее значение *Kd*~105 наблюдается при взаимодействии Cs(I) с вермикулитоподобным материалом, обладающим высоким зарядом слоя, с образцами, содержащими значительное количество монтмориллонита ~103,апри снижении содержания монтмориллонита значения *Kd* снижаются до ~102.

*Таблица 2. Kd (мл/г) Cs(I), Sr(II), U(VI), Eu(III), Pu(IV,V,VI) при рН=7,9±0,1 в модельном растворе пресной воды*

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Образец | Cs(I) | Sr(II) | U(VI) | Eu(III) | Pu(IV,V,VI) |
| Бентонит | 3 900±100 | 50±3 | 300±300 | 32 000± 2000 | 3 250 ± 300 |
| Слюда-смектит-вермикулит | 258 500±3000 | 70±4 | 300±150 | 137 000± 20 000 | 4 200 ± 300 |
| Каолин | 2 250±250 | 25±6 | 600±200 | 49 000± 3000 | 2 900 ± 300 |
| Каолинит 70 | 370±30 | 13±3 | 300±100 | - | 900 ± 200 |
| Каолинит 99 | 270±20 | 13±3 | 600± 100 | 12000± 3000 | 1 200± 200 |

Изучение диффузионного массопереноса было проведено на образцах выделенной тонкой фракции бентонита месторождения 10-й Хутор (смектит – 96 масс.%), и каолиновой смеси (обр. Каолин, табл. 1) при значениях сухой плотности 1,2 и 1,4 г/см3. Для получения воспроизводимости и минимизации ошибки определения эксперименты повторялись несколько раз. Вид выходной кривой кумулятивной активности и подобранная аналитическая модель приведены на рисунке 3А, который демонстрирует начало стабилизации массового расхода Cl-36 в образце каолиновой смеси через ~ 50 ч от начала эксперимента. Полученные значения эффективных коэффициентов диффузии для трития (HTO) демонстрируют наиболее низкие значение для образцов, представленных бентонитами, (4,2-10,9)⋅10-11 м2/с (рис. 3Б) и активной пористостью 0,18-0,28 против (1,2-1,5)⋅10-10 м2/с и 0,24-0,25 у каолиновой смеси. Для мигранта, представленного хлором (Сl-36), полученные значения эффективных коэффициентов диффузии носят аналогичную тенденцию и составили (1,2-18,3)⋅10-12 м2/с и величиной активной пористости 0,008-0,01 для бентонитов (рис. 3Б), а для образов каолиновой смеси (5,04-9,50)⋅10-11 м2/с и 0,07-0,29, соответственно. Активная пористость для каолиновой смеси не сильно изменяется, в отличие от бентонитов, что определяется особенностями строения как самих глинистых минералов, так и особенностями порового пространства уплотненных глин. Существенные различия эффективных коэффициентов диффузии и величин активной пористости трития и хлора для бентонитов объясняется особенностями особенностями строения порового пространства для образцов с высоким содержанием смектита. Известно, что при диффузии через глинистые минералы катионы могут двигаться по всему поровому пространству доступному для них, а анионы не могу двигаться по двойному электрическому слою и межслоевому пространству смектита из-за электростатических взаимодействий (так называемый эффект ионного исключения) [3, 7].

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| *Рис. 3. А — Экспериментальные выходные кривые массового расхода и кумулятивной активности Cl-36 и подобранные модельные решения для образца Каолин. Б — Соотношение средних эффективных коэффициентов диффузии HTO и Сl-36 для рассматриваемых образцов (сухая плотность в г/см3)* |

**ВЫВОДЫ**

В работе сопоставлены сорбционные свойства образцов глин и глинистых материалов различных месторождений, отличающих компонентным составом по отношению к Cs(I), Sr(II), U(VI), Eu(III), Pu(IV,V,VI). Механизмы взаимодействия с глинами и глинистыми минералами для выбранных радионуклидов отличаются – Cs(I) сорбируется за счет реакций ионного обмена, а при связывании Sr(II), U(VI), Eu(III) и Pu(IV,V,VI) больший вклад вносят реакции комплексообразования на поверхности частиц. В случае Sr(II) и U(VI) значительное влияние оказывает состав раствора (конкуренция с другими катионами, присутствие СО32-), что свидетельствует о необходимости учитывать геохимические условия конкретного объекта исследований.

Согласно полученным результатам, можно утверждать, что определяющим фактором увеличения сорбционной способности по отношению к большинству радионуклидов и уменьшении скорости диффузии анионов является содержание набухающих минералов (смектитов/монтмориллонитов и смешанослойных минералов). Так, высокое содержание монтмориллонита в барьерном материале будет способствовать высокой сорбционной способности и более низким скоростям диффузии по отношению к большинству радионуклидов. Относительно низкие скорости диффузии в образцах компактированных каолиновых глин обусловлены также присутствием набухающих компонентов в природных глинах. Увеличение содержания каолинита, наоборот, приводит к снижению коэффициентов сорбционного распределения и увеличению эффективной диффузии.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Крупская В.В. и др. Применение природных глинистых материалов для повышения уровня ядерной и радиационной безопасности объектов ядерного наследия // Радиоактивные отходы. 2018. Т. 2, № 3.
2. Крупская, В. В., Закусин, С. В., Лехов, В. А., Доржиева, О. В., Белоусов, П. Е., & Тюпина, Е. А. (2020). Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве // Радиоактивные отходы. 2020. Т. 1, № 10, 35–55.
3. Ильина О.А. и др. Современное состояние в разработках и использовании глинистых материалов в качестве барьеров безопасности на объектах консервации и захоронения РАО в России // Радиоактивные отходы. 2019. Т. 4, № 9. P. 71–84.
4. Мартынов К.В. и др. Использование глинистых материалов для создания защитных барьеров радиационно опасных объектов. // Радиоактивные отходы. 2020. Т. 3. P. 39– 50.
5. Мартынов К. В. И др. Функциональные свойства глинистых материалов для защитных барьеров радиационно опасных объектов // Радиоактивные отходы. 2020. P. 1–16.
6. Чубреев Д.О. и др. Использование глинистых материалов для создания барьера безопасности выводимого из эксплуатации реактора ад // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327, № 2. P. 83–87.
7. Shackelford et al. Fickian diffusion of radionuclides for engineered containment barriers: Diffusion coefficients, porosities, and complicating issues. // Eng. Geol. 2013, V. 152, P. 133–147.