

Фундаментальные аспекты безопасного захоронения РАО в геологических формациях



Москва
2013

Фундаментальные аспекты безопасного захоронения РАО в геологических формациях

Москва 2013

УДК 451.15+621.039.7

Российская конференция «Фундаментальные аспекты безопасного захоронения РАО в геологических формациях»: г. Москва, 15-16 октября 2013. – М: Издательский дом «Граница», 2013. - 158 с., ил.

ISBN – 978-5-94691-585-4

Сборник включает в авторской редакции краткие содержания докладов участников Российской конференции «Фундаментальные аспекты безопасного захоронения РАО в геологических формациях», состоявшейся 15-16 октября 2013 г. в Институте физической химии и радиохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071). Конференция организована Российской академией наук, ГК «Росатом», Межведомственным научным советом по радиохимии при Президиуме РАН, ИФХЭ РАН и РФФИ.

Сборник предназначен для специалистов в области радиохимии, радиоэкологии, обращения с радиоактивными отходами, геологов и гидрогеологов.

Сопредседатели конференции:

Б.Ф. Мясоедов, академик	Президиум РАН
Б.Г. Ершов, член-корр. РАН	ИФХЭ РАН

Организационный комитет конференции: (по алфавиту)

Аллой А.С.	Радиовый институт им. В.Г. Хлопина
Глинский М.Л.	Гидроспецгеология
Горбунова О.А.	ФГУП МосНПО "Радон"
Захарова Е.В.	ИФХЭ РАН
Герман К.Э.	ИФХЭ РАН
Зубков А.А.	ОАО «СХК»
Косарева И.М.	ИФХЭ РАН
Крюков О.В.	ГК «Росатом»
Лаверов Н.П., академик	ИГЕМ РАН
Линге И.И.	ИБРАЭ РАН
Назина Т.Н.	ИНМИ РАН
Поздняков С.П.	Геологический факультет МГУ
Поляков Ю.Д.	Национальный оператор по обращению с РАО
Румынин В.Г., член-корр. РАН	СПБО ИГЭ РАН
Рыбальченко А.И.	ВНИПИпромтехнология
Стефановский С.В.	ФГУП МосНПО "Радон"
Тананаев И.Г., член-корр. РАН	ПО «Маяк»
Цивадзе А.Ю., академик	ИФХЭ РАН
Шарафутдинов Р.Б.	НТЦ ЯРБ
Шрамко И.В.	ФГУП «ГХК»
Юдинцев С.В., член-корр. РАН	ИГЕМ РАН

Ученые секретари конференции:

Ермолаев В.М.	ИФХЭ РАН
Раздрокина С.П.	ИФХЭ РАН

Рабочая группа

Широкова И.Б.,	ИФХЭ РАН
Сафонов А.В.	ИФХЭ РАН

Компьютерная верстка В.М. Ермолаев

© Авторы докладов, 2013

50 лет назад, летом 1963 года, был введен в строй первый в мире полигон подземного захоронения жидких радиоактивных отходов на Сибирском химическом комбинате. Успешная эксплуатация этого, а позднее и других полигонов позволила на многие годы обеспечить безопасное обращение с радиоактивными отходами на радиохимических предприятиях ГК «РОСАТОМА».

В разработке основ метода подземного захоронения отходов активное участие наряду с сотрудниками научно-исследовательских и проектных институтов Министерства среднего машиностроения, Министерства геологии и других ведомств Советского Союза, принимала большая группа сотрудников ИФХ АН СССР (в настоящее время ИФХЭ РАН) во главе с академиком В.И. Спицыным.

Прошедший период времени подтвердил, что с экологической точки зрения наиболее безопасным методом обращения с РАО является их иммобилизация, последующее хранение и захоронение в геологические формации.

На конференции были представлены сообщения по следующим основным направлениям:

- современные проблемы безопасного захоронения РАО в геологических формациях;
- геологические, физико-химические и биогеохимические аспекты обеспечения локализации РАО при захоронении;
- природные и техногенные барьеры безопасности;
- моделирование состояния отходов и процесса миграции радионуклидов при прогнозных оценках последствий захоронения РАО;
- перспективы развития методов захоронения РАО в России.

С участием ведущих ученых и специалистов нашей страны в области обращения с РАО на конференции были обсуждены научно-практические вопросы безопасного захоронения отходов в геологических формациях и предложены рекомендации по совершенствованию и развитию этого метода.

Материалы конференции будут, несомненно, интересны и полезны научным сотрудникам, работающим в области радиохимии и геологии, радиозэкологии и гидрогеологии, охраны окружающей среды, а также инженерно-техническим специалистам, связанным с эксплуатацией полигонов захоронения РАО.

СОДЕРЖАНИЕ

КОМПЛЕКСНЫЙ РЕТРОСПЕКТИВНЫЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ МОНИТОРИНГА КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ ПРОГНОЗОВ МИГРАЦИИ ОТХОДОВ В ГЛУБОКО ЗАЛЕГАЮЩИХ ПЛАСТАХ Байдарико Е.А., Верещагин П.М., Поздняков С.П., Багулина М.К.....	8
НОВЫЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ КОЛЛЕКТОРСКИХ ГОРИЗОНТОВ ЖИДКИМИ ОТХОДАМИ ПРИ ИХ ГЛУБИННОМ ЗАХОРОНЕНИИ Байдарико Е.А., Культин Ю.В., Рыбальченко А.И., Верещагин П.М., Карасев А.Ю., Рыбаков П.С., Ядрышников М.В., Ямшин Д.В.....	12
ОСНОВНЫЕ СТРАТЕГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО МОДЕРНИЗАЦИИ СИСТЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ С РАО НА ФГУП «ПО «МАЯК» Баторшин Г.Ш., Мокров Ю.Г., Иванов И.А., Козлов П.В.....	15
ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИЗОЛЯЦИЯ ВЫСОКОРАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ Величкин В.И., Кочкин Б.Т.	18
ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВЫВОДА ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ЗАКРЫТИЯ ПУНКТОВ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ Верещагин П.М., Рыбальченко А.И., Архипов А.Г.	20
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФОСФАТНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ Винокуров С. Е., Куляко Ю. М., Мясоедов Б. Ф.	22
МИКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ПЛУТОНИЯ, УРАНА, АМЕРИЦИЯ И НЕПТУНИЯ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ ПЛАСТА-КОЛЛЕКТОРА В ГЛУБИННЫХ ХРАНИЛИЩАХ ЖИДКИХ РАО Власова И.Э., Захарова Е.В., Волкова А.Г., Калмыков С.Н.....	24
ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ НА ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ПЛУТОНИЯ В ПОРОДАХ ПЛАСТА-КОЛЛЕКТОРА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С РАСТВОРАМИ КИСЛОГО СОСТАВА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ Власова И.Э., Захарова Е.В., Волкова А.Г., Аверин А.А., Соболев А.В., Пресняков И.А., Калмыков С.Н.....	27
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ ФГУП «ПО «МАЯК» Глинский М.Л., Дрожко Е.Г., Куваев А.А.	29
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОЛИГОНА ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ СИБИРСКОГО ХИМИЧЕСКОГО КОМБИНАТА НА СРЕДНЕСРОЧНЫЙ И СВЕРХДОЛГОСРОЧНЫЙ ПЕРИОДЫ Глинский М.Л., Поздняков С.П., Чертков Л.Г., Зубков А.А., Данилов В.В., Бакшевская В.А., Самарцев В.Н.	31
СОСТОЯНИЕ МАССИВА ЦЕМЕНТИРОВАННЫХ РАО В «ИСТОРИЧЕСКИХ» ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ХРАНИЛИЩАХ И ЗАЩИТА ОТ БИОДЕГРАДАЦИИ Горбунова О.А.	34
МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ, ИМИТИРУЮЩИХ ЖРО Гордеев А.В., Ершов Б.Г.	37
МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ВЫХОДОВ H_2 И H_2O_2 В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ Гордеев А.В., Ершов Б.Г.	39

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ БЕЗОПАСНОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ФОРМАЦИИ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ И ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕ Ершов Б.Г., Гордеев А.В., Косарева И.М., Захарова Е.В., Кравченко В.А., Поляков И.Е., Рыбальченко А.И.	41
ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ НА ПОВЕДЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ ЖИДКИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ Захарова Е.В., Зубков А.А., Родыгина Н.И., Волкова А.Г., Прошин И.М., Данилов В.В., Макарова О.В.	45
БАРЬЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫВОДЕ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ И КОНСЕРВАЦИИ РАДИАЦИОННО ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ Захарова Е.В., Меняйло А.А., Андрющенко Н.Д., Ермолаев В.М., Меняйло К.А., Зубков А.А.	50
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ РАСТВОР - ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ ЖИДКИХ РАО НИЗКОГО УРОВНЯ АКТИВНОСТИ ОАО «СХК» В ПЕСЧАНЫЕ ПЛАСТЫ-КОЛЛЕКТОРЫ Зубков А.А., Захарова Е.В., Макарова О.В., Заведий Т.Ю., Данилов В.В., Родыгина Н.И., Прошин И.М.	54
ИНТЕГРИРОВАННЫЙ ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИНФОРМАЦИОННОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ УПРАВЛЕНИЯ РАБОТОЙ ПОЛИГОНА ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖРО Истомин А.Д., Кеслер А.Г., Носков М.Д., Чеглоков А.А., Данилов В.В., Зубков А.А.	57
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДОЙ Калмыков С.Н., Власова И.Э., Романчук А.Ю., Батук О.Н., Захарова Е.В.	59
ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИЗОЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД И ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ Капырин И.В., Василевский Ю.В., Уткин С.С., Линге И.И.	61
РАДИОГЕННОЙ РАЗОГРЕВ ПЛАСТА ПРИ ЗАКАЧКЕ ВЫСОКО-АКТИВНЫХ РАО В ВОДОНОСНЫЙ ГОРИЗОНТ (МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕСТОВОЙ ЗАДАЧИ) Кирюхин А.В., Куваев А.А.	63
ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОДЗЕМНОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ Косарева И.М., Лазарева Н.М., Выгловская О.Е., Ершов Б.Г.	66
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЗАХОРОНЕНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ Косарева И.М., Лазарева Н.М., Выгловская О.Е., Козырев А.С., Рябов А.С., Сильченко А.И., Кривопустов С.И., Чернышев Д.С.	69
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФТОРА В ТЕХНОЛОГИИ ЗАХОРОНЕНИЯ РАО Косарева И.М., Лазарева Н.М., Выгловская О.Е., Козырев А.С., Рябов А.С., Сильченко А.И., Кривопустов С.И., Чернышев Д.С.	71
РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ЗАХОРОНЕНИЯ РАО Косарева И.М., Лазарева Н.М., Выгловская О.Е., Козырев А.С., Рябов А.С., Сильченко А.И., Тинин И.В., Буров В.А.	73
ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БЕЗОПАСНОГО ЗАХОРОНЕНИЯ РАО В ГОРНЫХ ПОРОДАХ Котельников А.Р., Шаповалов Ю.Б., Мартынов К.В., Тихомирова В.И., Ахмеджанова Г.М., Ковальский А.М., Суворова В.А., Сук Н.И.	75
НОРМАТИВНО-ПРАВОВОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ РАО В ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ФОРМАЦИИ Кудрявцев Е.Г., Шарафутдинов Р.Б., Гуськов А.В.	78

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ГИДРОЛИТИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ БАЗАЛТОПОДОБНЫХ И ФОСФАТНЫХ МАТРИЦ, ВКЛЮЧАЮЩИХ КОМПОНЕНТЫ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ Кузнецов Д.Г., Попов И.Б., Иванов В.В., Ершов Б.Г.	85
ОБРАЩЕНИЕ С ОТРАБОТАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Стефановский С.В.	87
АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОБОСНОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПУНКТОВ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ Линге И.И., Уткин С.С.	90
УСТОЙЧИВОСТЬ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ ПИРОХЛОРОВЫХ И ГРАНАТОВЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНИДОВ Лившиц Т.С., Джанг Д.	92
ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ВАО: ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ Логунов М.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф.	94
ОПЫТ БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОЛИГОНА ЗАХОРОНЕНИЯ ЖРО НА ФГУП «ГХК» Мальцев Д.Б., Ровенский С.А.	97
РОЛЬ СОСТАВА ГЛИНЯНЫХ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ АЛЮМОФОСФАТНОГО СТЕКЛА ГРУНТОВЫМИ ВОДАМИ Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Константинова Л.И., Захарова Е.В.	99
БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ Назина Т.Н., Захарова Е.В., Сафонов А.В., Лукьянова Е.А., Зубков А.А., Калмыков С.Н., Ершов Б.Г.	101
50 ЛЕТ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ – ПРАКТИЧЕСКИЕ И НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ Пименов М.К., Рыбальченко А.И., Курочкин В.М., Ершов Б.Г., Захарова Е.В., Косарева И.М., Зубков А.А.	107
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ Похитонов Ю.А., Бабаин В.А., Романовский В.Н., Кузнецов Д.Г.	110
ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ, ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ РАО ПРИ ИХ ЗАХОРОНЕНИИ В ГЛИНИСТЫХ ФОРМАЦИЯХ Румынин В.Г., Никуленков А.М.	113
МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО В ОБЛАСТИ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ Рыбальченко А.И., Курочкин В.М., Верещагин П.М., Захарова Е.В., Косарева И.М.	116
ЗАХОРОНЕНИЕ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ И ПРОМСТОКОВ В ГЛУБОКИЕ ГОРИЗОНТЫ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД – ОСОБЕННОСТИ И НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ Рыбальченко А.И., Верещагин П.М., Байдарико Е.А., Улюшкин А.М.	120
ОБОСНОВАНИЕ ДОПУСТИМОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИДОВ В СОСТАВЕ ЗАХОРАНИВАЕМЫХ КИСЛЫХ РАО Савушкина М.К., Шалунова И.С., Лазарева Н.М., Рябов А.С., Терентьев С.Г., Чернышов Д.В.	123
ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ОКСАЛАТНОЙ ОЧИСТКИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ОТХОДАМ ПЛУТОНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА Савушкина М.К., Шалунова И.С., Кочетов В.Г., Жидков С.А., Селявский В.Ю.	127
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРАТ-ИОНОВ В ГЛУБИННЫХ ХРАНИЛИЩАХ ЖИДКИХ РАО Сафонов А.В., Гордеев А.В., Ершов Б.Г.	129

ПОДХОДЫ К ВЫБОРУ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАО: НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ Стефановский С.В., Мясоєдов Б.Ф.	131
СИНТЕЗ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ БЕЗОПАСНОГО ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ФОРМАЦИЯХ ЗЕМЛИ Суворова В.А., Ковальский А.М., Котельников А.Р., Тихомирова В.И.	134
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ REE (La, Ce), SR, CS, TI ИЗ БОРОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ НЕСМЕСИМОСТИ Сук Н.И., Белоусова Е.О., Котельников А.Р.	136
ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО ДАТИРОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ДЛЯ ПРОГНОЗА БЕЗОПАСНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ РАО В ГЕОЛОГИЧЕСКОМ ПРОСТРАНСТВЕ Токарев И.В., Зубков А.А., Озерский А.Ю., Глинский М.Л.	138
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФфуЗИИ В СЛАБОПРОНИЦАЕМЫХ БЛОКАХ ПОРОД В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ПОСТАНОВКЕ С УЧЕТОМ МАССООБМЕНА Федорова Ю.В., Лехов А.В.	140
СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ «ИСТОРИЧЕСКИХ» ХРАНИЛИЩ РАО ПРИПОВЕРХНОСТНОГО ТИПА Хахунова М.М., Горбунова О.А., Прозоров Л.Б.	142
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ МЕРОПРИЯТИЙ ПРОДЛЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ «ИСТОРИЧЕСКИХ» ХРАНИЛИЩ РАО ПО ДАННЫМ ГЕОМОНИТОРИНГА Хахунова М.М., Прозоров Л.Б.	144
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ КАК АСПЕКТА БЕЗОПАСНОГО ЗАХОРОНЕНИЯ РАО Царенко Н.А., Стрельникова А.М.	146
ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХРАНИЛИЩА В КАМЕННОЙ СОЛИ ДЛЯ МАЛОИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРОДУКТОВ ЯТЦ Шабалев С.И., Савоненков В.Г., Смирнов И.В.	148
ОПЫТ ФГУП «ГХК» ПО ВЫБОРУ И ОБОСНОВАНИЮ УЧАСТКА ДЛЯ ОКОНЧАТЕЛЬНОЙ ИЗОЛЯЦИИ РАО В НЕДРАХ НИЖНЕ-КАНСКОГО МАССИВА Шевченко И.В., Сабаев Ю.И., Шрамко И.В.	150
ПОДХОДЫ К ОБРАЩЕНИЮ С ОТРАБОТАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ Юдинцев С.В., Стефановский С.В.	154
Авторский указатель.....	157

КОМПЛЕКСНЫЙ РЕТРОСПЕКТИВНЫЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ МОНИТОРИНГА КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ ПРОГНОЗОВ МИГРАЦИИ ОТХОДОВ В ГЛУБОКО ЗАЛЕГАЮЩИХ ПЛАСТАХ

Байдарики Е.А.¹, Верещагин П.М.¹, Поздняков С.П.², Багулина М.К.²

¹ОАО «ВНИПИпромтехнологии», Москва, 115409, Каширское ш., 33, hydrogeo@mail.ru

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, кафедра гидрогеологии

Метод глубинного захоронения отходов позволяет решать «проблему жидких промышленных отходов» (особенно их больших объемов) при минимальном воздействии на недра, человека и непосредственно окружающую его среду [4, 5, 10]. Поэтому полигоны/пункты глубинного (подземного) захоронения (ПГЗ) являются и будут являться востребованными объектами. Из-за недостатка фактических данных (в основном по причине ограниченного количества глубоких скважин) и сложности процессов миграции отходов, неоднозначности и приближенности оценок современного и особенно будущего состояния недр в районе отдельных ПГЗ, в обществе существует недоверие к такому методу обращения с отходами: «страх» перед неизвестностью, геологическими неопределенностями и возможностью «всплытия» отходов вверх по разрезу осадочных отложений [7, 8]. Поэтому в настоящее время актуальными представляются две задачи, которые позволят повысить достоверность оценок безопасности ПГЗ и обосновать социальную приемлемость данного метода в целом, это: 1) уточнение закономерностей формирования и современного масштаба области распространения отходов в недрах (и, в первую очередь, в эксплуатируемых водоносных горизонтах — пластах-коллекторах); 2) повышение точности и достоверности прогнозных картин миграции отходов. Решение данных задач возможно путем детального комплексного ретроспективного анализа накопленных на полигонах фактических данных с последующими прогнозными расчетами различными методами и по различным сценариям эволюции полигонов захоронения.

Различные проектные и научно-исследовательские вопросы глубинного захоронения жидких отходов и безопасности ПГЗ преимущественно атомной промышленности, в том числе касающиеся состояния недр, решаются на базе ОАО «ВНИПИпромтехнологии». В последние годы НИЛ-5 ОАО «ВНИПИпромтехнологии» совместно с МГУ им. М.В.Ломоносова выполняется комплексный ретроспективный анализ результатов 20-летнего захоронения химических промстоков ОАО «Чепецкий механический завод» (ОАО «ЧМЗ») в г.Глазове (нагнетание отходов с 1992г.) и почти 50-летнего захоронения жидких радиоактивных отходов (ЖРО) ОАО «Государственный научный центр — Научно-исследовательский Институт атомных реакторов» (ОАО «ГНЦ НИИАР») в г.Димитровграде (нагнетание отходов с 1966г.). С помощью математических моделей, которые разрабатываются на основе обработанных, проанализированных и по-новому проинтерпретированных данных (результатах) режимных наблюдений, изучаются закономерности миграции более легких по плотности отходов в неоднородных пластах, вмещающих рассолы. Основная **цель** ретроспективного анализа данных мониторинга заключается в уточнении современного состояния (гидродинамического, гидрохимического и геофизического) пластов-коллекторов, поглощающих отходы, и повышении достоверности исходных данных для оценок будущего состояния недр (при прогнозировании). Для достижения данной цели решаются следующие **задачи**: уточнение динамики и тенденций развития ореола распространения отходов в пластах-коллекторах; повышение детальности обработки и качества интерпретации данных мониторинга; сравнение расчетного (полученного по ранее выполненным прогнозам) и наблюдаемого (по данным режимных наблюдений) пространственно-временного масштаба распространения отходов и установление причин расхождения. Для исследований используются материалы

геологоразведочных, специальных гидрогеологических исследований, данные мониторинга за период создания и эксплуатации ПГЗ в Глазове и Димитровграде; материалы ФГУНПП «Росгеолфонда»; проектные разработки и базы данных ОАО «ВНИПИпромтехнологии», ОАО «ЧМЗ» и ОАО «ГНЦ НИИАР».

В ходе комплексного ретроспективного анализа сопоставляются и по-новому интерпретируются и интерполируются данные трех видов режимных наблюдений — гидродинамических, гидрохимических и геофизических — за весь период эксплуатации указанных ПГЗ. Такой анализ осуществляется на основе фундаментальных теоретических представлений о миграции отходов в неограниченном пласте и закономерностях формирования пустотного пространства трещинно-карстовых карбонатных коллекторов с привлечением фактических данных о литологических и других геолого-гидрогеологических особенностях пластов. Кроме этого, учитываются различные технические факторы, которые влияют на данные мониторинга (смена приборов, проведение гидроразрывов пласта, откачек-прокачек и наливов-«заглушек» и др.). Получаемые новые оценки пространственно-временного распространения отходов в пластах-коллекторах (т.е. оценки строения, размера, формы ореола распространения отходов в различные моменты времени) сопоставляются с прогнозными контурами ореолов распространения, рассчитанными при проектировании и на разных стадиях эксплуатации данных ПГЗ.

В результате выполненных исследований:

1) Уточнены **особенности миграции и факторы**, влияющие на распространение более легких по плотности отходов в гетерогенных терригенно-карбонатных пластах (на примере двух объектов — ПГЗ в Глазове и Димитровграде):

- на миграцию отходов (на пространственно-временную структуру ореолов распространения отходов) в недрах наряду с режимом нагнетания существенное влияние оказывают неоднородность самих пластов-коллекторов, физико-химические процессы, техническое состояние скважин, что выражается: 1) в появлении компонентов отходов на локальных участках в выше залегающих горизонтах; 2) в неравномерной (не радиальной) в плане фильтрации и миграции отходов - в некоторых дальних (по отношению к нагнетательным) скважинах изменение уровня воды и значений компонентов-индикаторов больше, чем в ближних; 3) в ускоренной миграции отходов по зонам небольшой мощности в горизонтальном направлении; 4) в отсутствии «всплытия» отходов к кровле пластов-коллекторов; 5) в формировании широкой зоны дисперсии;

- компоненты отходов распределяются в подземных водах в пределах ореола распространения отходов неравномерно с формированием внутренней сложной трехмерной (плановой и вертикальной) зональности. Наибольшие изменения состояния недр происходят в центральной внутренней (вблизи нагнетательных скважин) части ореола и в поглощающих зонах повышенной проводимости (проницаемости и пустотности) в разрезе. Результаты анализа фактических данных наблюдений за состоянием нижнего, не эксплуатирующегося (последние 30-ть лет) пласта-коллектора на участке ПГЗ в Димитровграде, указывают, что отходы в постинжекционный период не «всплывают» вверх по разрезу, а продолжают мигрировать, по-видимому, под влиянием неоднородности и плотностной конвекции, в указанных зонах между разделяющими слоями/интервалами слабопроницаемых пород (покрышками/барьерами), формируя относительно протяженные (примерно до 300м за 30лет) зоны латерального растекания отходов.

На значительное влияние неоднородности и/или плотностной конвекции на перенос веществ в недрах указывают также результаты целого ряда исследований, включавших анализ режимных наблюдений и модельные эксперименты [1, 2, 3, 6, 9, 11, 12].

2) Предложены **пути повышения достоверности оценок состояния пластов-коллекторов** (в том числе будущего пространственно-временного масштаба ореолов распространения):

- уменьшение погрешностей прежних и внедрение новых методов и методик режимных наблюдений;

- периодический комплексный ретроспективный анализ (с новой, корректирующей интерпретацией) данных наблюдений и вероятностно-статистическая обработка максимально возможного объема фактических данных о неоднородности пластов, распространении отходов, технического состояния скважин и др.;
- периодическая корректировка базовой концептуальной и математической (геофильтрационной и геомиграционной) моделей состояния пластов-коллекторов, и, в первую очередь, модели неоднородности (трехмерного распределения значений коэффициента фильтрации и активной пористости);
- количественный анализ процессов миграции отходов и прогнозирование состояния пластов, в том числе возможных будущих предельных состояний пластов при различных сценариях эволюции ПГЗ. Прогнозирование должно носить многовариантный характер и осуществляться с помощью различных методов, исходя из возможного диапазона изменения значений основных расчетных параметров пластов и с учетом приближенности гидрогеохимических построений — индикаторных (выходных) кривых и контуров ореолов, применяемых при верификации и калибровки математических моделей.

3) Уточнено современное состояние пластов-коллекторов на участках захоронения в Глазове и Димитровграде, получены новые краткосрочные прогнозы миграции отходов (методом экстраполяции фактических данных об объемах и новых радиусах миграции захороненных отходов), подготовлены новые исходные данные для прогнозирования методом математического моделирования.

Полученные результаты подтверждают высокий уровень безопасности ПГЗ в Димитровграде и Глазове - отходы локализованы в недрах, региональные водоупоры (выдержанные по площади и мощности слабопроницаемые толщи) и буферные горизонты являются надежными природными барьерами безопасности. Но при этом, выполненные оценки указывают на ускоренное (по сравнению с прежними прогнозными оценками) распространение (в горизонтальном направлении) части отходов по маломощным поглощающим зонам, миграцию за пределы выделенного лицензионного объема недр — горного отвода (ГОН) в отдельных направлениях, а также на то, что отходами заполняется не вся (эффективная) мощность пластов-коллекторов. То есть дальнейшее захоронение на данных участках требует расширения горного отвода недр и/или более эффективного использования емкости пластов-коллекторов в пределах ГОН (путем воздействия на пласты химическими, гидродинамическими и другими методами).

Основное последствие захоронения жидких отходов - образование ореола распространения отходов на глубине ~1 - 1,5 км - не является неожиданным, нежелательным и ущербным. А является, наоборот, тем позитивным результатом, на получение которого и было направлено ГЗО - разбавление, рассеяние и изоляция опасных и вредных отходов. Принимая во внимание данный факт, а также удовлетворительное (относительно безопасное для человека) состояние пластов-коллекторов, несмотря на многолетнее промышленное их использование, метод глубинного захоронения отходов вызывает доверие и указывает на возможность его поддержки и развития.

Литература

1. Александрова Л.Н., Глинский М.Л., Зубков А.А., Данилов В.В., Чертков Л.Г. Мониторинг состояния недр на полигоне захоронения ЖРО. Ж.: Безопасность окружающей среды, №4, 2009. Транспортирование радиоактивных материалов.
2. Байдарико Е.А., Поздняков С.П. Моделирование свободной восходящей миграции промстоков в неоднородном водоносном пласте // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2010. №6, с. 544-554.
3. Белицкий А.С. Охрана природных ресурсов при удалении промышленных жидких отходов в недра земли. М.: Недра, 1976. 145с.

4. **Гаев А.Я.** Подземное захоронение сточных вод на предприятиях газовой промышленности. Л.: Недра, 1981 — 167с.
5. **Дедовец С.А., Штейников С.Н., Ушаков С.Н.** Очистка и утилизация стоков // Экология производства. 2006. № 10. С. 59-66.
6. **Куваев А.А.** «Геофильтрационные модели потоков подземных вод переменной минерализации». Авт. реферат диссерт. Москва, 2002.
7. **Осипов В.И., Еремина О.Н., Румянцева Н.А.** Седьмые «Сергеевские чтения». Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов (Москва, 23 марта 2005г.). Ж.: Геоэкология, №5, 2005, с. 478-480.
8. Проблемы подземного захоронения промстоков. Под общ. ред. к. г.-м. н. Ю.В. Ваньшина. Саратов: Изд-во ГосУНЦ «Колледж». — 2000. — 98с.
9. **Румынин В.Г.** Геомиграционные модели в гидрогеологии. СПб: Наука, 2011. — 1158с.
10. **Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П. и др.** Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. М., ИздАТ, 1994. 256 с.
11. **Maliva Robert G., Guo Weixing, Missimer Thomas** Vertical migration of municipal wastewater in deep injection well systems, South Florida, USA Hydrogeology Journal (2007) 15: 1387–1396.
12. **Underground Injection Science and Technology.** Second International Symposium. Edited by C-F Tsang and J.A.Apps. Elsevier, 2005. II-ой Международный симпозиум по научным и технологическим проблемам глубинного захоронения.

НОВЫЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ КОЛЛЕКТОРСКИХ ГОРИЗОНТОВ ЖИДКИМИ ОТХОДАМИ ПРИ ИХ ГЛУБИННОМ ЗАХОРОНЕНИИ

Байдарики Е.А.¹, Культин Ю.В.¹, Рыбальченко А.И.¹, Верещагин П.М.¹, Карасев А.Ю.²,
Рыбаков П.С.², Ядрышников М.В.³, Ямшин Д.В.³

¹ОАО «ВНИПИПромтехнологии», г. Москва, 115409, Каширское ш., 33, hydrogeo@mail.ru,

²ФГУП «НО РАО» Филиал «Димитровградский» (г.Димитровград, Ульяновская обл.),

³ОАО «Чепецкий механический завод» (г.Глазов, Удмуртская Республика)

Основное требование к глубинному захоронению жидких радиоактивных и нерадиоактивных отходов предприятий атомной промышленности — локализация отходов в ограниченном объеме геологической среды - горном отводе недр [1]. Для подтверждения выполнения этого требования и выбора рационального режима нагнетания отходов проводится мониторинг состояния недр, включающий различные виды режимных наблюдений с использованием сети скважин и количественный анализ, который в современный период времени осуществляется преимущественно методом математического моделирования на основе обработанных, проанализированных и проинтерпретированных данных (результатов) наблюдений. Как показывает опыт, повышение информативности контрольных наблюдений и достоверности оценок степени локализации отходов может быть достигнуто совместным применением различных методов (их комплексированием).

В настоящее время на двух объектах атомной промышленности — полигоне в Глазове и пункте глубинного захоронения в Димитровграде испытывается предложенный НИЛ-5 ОАО «ВНИПИПромтехнологии» новый способ мониторинга, который позволяет одновременно уточнить *фактическую область распространения отходов* и *оценить степень заполнения* эксплуатирующегося водоносного горизонта отходами (по содержанию отходов в пластовой воде) [2].

Способ заключается в проведении экспресс-откачки (кратковременной, до 1-2ч) минимального объема (до 1-3м³) жидкости погружным насосом из наблюдательной скважины с регистрацией изменения уровня жидкости в скважине и плотности откачиваемой (из верхней части скважины) жидкости (рис. 1). Извлеченная при экспресс-откачке жидкость после восстановления (по опыту примерно 0,5-2ч) уровня (т.е. по достижении практически стабильного положения уровня) удаляется обратно в скважину. Проблема возможности самоизлива при проведении экспресс-откачки воды из—наблюдательных скважин, расположенных вблизи от нагнетательных, решается путем предварительной (минимум за 1-2 месяца до экспресс-откачки) их «заглушки» — за счет налива тяжелого по плотности солевого рассола.

Обработка полученных данных включает расчет по двум предлагаемым ниже формулам — для определения *средней плотности пластовой жидкости* ρ (1) и *степени заполнения пласта отходами* η (2)

$$\rho_{\text{пл}} = \rho \cdot \frac{V_0}{V_0 \pm \Delta \cdot S} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{V_c}{V} = \frac{\rho - \rho_{\text{пл}}}{\rho - \rho_{\text{от}}} \quad (2)$$

где

ρ — плотность откачанной (извлеченной) из скважины жидкости, кг/м^3 .

Определяется как среднее арифметическое (или средневзвешенное в случае отличия плотностей) значение из серии определений в процессе экспресс-откачки.

V_0 — объем откачанной жидкости, м^3 ;

V_c — объем отходов, находящихся в единице объема пласта-коллектора, м^3 ;

V — объем пластовой жидкости в единице объема пласта-коллектора, м^3 ;

Δ — разность глубины залегания уровня жидкости в скважине до откачки и после нее (после восстановления уровня), м;

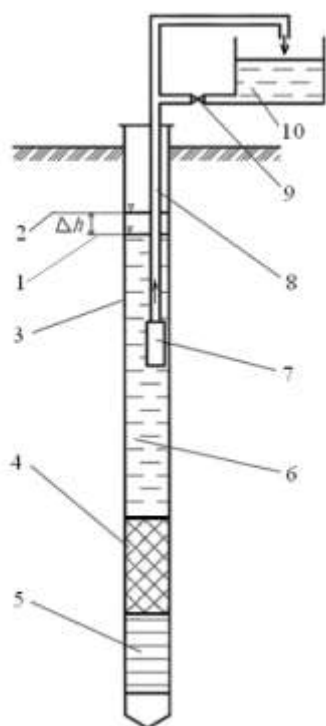
S — внутренняя площадь сечения эксплуатационной колонны труб скважины, м^2 ;

ρ — исходная плотность пластовой жидкости в естественных условиях (средняя по площади участка), кг/м^3 ;

ρ — расчетная текущая (на момент исследования) плотность пластовой жидкости (рассчитанная по формуле 1), кг/м^3 ;

ρ — средняя (за период захоронения) плотность захороненных сточных вод, кг/м^3 .

Условные обозначения:



- 1 – глубина залегания уровня жидкости до откачки,
- 2 – глубина уровня жидкости в скважине после откачки из нее,
- 3 – эксплуатационная колонна труб в скважине,
- 4 – объем жидкости, поступившей в скважину во время откачки,
- 5 – фильтр (интервал перфорации) скважины,
- 6 – столб жидкости в скважине,
- 7 – погружной насос,
- 8 – водоподъемная колонна труб (или шланг),
- 9 – кран для подачи жидкости в скважину,
- 10 – емкость для приема откачиваемой жидкости.

Рис 1 — Схема экспресс-откачки подземных вод

Количественное определение средней плотности жидкости (смеси подземных вод и отходов) ρ в пласте-коллекторе основано на том, что откачка вызывает приток пластовой жидкости (из прискважинной зоны) в интервал фильтра (интервал перфорации) скважины и замещение определенного объема жидкости. При этом, если поступившая из пласта жидкость имеет такую же плотность, как и откачанная (из верхней части ствола скважины), то уровень жидкости в скважине не изменится, поскольку давление жидкости в стволе скважины на пласт как до откачки, так и после нее также не изменилось. Если же

замещающая жидкость имеет меньшую (большую) плотность, то для сохранения постоянного давления жидкости в пласте уровень жидкости в скважине возрастет (снизится).

Определение степени заполнения пласта промстоками η основано на соотношении содержания (массы) солоноватых отходов (низкоминерализованной жидкости) в природных рассолах (высокоминерализованной жидкости) пласта-коллектора с их известными плотностями (3).

$$V \cdot \rho_n = (V - V_c) \rho_u + V_c \cdot \rho_c \quad (3)$$

Полное заполнение пласта отходами ($\eta=1$, 100%) достигается тогда, когда плотность (определяемая по формуле (1)) жидкости в пласте, в опытной наблюдательной скважине, становится равной плотности захороненных отходов. Низкие значения степени заполнения пласта отходами η в центральной части ПГЗ (вблизи нагнетательных скважин), может указывать на неоднородность пласта и «пассивность» (замедленную гидродинамическую и гидрохимическую реакцию) исследованной скважины, например, по причине ее расположения в слабопроницаемом блоке карбонатных пород. Так, например, по результатам опытных работ на ПГЗ жидких отходов (промстоков) ОАО «Чепецкий механический завод» в Глазове в районе скважины П-4, расположенной на расстоянии 520 м от действующих в настоящее время нагнетательных скважин Н-3, Н-4, Н-8 и Н-9, содержание отходов в пластовой жидкости в башкирско-окском водоносном комплексе не превышает **25%**. В то время как на участке скважины А-7, расположенной на таком же расстоянии (500м), отходами заполнено **70%**.

Проведенное экспресс-опробование пласта на скважине Р-36 на ПГЗ ЖРО «Опытно-промышленный полигон» в Димитровграде показало, что на этом участке, на расстоянии 4200м от нагнетательных скважин, тот же башкирско-окский водоносный комплекс в текущий период времени заполнен отходами примерно на **6%**. Получение такого результата позволило проинтерпретировать данные многолетних режимных наблюдений (объяснить их сложную динамику влиянием захороненных отходов) и подтвердить приближение контрольной границы ореола распространения отходов (изолинии ~10% изменения природного фона).

Практическая реализация изложенной методики экспресс-откачки в сочетании с обычным химопробованием подземных вод с использованием пробоотборников и геофизических измерений показала доступность и целесообразность ее применения как нового способа мониторинга, а также отсутствие необходимости откачки 2-3 объемов ствола скважины перед отбором глубинных проб жидкости [3, 4].

Исследование качества подземных вод таким способом во всех скважинах ПГЗ позволит уточнить фактическое заполнение подземного хранилища отходами. Эти сведения могут быть применены для обоснования и проведения мероприятий по повышению эффективности использования подземного пространства для размещения в нем жидких отходов.

Литература

1. Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П. и др. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. М.: ИздАТ, 1994. 256 с.
2. Решение о выдаче патента на изобретение от 23.04.2013 г. по заявке № 2012125120/07 (038456)
3. Мироненко В.А., Румынин В.Г. Проблемы гидроэкологии. Монография в 3-х томах. Том 2. Опытно-миграционные исследования. М.: Издательство МГГУ, 1998. – 394с.
4. Протокол №2737 заседания Государственной комиссии по запасам полезных ископаемых (ГКЗ Роснедра) от 28.03.2012г., Государственная экспертиза материалов геолого-гидрогеологического обоснования продления промышленной эксплуатации полигона захоронения жидких радиоактивных отходов ОАО «ГНЦ НИИАР» в Мелекесском районе Ульяновской области. Москва, 2012г.

ОСНОВНЫЕ СТРАТЕГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО МОДЕРНИЗАЦИИ СИСТЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ С РАО НА ФГУП «ПО «МАЯК»

Баторшин Г.Ш., Мокров Ю.Г., Иванов И.А., Козлов П.В.

ФГУП «ПО «Маяк», 456780, г. Озерск, пр. Ленина, д. 31, mayak@po-mayak.ru

На ФГУП «ПО «Маяк» сформулирована Концепция модернизации системы обращения с РАО, включающая очистку основных объемов ЖРО до сбросных норм, полное прекращение технологических сбросов в водоёмы-хранилища к 2018 г. за счет концентрирования радионуклидов в минимальном объеме с последующим отверждением в устойчивые матричные композиции и безопасным долговременным захоронением [1].

Жидкие ВАО на предприятии с 1987 по 2010 г. остекловывались на неэвакуируемых плавителях типа ЭП-500 [2]. В настоящее время после плановой остановки ЭП-500/4, все ВАО действующего производства после предварительного упаривания направляются на временное хранение в ёмкости. К 2014 г. планируется завершение строительства новой печи ЭП-500/5, на которой будут остекловываться как жидкие текущие ВАО от переработки ОЯТ, так и отходы, образованные в ходе выполнения оборонных программ (с 2016 г.), а также содержащие альфа-излучатели ЖРО с будущего комплекса цементирования (с 2014 г.). Образующееся в результате работы алюмофосфатное стекло с отвержденными отходами будет направляться в существующее хранилище на промежуточное хранение, а в дальнейшем – национальному оператору на захоронение. Проектный срок эксплуатации ЭП-500/5 составляет 6 лет, производительность по стеклу – до 800 т/год. По завершению вывода ЭП-500/5 из эксплуатации (в ~2020 г.) будет запущен новый комплекс остекловывания как текущих, так и накопленных ВАО, поступающих в ходе разгрузки емкостей-хранилищ. В настоящее время обсуждается тип, характеристики и производитель эвакуируемых малогабаритных плавителей прямого электрического нагрева на боросиликатном и алюмофосфатном стеклах, которые планируется разместить в упомянутом комплексе. При этом предполагается, что основная часть текущих ВАО (с наименее проблемным составом) будет отверждаться в боросиликатное стекло, а сложные по составу отходы – в алюмофосфатное стекло, что обеспечит минимизацию количества остеклованных ВАО.

Как отмечалось выше, на предприятии существует группа образовавшихся при выполнении оборонных программ гетерогенных ВАО, представляющих собой гидроксидные, сульфидные и ферроцианидные осадки в высокосолевым натрийсодержащем растворе объемом до 18 тыс. м³ и суммарной активностью до 90 МКи. Активность жидкой фазы определяется преимущественно радионуклидом ¹³⁷Cs, в твердой фазе доминируют ⁹⁰Sr, уран и плутоний (суммарная объемная активность составляет десятки Ки/л) [3,4]. Данные ёмкости не имеют штатных систем опорожнения, поэтому для извлечения плотных слежавшихся осадков создается система их размывки и взрыхления по технологии и совместно с ОАО «ГХК». Упомянутые ВАО не могут быть напрямую эффективно переработаны по методом остекловывания в печах прямого электрического нагрева вследствие высокой коррозионной активности их расплавов и низкого качества остеклованных РАО. Поэтому для подготовки высокоактивных пульп к отверждению разрабатывается технология, снижающая объемы образующегося стекла за счет выведения осложняющих работу электропечи компонентов отходов на комплекс цементирования САО [5]. Срок освобождения ёмкостей-хранилищ накопленных ВАО будет зависеть, в первую очередь, от производительности задействованных установок отверждения.

Для переработки и надежной локализации САО на предприятии реализуется проект создания комплекса цементирования производительностью до 2 тыс. тонн компаунда/год. На комплекс цементирования будут поступать упаренные кубовые остатки, концентрат от переработки жидких НАО, суспензии ионообменных смол радиохимического и реакторного производства, а также вторичные отходы от переработки извлеченных из ёмкостей-хранилищ

ВАО. В соответствии с технологической схемой, наиболее загрязненный по альфа-излучающим радионуклидам поток САО будет упариваться с выдачей кубового остатка, направляемого на остекловывание. Остальные потоки будут усредняться, упариваться, подвергаться осадительной обработке с целью выведения избыточного количества альфа-излучающих радионуклидов, а затем цементироваться и захораниваться в приповерхностном хранилище наливного типа. Осадки от обработки кубовых остатков будут направлены на остекловывание. Пуск комплекса в эксплуатацию планируется в 2014 г, после чего может быть осуществлено окончательное закрытие акватории водоема В-9.

Для переработки ЖРО химико-металлургического производства реализован проект раздельной очистки жидких САО и НАО на двух технологических нитках путем их нейтрализации, выделения осадка на стадии микрофльтрации, сушки и кальцинации. В результате переработки жидких НАО и САО ежегодно будет образовываться около 10 тонн кальцинатов, которые будут размещаться в специальных хранилищах. Являясь вторичным сырьем для получения трансурановых элементов, кальцинаты не будут подлежать передаче национальному оператору. Пуск упомянутой установки в 2013 г. позволит полностью прекратить сбросы ЖРО в водные объекты и классифицировать химико-металлургическое производство как современное экологически безопасное.

Сброс НАО в ТКВ сегодня определяется двумя потоками: общесплавной и специальной канализацией радиохимического и радиоизотопного производства. В рамках отведения из ТКВ нерадиоактивных жидких отходов создана в 2010 г. первая очередь переработки общесплавной канализации производительностью 3,5 млн. м³/год. В 2014 г. планируется ввод второй очереди объекта производительностью до 1,5 млн. м³/год, что позволит полностью прекратить сброс упомянутых отходов в ТКВ, перенаправив очищенную воду в открытую гидросеть. Создана также опытно-промышленная установка, обеспечивающая очистку жидких НАО спецканализации ФГУП «ПО «Маяк» до уровня, позволяющего осуществить сброс очищенной воды в открытую гидросеть [6]. В настоящее время на предприятии обоснована организация переработки ЖРО на двух площадках с целью повышения безопасности схемы обращения с жидкими НАО и сокращения в перспективе эксплуатационных расходов. Согласно предложенной схеме переработка НАО организуется на радиохимическом и радиоизотопном производствах. Отходы поступают на очистку методами ультрафилтрации, обратного осмоса и ионного обмена. Очищенная вода сбрасывается в открытую гидросеть по линии общесплавной канализации или используется для производственных нужд. Образовавшиеся при очистке ЖРО радиохимического производства вторичные отходы (солевые концентраты) направляются по спецсетям для глубокого концентрирования (упарки) на комплекс цементирования САО. Поскольку активность альфа-излучающих нуклидов в отходах радиоизотопного производства превышает уровни, допустимые для захоронения в приповерхностных ПЗРО, то из общего потока ЖРО выделяется поток альфа-содержащих отходов. Этот поток подлежит раздельной переработке с последующей локализацией альфа-излучающих нуклидов в виде кальцинатов, керамик или стеклоподобных матриц (до 2 м³/год). Образовавшиеся при очистке бета-содержащих отходов (до 7 тыс. м³/год) радиоизотопного производства вторичные отходы (солевые концентраты) направляются на комплекс цементирования САО специальным автотранспортом. Ввод комплексов переработки жидких НАО радиохимического и радиоизотопного производств в опытную эксплуатацию планируется в 2018 г.

В разработанной на предприятии и обсуждаемой в докладе Концепции обращения с РАО предусматривается также схема обращения с ТРО. В рамках её реализации захоронение нетехнологических ТРО категории НАО и ОНАО на период до 2025 г. предполагается проводить на существующем приповерхностном полигоне, который расположен на закрытой акватории водоема В-9. Проект, предусматривающий расширение полигона и одобренный Госкорпорацией «Росатом», позволит размещать на нем ТРО вплоть до 2025-2030 гг. Для промежуточного хранения (до кондиционирования) образующихся технологических ТРО категории САО и некоторых видов НАО предполагается использовать приповерхностное хранилище ТРО, создание которого также одобрено Госкорпорацией «Росатом». Предпола-

гаемые сроки окончания строительства хранилища ТРО – 2014 год, а период заполнения хранилища отходами будет определяться лимитами промежуточного хранения ТРО и возможностью использования полигона ПЗТРО В-9. Для переработки и кондиционирования твердых РАО предусмотрено создание на предприятии Комплекса по переработке ТРО на период с 2020 по 2025 г.

На основании изложенного сформулированы следующие основные выводы: на ФГУП «ПО «Маяк» реализуются основные стратегические решения по коренной модернизации существующей схемы обращения с РАО. В области обращения с жидкими ВАО предполагается переход от неэвакуируемых электропечей типа ЭП-500 к малогабаритным заменяемым плавителям (2020 г). В части обращения с жидкими САО планируется ввод в эксплуатацию комплекса цементирования (2014 г) на радиохимическом производстве и переработки ЖРО - на химико-металлургическом (в 2013 г). Обращение с жидкими НАО предполагает создание локальных установок очистки с применением мембранных технологий (2018 г). Обращение с технологическими ТРО предполагает создание пункта промежуточного хранения (2013-2014 г) и комплекса кондиционирования (2020-2022 г). Нетехнологические ТРО, образующиеся при выводе из эксплуатации ядерных радиационных объектов и радиоактивно загрязненных территорий, предполагается размещать на полигоне В-9 (до 2025 г). Масштабность и инновационность создаваемых объектов по кондиционированию РАО обуславливают необходимость продолжения реализации разработанных стратегических решений по модернизации системы обращения с РАО в рамках ФЦП ЯРБ в период 2016-2020 гг.

Литература

1. Баторшин Г.Ш., Мокров Ю.Г., Иванов И.А., Слюнчев О.М., Ремизов М.Б. Реализация стратегии безопасного обращения с ЖРО на ФГУП «ПО «Маяк» // Седьмая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012»: Тезисы докладов. Димитровград, 15-19 октября 2012 г. – Димитровград: ООО «ВДВ «ПАК», 2012. - С. 196.
2. Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Дрожко Е.Г., Медведев Г.М., Ровный С.И., Суслов А.П. Стратегия обращения с радиоактивными отходами на производственном объединении «Маяк» // Вопросы радиационной безопасности -1996.- №2. -С. 3-11.
3. Логунов М.В., Карпов В.И., Дружинина Н.Е., Тананаев И.Г. Подходы к переработке высокоактивных пульп, накопленных на ФГУП «ПО «Маяк» // Вопросы радиационной безопасности – 2011.- № 1 – С.15-28.
4. Логунов М.В., Карпов В.И., Тананаев И.Г. Стабилизация теплофизического состояния и обследование некоторых ёмкостей-хранилищ высокоактивных пульп на ФГУП «ПО «Маяк» // Вопросы радиационной безопасности – 2011.- № 4. – С.18-27.
5. И.А. Пронь, Д.Н. Колупаев, М.Б. Ремизов, П.В. Козлов, В.К. Колтышев, М.В. Логунов Переработка высокоактивных гетерогенных отходов ФГУП "ПО "Маяк" // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды – 2013. – №1 – С 22-28.
6. Слюнчев О.М., Кичик В.А., Бобров П.А. Разработка и опытно-промышленные испытания технологии очистки жидких низкоактивных отходов // Атомная энергия. – 2012. - Т. 112, вып. 4. – С. 206-210.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИЗОЛЯЦИЯ ВЫСОКОРАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Величкин В.И., Кочкин Б.Т.

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35. 119017 Москва, info@igem.ru

Наиболее токсичными среди РАО являются ОЯТ и ВАО, поскольку они характеризуются высочайшей радиоактивностью, интенсивным тепловыделением и обладают длительным периодом естественного полураспада. Эти свойства названных радиоактивных материалов предопределяют необходимость их изоляции от экосферы на практически неограниченный период (более 1 млн. лет) (Рис.).

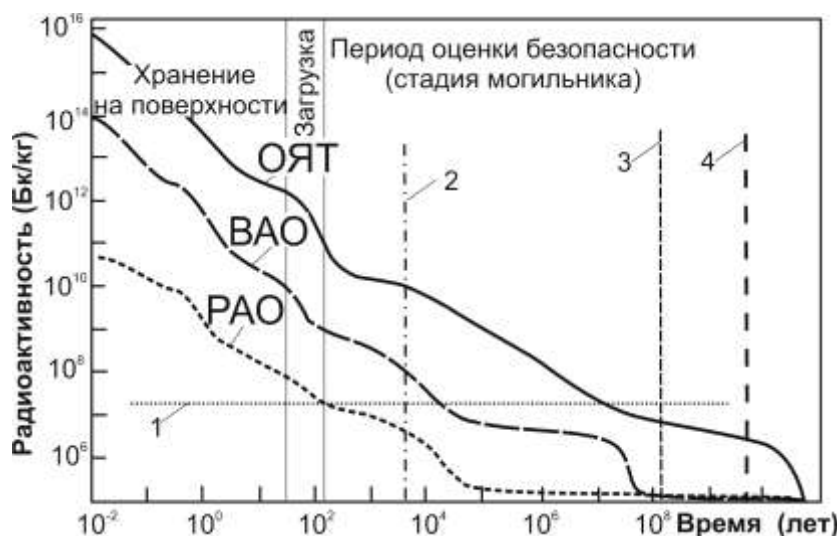


Рис. Кривые падения радиоактивности ОЯТ, ВАО и РАО, содержащих долгоживущие радионуклиды, сопоставленные со временем наступления некоторых геологических событий.

1 – Современный уровень радиоактивности урановых руд. 2 – Начало эры экстремальных климатических перемен (за пределами нескольких тыс. лет), связанных с предстоящим общим похолоданием климата. 3 – Континенты существенно изменяют конфигурацию. 4 – Солнце превратится в красного гиганта.

Общеизвестно, что в настоящее время обеспечить решение этой задачи может только геологическая изоляция (захоронение в геологических формациях). Принятые во всем мире концепции размещения РАО в недрах опираются на мультибарьерную стратегию. Геологическая среда рассматривается как главный и конечный барьер на пути распространения радионуклидов в биосферу. Исходя из этого, выбор приемлемой геологической среды – важнейшая задача начальных этапов реализации проектов по геологической изоляции ВАО и ОЯТ. Научные основы этой концепции были разработаны в 80-90-х гг. прошлого века, в том числе в России. ИГЕМ РАН принимал в этом активное участие.

Анализ многолетнего опыта, накопленного при изучении урановых месторождений, показал, что эти природные объекты являются аналогами геологических могильников радиоактивных материалов. Наиболее яркий пример – месторождение урана Окло. В его рудах установлены очаги самопроизвольной ядерной реакции, которая происходила более 1 млрд. лет назад и не проявилась в экосфере. Исследования на Стрельцовском Мо-U месторождении показали устойчивость природного оксида урана и его низкую миграционную подвижность.

В результате создана методология изучения перспективных районов для подземного захоронения. Разработки ИГЕМ РАН включены в нормативные документы Ростехнадзора по захоронению РАО.

Всесторонне изучена геологическая среда района ФГУП «ПО МАЯК». Рекомендованы перспективные участки для захоронения ВАО в глубокие буровые скважины.

Изучены физико-механические и др. свойства пород в другом потенциальном районе размещения могильника – на Енисейском кряже в районе ГХК (Красноярский край).

В 2008г. в ГК Росатом была разработана и утверждена «Декларация о намерениях» строительства объекта окончательной подземной изоляции РАО в районе ГХК. В 2009 году начаты соответствующие работы на участке «Енисейский». В настоящее время продолжают геологические изыскания, пробурено более 10 скважин глубиной до 700м [1].

Это инновационный проект для России, аналогичный проектам, которые выполняются в зарубежных странах. Очевидно, что многие научно-технические и научно-методические вопросы решаются впервые. Из опыта зарубежных работ следует, что имеется ряд фундаментальных научных проблем, связанных с обоснованием безопасности будущего объекта. В частности, не решены некоторые проблемы моделирования переноса радионуклидов, например, в коллоидной форме, имеются проблемы с объемным (трехмерным) моделированием пространственного распределения фильтрационных свойств среды. Фундаментальной геологической проблемой является также долгосрочный (на периоды в миллионы лет) прогноз стабильности геологических условий и эволюции важных геологических факторов, определяющих граничные условия миграционной модели.

Подходы к обоснованию долговременной безопасности геологических могильников специально разрабатываются экспертами на международном и национальном уровнях. Так, МАГАТЭ и АЯЭ видят в обосновании безопасности специальную процедуру, под которой в общем смысле понимается сбор аргументов и доказательств, демонстрирующих безопасность будущего объекта. Аналогичная концепция, учитывающая особенности нормативной базы РФ и геологические условия участка «Енисейский», обоснована сотрудниками ИГЕМ РАН для Росатома [2].

В конце 80-х гг. представлялось, что на пути реализации технологии геологической изоляции ВАО и ОЯТ остались только технические проблемы, однако, позднее оказалось, что научные проблемы долговременной оценки безопасности стали причиной существенной задержки, а в некоторых странах, даже, приостановки таких проектов (Юкка Маунтин в США и Горлебен в ФРГ). Получение знаний и информации, необходимых для решения задач по обоснованию долгосрочной безопасности, требует соответствующей научной методологии [3]. Ряд проблем решался экспериментально в специально создававшихся подземных исследовательских лабораториях (ПИЛ), таких, например, как Стрипа (Швеция), Гримзель (Швейцария) и др. Эти ПИЛ располагались в отработанных шахтах или тоннелях. Другой тип ПИЛ сооружается непосредственно на месте будущих объектов геологического захоронения ВАО и ОЯТ. За рубежом наиболее активная работа по сооружению и эксплуатации таких ПИЛ осуществляется в Финляндии (ОНКАЛО), Франции, а также в Канаде. В России началась активная работа по подготовке к сооружению ПИЛ на участке «Енисейский». Здесь в период 2014-2024гг. планируется выполнить необходимые исследования [1].

Сотрудники ИГЕМ РАН планируют принять активное участие в разработке фундаментальных геологических проблем при реализации данного проекта.

Литература

1. Поляков Ю.Д., Порсов А.Ю., Бейгул В.П., Паленов М.В. // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды. 2013. № 1. С. 14-21.
2. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Кочкин Б.Т. и др. // Геоэкология. 2010. №3. С. 195-206.
3. Кочкин Б.Т. // Геоэкология. 2013. № 4. С. 342-352.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВЫВОДА ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ЗАКРЫТИЯ ПУНКТОВ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Верещагин П.М., Рыбальченко А.И., Архипов А.Г.

ОАО «ВНИПИпромтехнологии», Москва, 115409, Каширское ш., 33, plast@vnipipt.ru

Основная цель закрытия пунктов захоронения жидких РАО – создание условий проживания и хозяйственной деятельности людей, не отличающихся или в наибольшей степени приближенных к нормальным, существующим на территориях, где захоронение не проводилось. Последующие поколения людей не должны испытывать каких-либо неудобств и тем более подвергаться негативному воздействию ранее захороненных РАО. Для достижения этой цели необходимо выполнять требования законодательных и нормативных документов: отходы должны быть локализованы в пределах установленных границ горного отвода недр, в пределах которого будут выполняться ограничения пользования недрами: запрещается бурение скважин и проходка горных выработок со вскрытием зон локализации отходов.

В соответствии с основными принципами глубинного захоронения жидких РАО не требуется специальных консервационных мероприятий, проводимых в пласте-коллекторе. Выбор геологической формации, отвечающей определенным условиям, схемы и режимов захоронения отходов уже обеспечивают локализацию отходов в пределах горного отвода недр в течение устанавливаемого периода времени. Однако на стадии подготовки к выводу из эксплуатации и закрытию пункта захоронения необходимо дополнительно доказать это положение с использованием данных контроля и исследований процессов захоронения отходов, их поведения в недрах на основе опыта эксплуатации полигона. Материалы эксплуатации должны быть использованы и для корректировки ранее установленных границ горного отвода недр, объем которого может быть уменьшен для постэксплуатационного периода и, соответственно, снижены ограничения пользования недрами.

Буровые скважины полигонов захоронения являются наиболее ответственными сооружениями, от технического состояния которых во многом зависит надежность локализации отходов в недрах, как при эксплуатации пункта захоронения, так и после его консервации. Скважины должны быть приведены в техническое состояние, обеспечивающее надежное разобщение всех пересекаемых скважиной горизонтов. В связи с этим первая и наиболее ответственная задача вывода из эксплуатации и закрытия пунктов захоронения - воссоздание в месте бурения скважин природных условий, существовавших до бурения или в наибольшей степени приближенным к таковым. В зависимости от технического состояния скважин и горных пород в околоскважинном пространстве должны проводиться специальные мероприятия по изоляции глубоких горизонтов, содержащих отходы, от поверхности и неглубоко залегающих горизонтов пресных вод вдоль стволов скважин.

Имеется опыт работ по закрытию скважин различного назначения, например используемых для добычи нефти и подземных вод, эти операции называются ликвидацией скважин. Основным нормативным документом по ликвидации скважин в настоящее время является «Инструкция о порядке ликвидации, консервации скважин и оборудования их устьев и стволов» [1].

Выбор технологии ликвидации скважин зависит от их технического состояния, поэтому проект ликвидации должен основываться на данных обследования по специальной программе. В сложных случаях при ликвидации скважин может применяться технология гидроразрыва пласта с использованием инъекционных скважин, позволяющая осуществить надежное тампонирующее околоствольного пространства скважин с образованием горизонтальных экранов цементного камня.

Одним из первых этапов ликвидации скважины является нагнетание в пласт-коллектор, содержащий отходы, коьматирующих растворов, которые образуют практически непроницаемую зону в пласте-коллекторе на расстояниях первых метров от скважины. Благодаря

этому отходы или их фильтрат не будут контактировать со скважиной и тампонирующими материалами при проведении ликвидационных работ.

При нагнетании цементного раствора он заполняет внутренне пространство ствола скважины и затрубное пространство, если в нём отсутствует цементный камень, сформировавшийся при строительстве скважины. В результате на месте скважины образуется железобетонное тело, включающее обсадные трубы, изолированные цементным камнем от отходов, подземных вод и горных пород.

Для воссоздания в месте бурения скважин природных условий, которые обеспечивают надежную изоляцию отходов, необходимо применение материалов, в наибольшей степени близких по составу и свойствам естественным образованиям. Такими материалами являются цементы и бетоны различного состава, бентонит, цеолиты и им подобные. Тампонажные материалы на основе различного рода портландцементов, образующих цементные камни, содержат преимущественно минералоподобные вещества, по составу и некоторым свойствам близки к породам геологических горизонтов, существующих миллионы лет в условиях постоянной влажности и температур. Коррозионная стойкость цементного камня, образованного из портландцемента, в условиях песчано-глинистых горизонтов содержащие пресные воды гидрокарбонатного состава, была исследована в Московской Инженерно-строительной академии. В результате была определена прогнозируемая глубина разрушения цементного камня под воздействием гидрокарбонатных подземных вод. Она составляет $7,7 \cdot 10^{-3}$ см за 100 лет. Установлено значительное затухание коррозионных процессов с течением времени [2]. В Российском химико-технологическом университете совместно с ОАО «ВНИПИПромтехнологии» был разработан тампонажный портландцемент барийсодержащего состава, показывающий более высокие коррозионностойкие характеристики в высокоминерализованных пластовых водах по сравнению с широко используемыми сульфатостойкими тампонажными портландцементами [3]. Вместе с тем целесообразно продолжить разработку новых тампонажных материалов на базе последних достижений в этой области.

Имеются не до конца прояснённые вопросы с коррозионной стойкостью обсадных колонн скважин. Наиболее ответственные скважины оборудованы колоннами из нержавеющей стали с высокой коррозионной стойкостью. Однако имеются скважины, в основном наблюдательные, оборудованные колоннами из обычных сортов сталей. Если колонна с внутренней или внешней стенки изолирована цементным камнем, коррозия колонны приводит к образованию окислов железа, плотно заполняющих кольцевую щель в цементном камне, в связи с чем, каналы фильтрации в цементном камне не образуются. Имеется возможность предварительного извлечения участков колонн путём их фрезерования.

Поверхностные сооружения: трубопроводы, приёмные емкости, насосное оборудование, ЛЭП, здания могут быть демонтированы с использованием общепринятых технологий или переоборудованы для использования по другому назначению. Может потребоваться очистка поверхности, реабилитация неглубокозалегающих горизонтов подземных вод. Образующиеся при этом загрязнённые воды могут направляться в скважины пункта захоронения перед их ликвидацией.

Вывод из эксплуатации и закрытие пунктов захоронения должны выполняться по специальным проектам, в которых необходимо предусматривать проведение мониторинга окружающей среды и недр после закрытия пунктов захоронения.

Литература

1. Инструкция о порядке ликвидации, консервации скважин и оборудования их устьев и стволов. РД 08-492-02, 2002 г.
2. Исследование коррозионной стойкости цементного камня в условиях воздействия подземных минерализованных вод. Отчёт, НТЦ Внедрение (МИСИ), 1992.
3. Верещагин П.М. «Разработка коррозионностойких тампонажных материалов для надежного обеспечения экологической безопасности при сооружении и ликвидации скважин полигонов захоронения жидких радиоактивных отходов» // Канд. дисс., 2010.

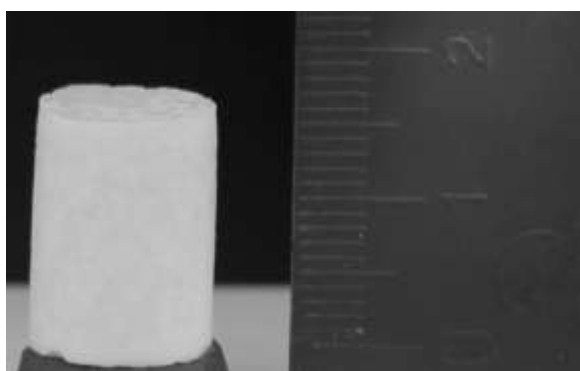
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФОСФАТНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Винокуров С. Е., Куляко Ю. М., Мясоедов Б. Ф.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, 119991, ул. Косыгина, д. 19, vinokurov@geokhi.ru*

В докладе представлены основные результаты исследований, направленных на разработку низко- и высокотемпературных фосфатных матриц для иммобилизации радиоактивных отходов (РАО) различного состава и происхождения.

Разработан метод синтеза низкотемпературных магний-калий-фосфатных (МКФ) матриц для отверждения РАО радиохимических производств ПО «Маяк» и Хенфорда, США (рис. 1, табл. 1) [1, 2].



а



б

Рис. 1. Магний-калий-фосфатные матрицы, полученные при отверждении высокоактивного декантата из хранилища ВАО ПО «Маяк» (а) и его имитатора (объем матриц до 20 л) (б)

Проведены исследования химической устойчивости матриц при воздействии различных выщелачивающих агентов и температур. Установлена высокая химическая устойчивость матриц по отношению к выщелачиванию актинидов, стронция и цезия (тест ANS), основных компонентов матриц (тест РСТ) и токсичных компонентов РАО (тест TCLP). Определены механическая и радиационная устойчивость синтезированных матриц и химический выход радиолитического водорода. Получены данные о фазовом составе матриц и характере распределения радионуклидов в их объеме. Определены возможности использования углеродных нанотрубок в качестве армирующих материалов. Проведено апробирование матриц для отверждения илов из бассейнов выдержки ОЯТ на СХК.

Разработаны основы способа иммобилизации в высокотемпературные железцирконий-фосфатные (ЖЦФ) матрицы жидких РАО, образующихся после растворения UO_2 или МОКС-топлива в растворе нитрата железа и последующего выделения U и Pu [3-5]. Установлено, что гель цирконилфосфата может служить универсальным коллектором для выделения и отверждения продуктов деления (ПД) из кислых растворов с последующей их фиксацией в фосфатных матрицах. Синтезированы ЖЦФ матрицы различного состава в зависимости от мольного соотношения Zr:Fe при отверждении нитратных растворов, содержащих Np и смесь Pu с Am (табл. 1). Проведено исследование фазового состава этих матриц методом сканирующей электронной микроскопии, определен элементный состав фаз.

Разработан способ синтеза высокотемпературных железфосфатных стеклоподобных матриц при использовании микроволнового нагрева шихты, проведены исследования химической и механической устойчивости матриц, а также определен их фазовый состав (табл. 1).

Таблица 1 – Основные характеристики синтезированных фосфатных матриц

Матрицы	калий-магний-фосфатные	цирконий-железо-фосфатные	железофосфатное стекло
Тип матриц	низкотемпературные	высокотемпературные	высокотемпературные
Способ синтеза матриц	нетермическое отверждение (при комнатной температуре)	прокаливание в печи Джоулева нагрева	микроволновой нагрев
Плотность, г/см ³	1,6 – 1,8	2,3-2,5	2,5-2,7
Прочность на сжатие, МПа	до 30	до 7	до 10
Химическая устойчивость	ANS 16.1, индексы выщелачивания: ²³⁷ Np–13, ²³⁹ Pu–13-15, ²⁴¹ Am–14, ⁹⁰ Sr–11-13, ¹³⁷ Cs–11-13, ⁹⁹ Tc–10, ¹³¹ I–8-11, ⁷⁵ Se–9. РСТ, скорость выщелачивания, г/(см ² ·сутки): Mg - 10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁵ , K - 10 ⁻² , PO ₄ - 10 ⁻³ , Na - 10 ⁻² , NO ₃ - 10 ⁻² , Ce- 10 ⁻⁶ , Cs- 10 ⁻⁴ , Sr - 10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴ , Zn- 10 ⁻⁴ , Cr- 10 ⁻⁵ , Ni- 10 ⁻⁵ , Cd10 ⁻⁷ - 10 ⁻³ , Pb- 10 ⁻³ TCLP, значения ниже пределов UTS	скорость выщелачивания, г/(см ² ·сутки): ²³⁷ Np - 8,1·10 ⁻⁸ ²⁴¹ Am - 8,4·10 ⁻⁸ ²³⁹ Pu - 4,5·10 ⁻⁷ ПД - 10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻⁹	скорость выщелачивания, г/(см ² ·сутки): Fe, K, PO ₄ - 10 ⁻⁵ ¹³⁷ Cs - 2,4·10 ⁻⁶ ¹⁵² Eu - 2,4·10 ⁻⁶ ²³⁷ Np - 2,8·10 ⁻⁶ ²⁴¹ Am - 3,6·10 ⁻⁹ ²³⁹ Pu - 4,6·10 ⁻⁹ U - 5,3·10 ⁻⁸ ПД - 10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻⁹
Максимальное наполнение по отходам, масс. %	до 44	не определяли	не определяли

Результаты проведенных исследований продемонстрировали перспективность использования различных фосфатных матриц в качестве техногенного барьера безопасности при захоронении РАО в геологических формациях.

Литература:

- [1] Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Иммобилизация радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатных матрицах // Рос. Хим. Журн. (Журн. Рос. Хим. Об-ва им Д.И. Менделеева). 2010. Т. LIV. №3. С. 81-88.
- [2] Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Slyuntchev O.M., et. al. // J. Nuclear Materials. 2009. Vol. 385. P. 189-192.
- [3] Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Маликов Д.А. и др. Новые подходы к переработке оксидного ядерного топлива // Радиохимия. 2010. Т. 52. №4. С. 291-296.
- [4] Куляко Ю.М., Перевалов С.А., Трофимов Т.И. и др. Поведение продуктов деления при растворении модельного отработавшего ядерного топлива в растворах нитрата железа и выделении из них урана и плутония // Радиохимия 2011. Т.53. №6 с. 513-515
- [5] Myasoeodov B.F., Kulyako Yu.M. New Approaches to Reprocessing of Oxide Nuclear Fuel // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2013. Vol. 296. P. 1127-1131.

МИКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ПЛУТОНИЯ, УРАНА, АМЕРИЦИЯ И НЕПТУНИЯ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ ПЛАСТА-КОЛЛЕКТОРА В ГЛУБИННЫХ ХРАНИЛИЩАХ ЖИДКИХ РАО

Власова И.Э.¹, Захарова Е.В.², Волкова А.Г.², Калмыков С.Н.¹

¹*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова,*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН*

В глубинные хранилища, размещающиеся в проницаемых пластах-коллекторах, поступают отходы разного состава, в том числе кислые технологические отходы, в состав которых входит нитрат натрия, уксусная кислота, продукты коррозии и радионуклиды. Состав отходов, как и состав вмещающей породы, влияют на миграционные свойства радионуклидов в хранилищах жидких радиоактивных отходов (РАО). Безопасность геологического захоронения жидких РАО в случае их нагнетания в глубокие проницаемые песчаные горизонты определяется способностью компонентов вмещающих пород локализовать радионуклиды в ближней зоне хранилища в различных геохимических условиях. Предыдущие исследования [1, 2, 3] показали, что вмещающий отходы пласт-коллектор неравномерен по проницаемости и сорбционной емкости. Для оценки и прогнозирования защитных свойств пласта-коллектора, особенно в условиях длительной эксплуатации хранилища, необходима информация о миграционном поведении долгоживущих радионуклидов, в т.ч. ²³⁹Pu, ²³⁸U, ²³⁷Np, ²⁴¹Am, в пласте-коллекторе.

Была проведена серия экспериментов по исследованию миграционных свойств Pu, U, Am и Np при взаимодействии растворов, моделирующих РАО, с отдельными разновидностями осадочных пород пласта-коллектора в условиях, которые реализуются в пласте-коллекторе вблизи нагнетательных скважин при удалении кислых технологических отходов (рН 2,4; T=150°C; продолжительность взаимодействия 50 часов). Было установлено, что сорбционные свойства отдельных типов осадочных пород пласта-коллектора по отношению к исследованным радионуклидам заметно отличаются. На породах, обогащенных органическим веществом породы, наблюдается эффективная сорбция всех исследуемых радионуклидов. Образование железосодержащих фаз способствует сорбции америция, плутония и нептуния, в несколько меньшей степени образование этих фаз влияет на сорбцию урана. Америций сорбируется практически количественно на всех исследуемых образцах породы. Полученные результаты показали, что сорбция уменьшается в ряду: Am>Pu>Np>U.

Целью данной работы стало определение форм нахождения долгоживущих альфа-излучающих радионуклидов в породах пласта-коллектора после взаимодействия с растворами, моделирующими кислые технологические отходы. Для этого использовались как разрушающие (последовательное выщелачивание), так и неразрушающие (трековая радиография, РЭМ) методы анализа образцов пород после сорбционного эксперимента. Миграционные свойства Pu, U, Am и Np были изучены в ходе последовательного выщелачивания проб растворами, извлекающими радионуклиды, связанные с определенными компонентами породы (разрушающие методы). В зависимости от состава породы сорбированный плутоний связан с органическим веществом породы, либо с Fe-содержащими фазами, или находится в прочно-фиксированной форме за счет диффузии в глубь минеральных зерен (десорбируется концентрированной азотной кислотой при нагревании). Такая форма нахождения плутония преобладает в исследуемых образцах (рис. 1 Б). Формы нахождения америция аналогичны плутонию, но доля прочнофиксированных форм несколько ниже. Для U (рис. 1 А) и Np характерно гораздо меньшее содержание прочнофиксированных форм в условиях пласта-хранилища.

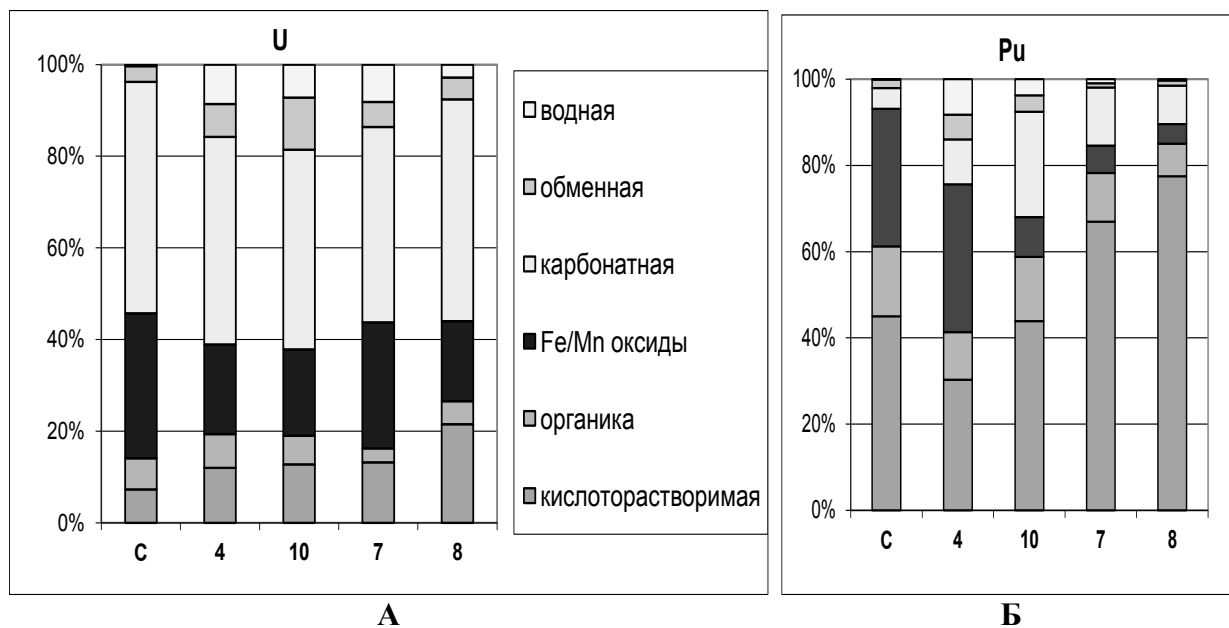
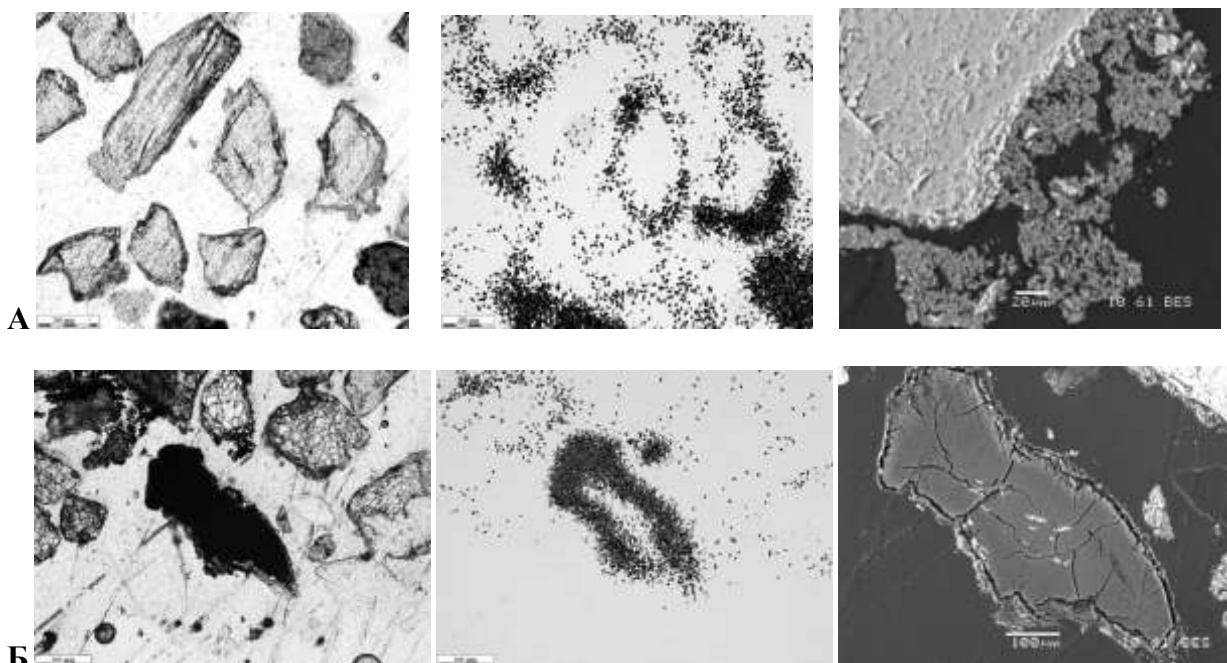


Рис.1 Формы нахождения урана (А) и плутония (Б) на образцах песчано-глинистых пород из хранилища кислых технологических РАО в трех типах пород: С - с повышенным содержанием углистого вещества (8-10%); 4, 10, 7, 8 – с разным содержанием органического вещества (1-4%) и Fe-содержащих минералов (2-7%).

Микрораспределение и преимущественные фазы накопления долгоживущих альфа-излучающих радионуклидов в осадочных породах пласта-коллектора жидких технологических РАО были изучены с использованием альфа-трековой радиографии и РЭМ с РСМА (неразрушающие метода анализа). Было показано по результатам альфа-трековой радиографии, что сорбция всех четырех радионуклидов на породах пласта-коллектора прошла резко неравномерно, были выделены фазы локального концентрирования радионуклидов: фрагменты пористых аргиллитов, глинистые железистые пленки вокруг зерен кварца, агрегаты глинистых минералов, хлорита, оксидов-гидроксидов Fe, углистых минералы (рис. 2).



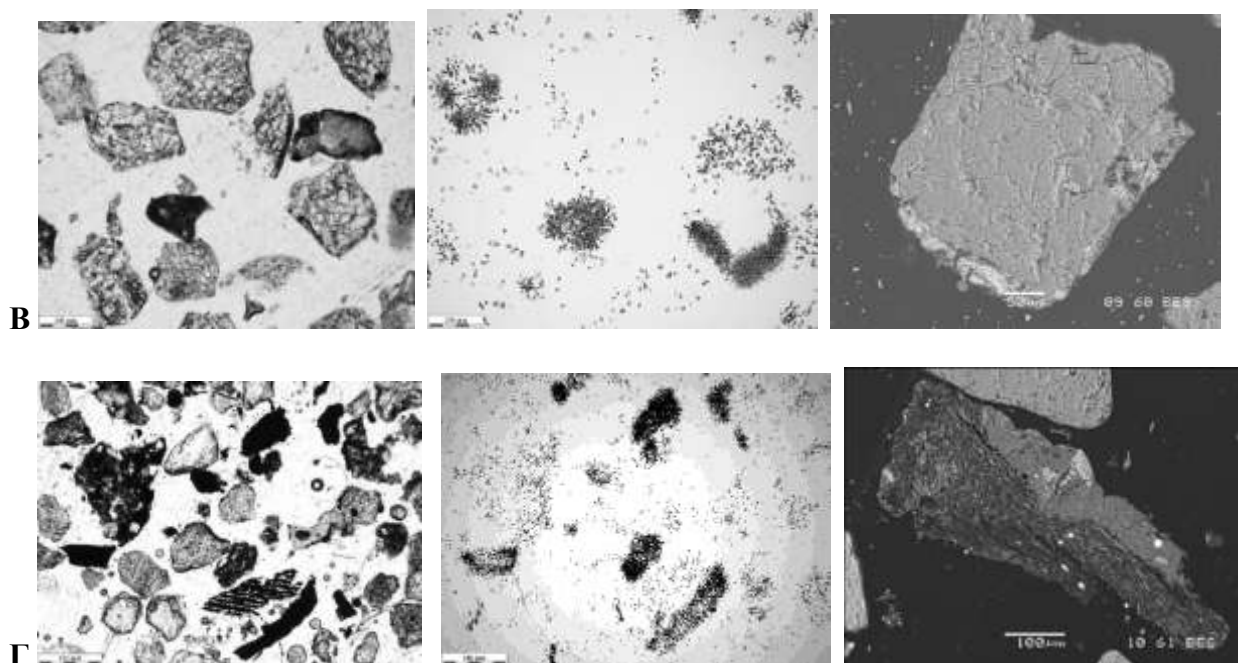


Рис.2. Микрораспределение плутония (А), урана (Б), америция (В) и нептуния (Г) в шлифах песчано-глинистых пород из хранилища кислых технологических РАО: слева – оптическая микроскопия фрагмента шлифа; по центру – альфа-трековое изображение того же участка шлифа (экспозиция – 14 суток); справа – РЭМ-изображение минеральных фаз, сорбировавших актиниды.

Важной задачей настоящей работы было изучение преобразования исходных минералов в ходе гидротермального воздействия жидких РАО кислого состава. Было установлено, что во многих случаях минеральные зерна, интенсивно сорбировавшие Pu, U, Np и Am, содержат, помимо исходного природного состава, компоненты модельных растворов РАО (Fe, Ni, Cr).

Таким образом, технологические процессы способствуют увеличению сорбционных свойств пород и прочности закрепления на минеральных зернах радионуклидов в глубинных хранилищах жидких технологических РАО. С увеличением времени взаимодействия кислые технологические отходы с породой доля прочнофиксированных форм возрастает.

Литература

- [1] Zakharova E.V., Kaimin E.P., Mikerin E.I., et al. Behavior of radionuclides in geological formations used for underground disposal of liquid nuclear wastes. Deep Injection Disposal of Hazardous and Industrial Waste. Scientific and Engineering Aspects. Edited by J.A.Apps and Chin-Fu Tsang. Academic Press. 1996, pp.663-668.
- [2] Zubkov A.A., Balakhonov B.G., Sukhorukov V.A., et al. Radionuclide Distribution in the Sand Collector Layer of the Deep Repository in the Course of Acidic Liquid Radioactive Waste Disposal. Underground injection. Science and Technology. Edited by Chin-Fu Tsang and J.A.Apps. Elsevier press. 2005, p.491-500.
- [3] Захарова Е.В., Зубков А.А. Поведение радионуклидов в подземных горизонтах. Журн.Рос. Хим. Об-ва им. Д.И.Менделеева, 2010, **54**, 3, 129-136.

ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ НА ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ПЛУТОНИЯ В ПОРОДАХ ПЛАСТА-КОЛЛЕКТОРА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С РАСТВОРАМИ КИСЛОГО СОСТАВА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Власова И.Э.¹, Захарова Е.В.², Волкова А.Г.², Аверин А.А.², Соболев А.В.¹,
Пресняков И.А.¹, Калмыков С.Н.¹

¹ - Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, ivlas@radio.chem.msu.ru

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН

Для изучения миграции радионуклидов в гидротермальных условиях при удалении жидких радиоактивных отходов (ЖРАО) кислого состава в глубинные горизонты была проведена серия модельных экспериментов по взаимодействию реальных проб пород пласта-коллектора с растворами, моделирующими ЖРАО ($T=150^{\circ}\text{C}$; $\text{pH } 2,4$; содержание компонентов, г/л: $\text{NaNO}_3 - 142$; $\text{CH}_3\text{COOH} - 20$; $\text{Al} - 0,1$; $\text{Fe} - 0,35$; $\text{Cr} - 0,37$; $\text{Mn} - 0,61$; $\text{Ni} - 0,37$). Относительно поведения плутония в этих условиях было установлено, что Pu в песках пласта-коллектора в гидротермальных условиях преимущественно концентрируется в новообразованных Fe-Cr-содержащих фазах (Cr стабильно составляет около 15% от общей массы металлов), сформировавшихся из компонентов жидких отходов [1, 2]. Идентификация и характеристика фаз, ответственных за преимущественную сорбцию Pu в условиях закачки, стала предметом данного исследования.

Таблица 1. Результаты спектроскопии КР исследуемой Fe-Cr-содержащей фазы в сравнении с опубликованными данными спектров КР оксидов Fe и Cr

Оксид	Положение пиков в спектре КР (см^{-1})	Источник
Исследуемый обр.	224, 292, 406, (495), 657, 1310	Данная работа
Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	227, 245, 293, 298, 414, 501, 612	Thibeu R.J et al. Appl.Spectroscopy 1978, 32 , 532.
	225, 245, 295, 415, 500, 615, 1320	Ohtsuka T., Kubo K. & Sato N. Corrosion 1986, 42 , 476.
	226, 245, 292, 411, 497, 612	Sei J.Oh et al. Hyperfine Interactions 1998, 112 , 1-4, 59-66.
	227, 298, 414, 501, 612, 665	Tjong S. C. Mater.Res. Bull., 1983, 18, 157.
Магнетит Fe_3O_4	425, 612, 667	Gardiner D. J.et al. Oxidation of Metals, 1987, 27 , 1-2, 57 – 72
	662	
Шпинель Fe_2CrO_4	685	Tjong S. C. Mater.Res. Bull., 1983, 18, 157.
Эсколаит Cr_2O_3	550; 650, 690	R 060892. Библиотечная база RRUF
	353, 560, 618	Tjong S. C. Mater.Res. Bull. 1983, 18 , 157.
	306, 352, 557, 617	Gardiner D. J. et al. Oxidation of Metals, 1987, 27 , 1-2, 57 – 72

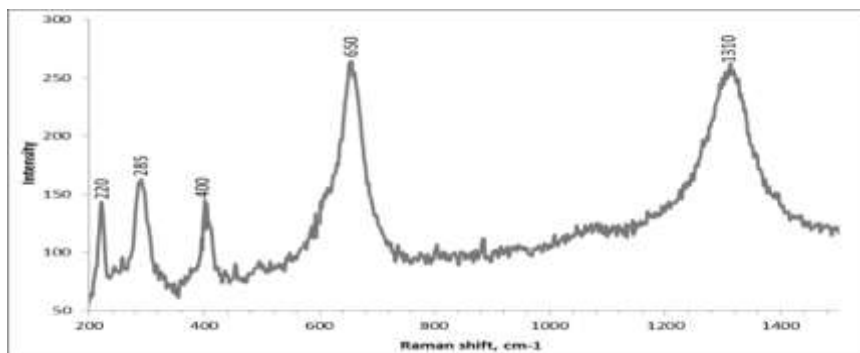


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния (КР) Fe-Cr-содержащей фазы, сорбирующей Pu.

КР-спектроскопия (Senterra Bruker; 532 нм) шлифов песков пласта-коллектора после гидротермального взаимодействия с растворами, моделирующими ЖРАО, показала, что Fe-Cr-содержащие фазы, отвечающие за преимущественную сорбцию Pu, можно интерпретировать как гематит (рис.1, табл. 1). Для более тщательной идентификации Pu-содержащих фаз были проведены валовые анализы оксидов Fe-Cr, выпадающих из раствора ЖРАО в гидротермальных условиях без присутствия песков, при этом в составе модельного раствора было увеличено содержание Fe до 3,0 г/л. По данным РФА, выпадающий осадок представляет собой гематит с возможным небольшим включением аморфной фазы. Мёссбауэровская спектроскопия показала присутствие различных по размеру фаз гематита, причем примерно половину образца занимает суперпарамагнитная фаза (мелкие кристаллиты, размером около 1-2 нм). Эти результаты были подтверждены данными ПЭМ-ВР, согласно которым в Fe-Cr-содержащем осадке, выпадающем из раствора, моделирующего ЖРАО, в гидротермальных условиях выделяется 2 резко отличные по размеру фазы: 1) кристаллиты вытянутой формы средним размером 175x75нм; 2) гексагональные кристаллы гематита средним размером 4 нм в поперечнике (рис. 2).

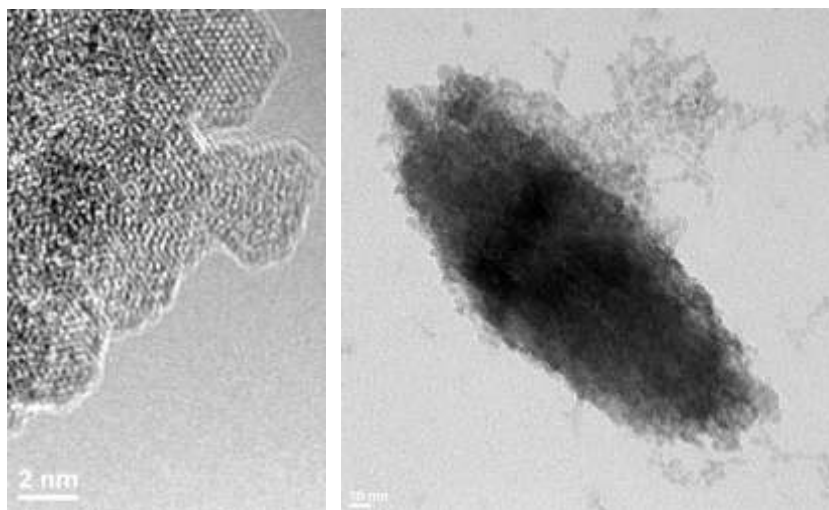


Рис. 2. Изображения частиц Fe-Cr гематита, полученные с применением ПЭМ-ВР

Литература

- [1]. Vlasova I., Zakharova E., Menjaylo K., Volkova A., Kalmykov St. VIII Fin-Rus Symp. on Radiochemistry. Turku, Finland, 2009. P. 85.
- [2]. Vlasova I.E., Zakharova E.V., Volkova A.G., Kalmykov St.N.. 13th Int. Conf. on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere "Migration-2011" in Beijing, China, Sept 2011, p. 261-262.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ ФГУП «ПО «МАЯК»

Глинский М.Л., Дрожко Е.Г., Куваев А.А.

ФГУП «Гидроспецгеология», г. Москва

Работы по оценке возможности глубинного захоронения жидких промышленных отходов ФГУП ПО «Маяк» на территории Теча-Бродской структуры были начаты ФГУП «Гидроспецгеология» в 1960-х годах. Центральная часть Теча-Бродской структуры представлена Соболевской синклиналью, сложенной закарстованными карбонатными породами нижнего и верхнего карбона. Мощность карбонатной толщи составляет более 1800 м. В плане карбонатная толща ограничена слабопроницаемыми отложениями: с запада силурийского возраста, с востока девонского возраста. Западное крыло синклинали срезано Аргаяшским надвигом. В верхней части разреза распространены пресные подземные воды, в нижней части - солоноватые с минерализацией до 4 г/л.

В 2007 – 2011 гг. в пределах Теча-Бродской структуры дополнительно был проведен комплекс исследований:

- геофизические исследования методом МОГТ-2Д и СЛБО;
- изотопное датирование подземных вод;
- газовая и эманационная съемки (фиксация распределений гелия в подземных водах, радона и торона в почвенном воздухе);
- опытно-фильтрационные работы.

Геофизические исследования позволили уточнить геологическое строение Теча-Бродской структуры особенно в ее западной части, примыкающей к Аргаяшскому надвигу. Изотопное датирование подземных вод, выполненное с использованием уран-гелиевого и радиоуглеродного методов датирования, позволило оценить возраст подземных вод, заполняющих глубокие части разреза Теча-Бродской структуры, в диапазоне 10-27 тыс. лет. Газовая и эманационная съемки показали отсутствие на участке исследований аномалий гелия и торона, что свидетельствует об отсутствии восходящих потоков флюидов. Данное обстоятельство указывает на благоприятные гидрогеологические условия для захоронения отходов.

В ходе проведения дополнительных исследований было высказано соображение о возможности захоронения жидких промышленных отходов в рассматриваемых условиях, принимая во внимание их повышенную относительно пластовой воды плотность. Предполагается, что плотностная конвекция будет способствовать иммобилизации захороненных отходов в наиболее глубоких частях пласта-коллектора вследствие чашеобразной морфологии подстилающего водоупора.

Для обоснования возможности захоронения отходов и выбора мест заложения разведочных скважин в 2008-2011 годах в соответствии с программой, разработанной ФГУП «Гидроспецгеология», было выполнено геофильтрационное и геомиграционное моделирование.

По результатам моделирования была построена карта пьезометрических уровней грунтового водоносного горизонта и водоносной толщи отложений карбонатной свиты среднего и нижнего карбона. Западнее линии Аргаяшского надвига потоки грунтовых и подземных вод карбонатной толщи имеют принципиально разную пространственную структуру. Если поток грунтовых вод в целом повторяет сложный рельеф поверхности и характеризуется сравнительно высокими градиентами напора (до 0,01), то геофильтрационный поток в толще отложений карбона под Аргаяшским надвигом направлен с севера на юг (от водоемов В-10 и В-11 к реке Зюзелге) и характеризуется относительно малыми градиентами напора (около 0,002), что обусловлено проявлением экранирующих свойств надвига. В центральной части территории моделирования за границей этого экрана геофильтрационные потоки имеют практически одинаковую пространственную структуру. Таким образом, наиболее глубо-

кая часть фундамента карбонатной толщи характеризуются низкими значениями латерального градиента напора, что может обеспечить необходимые условия для надежной локализации промышленных отходов, обладающих повышенной плотностью по сравнению с пластовыми водами.

Для участка глубинного захоронения отходов в модели была выбрана локальная депрессия подошвы карбонатной толщи, расположенная вблизи линии Аргаяшского надвига, в пределах которой минимальная абсолютная отметка кровли терригенной свиты нижнего карбона составляет -1796 м. Абсолютные отметки (верхняя и нижняя) интервала закачки в дальнейших расчетах составили -1746 и -1796 м соответственно. Таким образом, мощность интервала закачки составила 50 м. Годовой объем закачиваемого флюида – 300 тыс. м³ при эксплуатации коллектора в течение 30 лет.

Расчеты выполнялись с учетом плотностной конвекции, с использованием программы SEAWAT Version 4, включенной в пакет программ PMWIN-8. Моделирование массопереноса осуществлялось с помощью алгоритма TVD4, обеспечивающего низкую численную дисперсию фронта отходов при достаточно высокой скорости вычислений. Минерализация закачиваемого флюида была принята как 40 г/л (при фоновом значении минерализации пластовых вод 3 г/л). Прогнозные расчеты миграции отходов проводились для предполагаемого времени их закачки (30 лет) и последующего периода миграции в пласте-коллекторе (1000 лет).

Условные границы прогнозных ореолов миграции приняты 45 мг/л согласно ПДК нитрат-иона для питьевой воды. Результаты моделирования показывают, что в процессе закачки формируется конусовидный ореол, радиус которого на момент прекращения закачки составляет 665 м (максимальная высота в точке инъекции – около 300 м), а через 1000 лет – 1650 м. Прогнозное смещение центра масс ореола за 1000-летний период составляет 457 м, средняя скорость движения – 0,46 м/год. При этом траектория движения центра масс ореола вследствие плотностной конвекции отклоняется от траектории регионального геофильтрационного потока на запад, в направлении уклона подошвы пласта-коллектора.

Таким образом, относительно застойная гидродинамическая зона под Аргаяшским надвигом с низкими латеральными градиентами пьезометрических уровней может рассматриваться в качестве потенциально пригодной для захоронения жидких промышленных отходов с плотностью выше, чем у пластовых вод.

Незначительное смещение центра масс ореола закачиваемых отходов в течение продолжительного времени (более 1000 лет), значительный возраст пластовых вод в рабочей зоне, отсутствие аномалий гелия и торона на поверхности позволяет также рассматривать варианты захоронения РАО, содержащих β -излучающие радионуклиды с периодом полураспада до 30 лет, с удельной активностью до 10^6 Бк/л, при которых воздействие отходов на окружающую среду, в том числе радиационное, фактически исключено.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОЛИГОНА ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ СИБИРСКОГО ХИМИЧЕСКОГО КОМБИНАТА НА СРЕДНЕСРОЧНЫЙ И СВЕРХДОЛГОСРОЧНЫЙ ПЕРИОДЫ

**Глинский М.Л.², Поздняков С.П.¹, Чертков Л.Г.², Зубков А.А.³, Данилов В.В.³,
Бакшевская В.А.⁴, Самарцев В.Н.¹**

¹*Геологический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова,*

²*ФГУПП «Гидроспецгеология», г. Москва*

³*ОАО «Сибирский химический комбинат», г. Северск*

⁴*Институт водных проблем РАН, г. Москва*

Целью работы является прогноз миграции нейтрального (нитрат натрия) и сорбируемых (Sr-90, U-235) компонентов жидких радиоактивных отходов (ЖРО) на полигоне глубинного захоронения Сибирского химического комбината (ПГЗ СХК) и прилегающей территории в течение среднесрочного (1000 лет) и сверхдолгосрочного (10000 лет) периодов. Для достижения поставленной цели была обоснована региональная геофильтрационная модель района ПГЗ и создана модель-врезка для прогноза миграции загрязнения. Региональная геофильтрационная модель, в соответствии с принятой на СХК системой геотехнологической стратификации, в разрезе имела 7 водоносных горизонтов (I, II, III, IV, IVa, V, VI), разделенных водонепроницаемыми слоями (A, B, C, D, E, F, G), кроме того в качестве нижнего водоносного пласта рассматривалась относительно выветрелая верхняя часть палеозойского фундамента. Размеры блока модели в плане составляли 250×250 м. В качестве верхней внешней границы модели рассматривалась дневная поверхность. Для задания плановых боковых внешних границ модели использовались предположения о том, что подземные водоразделы совпадают с поверхностными и что поток подземных вод левобережной части р. Томь дренируется также, как и поток правобережной части. Все моделируемые водоносные горизонты рассматривались как однородные по фильтрационным свойствам в плане, за исключением двух верхних слоёв, соответствующих приповерхностному водоносному комплексу и подстилающего его водонепроницаемому слою G. Исходные значения параметров задавались на основании данных ОФР, либо были взяты из работы [1] или получены путем калибровки модели. Калибровка фильтрационных и емкостных параметров модели на основе данных по 121 наблюдательной скважине за последние 20 лет, проводилась при помощи программы PEST, встроенной в комплекс PMWIN [2]. Учитывая существенную геофильтрационную неоднородность водонасыщающих отложений в районе ПГЗ СХК, специальное внимание было уделено моделированию вертикальной миграции компонентов ЖРО в подземных водах. Для этого в модели-врезке была предусмотрена более детальная горизонтальная (размер блока модели в плане 5×5 м) и вертикальная разбивка расчетной области, минимизирующая влияние численной дисперсии на результаты прогноза, а также использовались две прогнозные модели миграции: консервативная модель, основанная на детерминированном микродисперсионном подходе и макродисперсионная модель переноса в неоднородной среде. Для моделирования миграции в рамках детерминированного подхода полагалось, что водоносные горизонты и слабопроницаемые пласты относительно гомогенны, поэтому задавалось значение продольной дисперсивности равное 1 м [3]. Для прогноза в рамках стохастического подхода использовались параметры макродисперсии, определенные с помощью моделирования на локальной модели геофильтрационной неоднородности, созданной с помощью метода вероятностей перехода, основанного на цепях Маркова [4]. Поперечная дисперсивность и для детерминированной и стохастической модели была принята равной 0,1 от продольной [5]. Было принято, что площадки ПГЗ СХК работают с дебитом инъекции, достигнутым в 2012 году, до 2024 года и что водозаборы г. Северска работают с дебитом достигнутым в 2012 году еще 100 лет,

а затем выключаются. При прогнозах миграции не учитывалось влияние минерализации ЖРО на плотность и вязкость подземных вод, радиоактивный разогрев и влияние концентрации макросоли на сорбцию моделируемых нуклидов. Для моделирования миграции использовалась программа MT3DMS [6]. Для генерации начальных условий для прогноза миграции в постинжекционный период на модели - врезке проведено моделирование истории закачки ЖРО с 1962 по 2012 гг. с учетом работы водозаборов г. Северска с годовым осреднением информации о расходах. Среднесрочные варианты прогнозов выполнялись для моделей микродисперсии и макродисперсии. Для сверхдолгосрочного прогноза использовалась только модель макродисперсии. В результате прогнозного моделирования получены следующие основные результаты:

1) В течение среднесрочного периода подземные воды, загрязненные несорбируемым компонентом (NaNO_3), а также Sr-90 и U-235, в основном будут локализованы в пределах зоны закачки (ниже буферного горизонта IV). Скорость латеральной миграции основной массы загрязнённых вод меняется от 1 до 5 м в год, в среднем составляя 3 м в год. При этом работа водозаборов г. Северска увеличивает скорость латеральной миграции загрязнения по сравнению с естественными условиями потока подземных вод без работы водозаборов.

2) Результаты моделирования с использованием детерминированного микродисперсионного подхода показывают, что в течение среднесрочного периода выноса нейтрального загрязнения выше кровли пласта D не происходит. Для модели макродисперсии следовые концентрации (порядка 0,1% от концентрации закачиваемых на площадке 18 ЖРО) нейтрального компонента могут появляться в V водоносном горизонте уже через 100-200 лет после остановки закачки ЖРО на ПГЗ. При этом за весь среднесрочный период в зону выше горизонта D будет вынесено до 9% суммарной массы нейтральных отходов, закаченных на площадке 18, а в V горизонт попадет до 5% закаченной на площадке 18 массы. Тем не менее, выноса сорбируемого радионуклидного загрязнения за это время не произойдет ни в модели микродисперсии, ни в модели макродисперсии.

3) Результаты моделирования для Sr-90 показали, что при принятой величине коэффициента распределения равной 1 для обеих моделей этот нуклид не успевает покинуть территорию площадок. Смещение центра масс происходит примерно на 40 метров за 1000 лет в плане и практически весь нуклид распадается за первые 100-300 лет. При этом даже по модели макродисперсии не успевает произойти выноса стронция выше кровли слоя D. Для модели макродисперсии область загрязнения U-235 больше, однако, за рассматриваемый период область, загрязнённая этим нуклидом, не поднялась выше кровли слоя D и для модели макродисперсии.

4) Сверхдолгосрочное моделирование на 10000 лет показало, что за этот период порядка 90% от суммарной массы закаченного нейтрального загрязнения разгрузится в гидрографическую сеть, а весь U-235 при принятом коэффициенте распределения останется в пределах площадок 18 и 18а. При этом в вертикальном разрезе его ореол не выйдет за пределы разделяющего слоя D.

Литература

1. Shestakov V.M., A.A. Kuvaev, A.V. Lekhov, S.P. Pozdniakov, A.I. Rybalchenko, A.V. Zubkov, P.A. Davis, and E.A. Kalinina. Flow and transport modeling of liquid radioactive waste injection using data from the Siberian chemical plant injection site // *Environmental geology*, 42(2-3), 2002. P. 214-221.
2. Chiang W.H., Kinzelbach W. 3D-Groundwater modeling with PMWIN / Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2001. 346 p.
3. Мироненко В.А., Румынин В.Г. Проблемы гидрогеоэкологии. Монография в 3-х томах. Том 1. Теоретическое изучение и моделирование геомиграционных процессов / М.: Издательство Московского государственного горного университета, 1998. 611 с.

4. Бакшевская В.А. Оценка эффективных геофильтрационных и геомиграционных параметров в неоднородных водоносных толщах / Гидрогеология сегодня и завтра: наука, образование, практика. Материалы международной научной конференции. Москва, 22-24 мая 2013. М.: МАКС Пресс, 2013. С. 276-282.
5. Шестаков В.М. Гидрогеодинамика / М.: Изд-во МГУ, 1995. 368 с.
6. Zheng C., Wang P.P. MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems / Documentation and users guide, Contract Report SERDP-99-1, U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS, 2002.

Работа частично выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-05-00478-а

СОСТОЯНИЕ МАССИВА ЦЕМЕНТИРОВАННЫХ РАО В «ИСТОРИЧЕСКИХ» ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ХРАНИЛИЩАХ И ЗАЩИТА ОТ БИОДЕГРАДАЦИИ

Горбунова О.А.

ФГУП «РАДОН», olg-gorbunova@yandex.ru

В ФГУП «РАДОН» изучено состояние массива цементированных РАО в приповерхностных хранилищах 1960-х годов консервации. В результате исследования цементной матрицы, иммобилизирующей нитратные ЖРО и различные ТРО, несортированные в силу технологий 60-х годов, впервые установлен факт биогенной деструкции РАО и разрушения цементной матрицы под действием метаболитов бактерий, населяющих массив цементированных РАО в «исторических» приповерхностных хранилищах [1, 2].

«Исторические» хранилища приповерхностного типа 1960-х годов представляют собой траншейные выемки глубиной до 5 м и объемом 200-12000 м³, наиболее распространены сооружения объемом 200 м³ и 5000 м³. Стены выполнены из железобетонных блоков или сплошного железобетона, дно из глинистого экрана или бетонной стяжки. Внутренняя часть могильника разделена на отдельные отсеки объемом 100-150 м³. Конструкция перекрыта железобетонными плитами, стыки которых заполнены битумом, сверху – асфальтовое покрытие. До середины 1990-х годов загрузка траншей отходами проводилась послойно без сортировки – навалом. Каждый слой толщиной около 1 м отверждался путем заполнения цементным раствором, приготовленным на жидких радиоактивных отходах общим солесодержанием 100-300 г/л (водные растворы нитратов, хлоридов, сульфатов с примесью ПАВ, технических масел и др.). В последующие два-три года отходы предварительно помещались в 200-литровые бочки, которые заполнялись цементным раствором, укладывались в траншеи слоями с засыпкой промежутков между бочками порошком бентонитовой глины. С начала нашего столетия загрузка осуществлялась принципиально иным способом. По новой технологии загрузки 200-литровые бочки с отвержденными отходами укладывались в контейнеры НЗК, пустоты между бочками в НЗК и между контейнерами засыпались порошком бентонитовой глины [3].

В конце 90-х годов прошлого столетия начато экспериментальное бурение «исторических» хранилищ ФГУП «РАДОН». Пробурена сеть геомониторинговых скважин, часть из которых прошла через массив цементированных радиоактивных отходов. С помощью специально разработанной конструкции, обеспечивающей безопасность и нераспространение радионуклидов, некоторые скважины бурились ниже основания хранилищ. Сеть скважин позволила впервые изучить состояние массива цементированных РАО в натурных условиях. За 16 лет обследовано более 20 хранилищ, вмещающих около 80 тыс. м³ отходов. Керновый материал и сами скважины стали объектами геомониторинговых исследований: геологических, гидрогеологических, гидрохимических, геофизических, геотермических, радиохимических, физико-химических, микроструктурных, микробиологических.

В результате выполненной работы комплексно исследовано изменение состояния цементной матрицы, иммобилизирующей радиоактивные отходы в приповерхностных хранилищах в период хранения около 40 лет. Установлено, что ухудшению регламентированных свойств цементной матрицы при длительном хранении способствует, кроме температурных и влажностных факторов, биогенная деструкция, протекающая под действием ассоциаций микроорганизмов.

Экспериментально установлено, что цементные компаунды приповерхностных хранилищ низко- и среднерадиоактивных отходов в период хранения до 40 лет характеризуются наличием микроорганизмов родов *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Alcaligenes*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Arthrobacter*, *Flavobacterium*, по типу метаболизма относящимся к денитрифицирующим и бродильным бактериям. Численность микроорганизмов составляет 10²-10⁴

КОЕ в расчете на 1 см³ цементного компаунда с РАО. Установлено, что бактерии используют в качестве питательной среды компоненты РАО, в первую очередь нитраты, масла, целлюлозосодержащие материалы, и в результате жизнедеятельности выделяют в расчете на 1 см³ цементного компаунда N₂, CO₂ в концентрации (8,6-10,6)·10⁻² мл/сут, низкомолекулярные органические кислоты (ацетат-, пропионат-, бутират-анионы и др.) в количестве (0,9-4,1)·10⁻³ ммоль/сут.

Зафиксированная биогенная деструкция цементной матрицы в возрасте 40 лет хранения послужила основанием для многолетних натурных испытаний в условиях приповерхностных хранилищ РАО с точным моделированным количеством и видом РАО, точной дозировкой биоцидных добавок различных классов, ежегодным мониторингом состояния модельных цементных образцов (численность и род бактерий, прочность на сжатие, визуальные изменения поверхности, РФА и СЭМ микроструктурные исследования цементных образцов).

Результатами 10-летних натурных испытаний модельных цементных образцов с РАО в приповерхностных хранилищах достоверно доказано, что под действием биогенного кислото- и газообразования в микроструктуре цементной матрицы, иммобилизующей радионуклиды ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co, происходят деструктивные процессы поро- и трещинообразования: разрушаются кристаллические сростки, в расходящихся трещинах кристаллизуются расклинивающие кристаллы этtringита; карбонизация и нейтрализация биогенными кислотами основных гидратных минералов приводит к образованию растворимых нитратов, гидрокарбонатов, ацетатов кальция, вымывающихся из цементной матрицы [4-6]. За счет биогенной деструкции прочность цементной матрицы и надежность фиксации радионуклидов снижается в год на 3-8 % (рис. 1). Биогенные деструктивные процессы усиливаются доступом влаги, значающимися температурами.

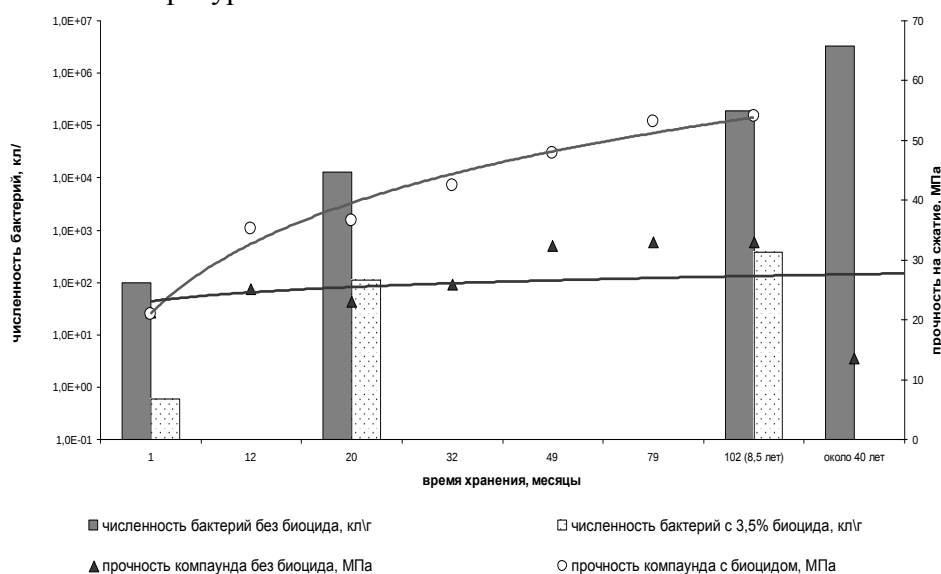


Рис. 1. Корреляция численности микроорганизмов и снижения прочности на сжатие цементного компаунда с радиоактивными отходами

С помощью разработанных программно-математических методов обработки микрофотографий структуры цементной матрицы выявлено [7], что скорость разрушения кристаллов цементной матрицы в контакте с микроорганизмами-деструкторами составляет в сутки 0,12 - 0,25%. Усредненное количество локальных участков биоповреждений цементных компаундов составляет за 8 лет натурных испытаний 2,5-4 % от общей поверхности. Рассчитано, что объемы приповерхностных хранилищ РАО, подверженные биогенной деструкции, составляют от 10 до 80 % хранилища в зависимости от времени года (температуры, приемлемой для развития данных бактерий).

По результатам комплексных исследований ряда химических биоцидных препаратов установлено, что эффективную биоцидную защиту цементных компаундов с РАО обеспечивает водорастворимый, совместимый с компонентами ЖРО и ТРО полимерный препарат

класса полигексаметиленгуанидинов (ПГМГ) в минимальной подавляющей концентрации 0,0015-0,003 мг/мл, при дозировании которого в цементный раствор в количестве 0,5-1% масс достигается полное обеззараживание, не снижающееся в течение минимум 50 лет радиационного облучения от РАО низкой и средней активности. При этом экспериментально доказано, что полимер ПГМГ улучшает ряд важных технологических параметров при цементировании: повышает проникающую способность цементных растворов в 2-2,5 раза, растекаемость в 1,2 раза, стабильность консистенции в 1,5-1,7 раза, позволяя включать в конечный продукт, подлежащий длительному хранению, в 1,3 раза больше ЖРО с сохранением регламентированных прочностных характеристик [8]. Лабораторными и опытно-промышленными испытаниями подтверждено, что полимер ПГМГ проявляет не только биоцидные свойства, но и в 1,6-2,0 раза увеличивает прочность при сжатии цементных компаундов с РАО за счет уплотнения микроструктуры при кристаллизации на ранних сроках твердения сетчатого каркаса гексагонального десятиводного однокальциевого гидроалюмината кальция САН_{10} .

Таким образом, подавление жизнедеятельности микроорганизмов в случае длительного хранения цементированных радиоактивных отходов необходимо для улучшения физико-механических свойств цементных компаундов (целостность вмещающей радионуклиды матрицы, ее прочность на сжатие, устойчивость к воде и знакопеременным температурам). Хотя процессы биодеструкции цементных матриц протекают достаточно медленно, количество биогенных кислот и газов невелико, при длительном хранении цементных компаундов с нитратсодержащими и маслосодержащими ЖРО представляется важным обеспечить их эффективную пролонгированную защиту, подавляя жизнедеятельность нитрат- и маслоразлагающих бактерий.

Литература:

1. Горбунова О.А. Предотвращение биогенной деструкции и повышение качества цементной матрицы, иммобилизирующей радиоактивные отходы: дисс. д-ра техн. наук по спец. 05.17.11 и 25.00.36 / ГУП МосНПО «Радон».- М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012.
2. Горбунова О.А., Баринов А.С. Микробиологическая оценка состояния цементных компаундов с радиоактивными отходами после длительного хранения в приповерхностных хранилищах // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 2.- С.182-187.
3. Оценка состояния хранилищ РАО приповерхностного типа // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды, №2, 2011.
4. Горбунова О.А. Состояние гидратированных цементных минералов под действием биокоррозии // Вестник МГСУ, 2010, № 3. - С.76-81.
5. Горбунова О.А. Влияние микробиологической деструкции цементной матрицы на безопасность длительного хранения кондиционированных радиоактивных отходов // Физика и химия обработки материалов, 2011, № 4.- С. 98-106.
6. Сафонов А.В, Горбунова О.А. и др. Влияние денитрифицирующих микроорганизмов на безопасность длительного хранения радиоактивных отходов // Вопросы радиационной безопасности, 2011, № 3.- С. 3-12.
7. Горбунова О.А., Сухов А.А. Программно-математическая обработка графических экспериментальных данных микробиодеструкции цементной матрицы в приповерхностных хранилищах радиоактивных отходов // Экологические системы и приборы, 2011, № 12.- С.30-40.
8. Горбунова О.А. Кондиционирование низко- и среднеактивных отходов с учетом защиты цементных компаундов от микробиологической коррозии // Известия Томского политехнического университета, 2012, Т.320, №1. - С. 178-183.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ, ИМИТИРУЮЩИХ ЖРО

Гордеев А.В., Ершов Б.Г.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, 119071 Москва, Ленинский пр., д. 31. E-mail: gordeev@ipc.rssi.ru

Удаление жидких радиоактивных отходов (ЖРО) в подземные хранилища сопровождается интенсивным образованием газообразных продуктов. Объёмы и соотношения образующихся газов в значительной степени определяется составом ЖРО. Известны следующие основные источники газообразования: взаимодействие кислых отходов с породой пласта; термо-химическое взаимодействие компонентов растворов; радиационно-химическое разложение воды и водных растворов. Все перечисленные источники, кроме радиационно-химических, действуют на достаточно ограниченном интервале времени. Объёмы и состав образующихся при этом газов могут быть оценены из балансовых представлений о протекающих процессах. Радиационно-химическое газообразование, в силу специфики удаляемых отходов, может действовать на протяжении всего времени существования полигона. При этом характеристика образующегося газа в значительной степени определяется составом подземного фильтрата, который заметно изменяется во времени и локализации на полигоне. Основными макрокомпонентами ЖРО, удаляемых в подземные хранилища, как правило, являются, нитраты, ацетаты, ионы тяжёлых металлов и, в меньшей степени, оксалаты и другие органические соединения. Предлагаемая модель радиолитиза, описывающая превращения в сложных по составу растворах, включала механизмы процессов протекающих в моно компонентных растворах.

Ранее, на основании данных по радиолитизу различных систем, нами были разработаны модели, адекватно описывающие радиолитиз воды, ацетатных, оксалатных и нитратных растворов Рис. 1 [3, 5, 6]. Каждая из индивидуальных схем хорошо описывала свой тип экспериментальных данных. Предлагаемые модели не содержали условных реакций, допускающих искусственную подгонку рассчитанных и экспериментальных данных, использовали только идентифицируемые продукты и достоверные реакции между ними, константы скорости которых к моменту создания модели были измерены. Согласие между экспериментом и расчетом при этом достигалось путем определения согласованного набора констант скоростей. В основе такого подхода лежат представления о реальных условиях определения констант скоростей в различных работах, когда на их значения оказывает влияние выбор значений констант

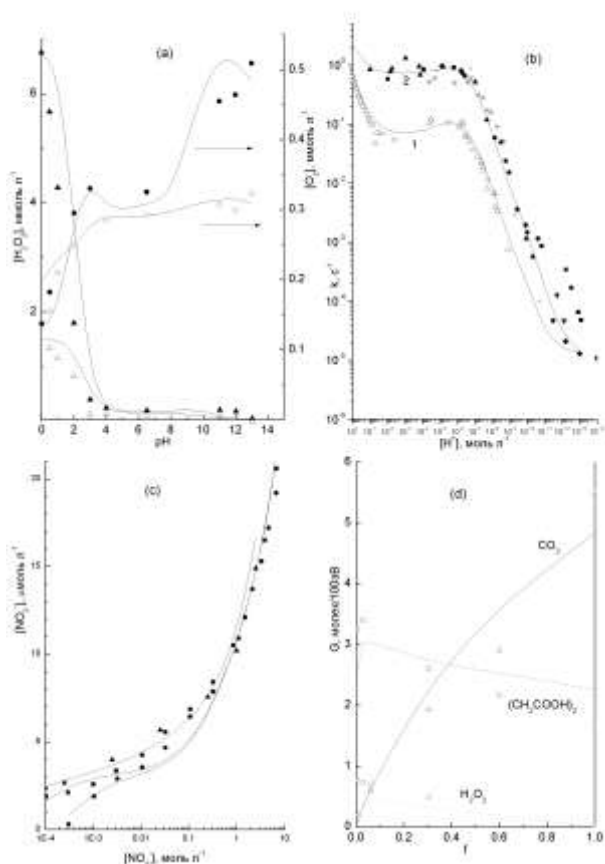


Рис.1. а) моделирование стационарных $[O_2]$ и $[H_2O_2]$ от рН мощность дозы (●), (▲) $4,72 \text{ Гр с}^{-1}$; (○), (Δ) $-0,8 \text{ Гр с}^{-1}$ [1,2]; б) изменение константы скорости гибели $[H_2O_2]$ (с^{-1}) от рН по данным ряда работ [3]; в) ление нитрат иона при радиолитизе нитратных растворов при различном содержании $[O_2]$ [4]; д) выходы кулярных продуктов при радиолитизе растворов ной кислоты от доли её содержания в растворе (f) [5]

при этом достигалось путем определения согласованного набора констант скоростей. В основе такого подхода лежат представления о реальных условиях определения констант скоростей в различных работах, когда на их значения оказывает влияние выбор значений констант

скорости вспомогательных конкурирующих реакций, а так же специфические условия проведения экспериментов.

Для описания смешанных растворов, по составу соответствующих составу ЖРО, в модель радиолиза была включена вся совокупность ранее рассмотренных моделей – водяной, нитратной и ацетатной. Однако, из-за возможности перекрёстного реагирования активных частиц, образующихся в различных схемах, в схему были добавлены дополнительные реакции, приводящие к возникновению в системе нитропроизводных, в частности нитрометана. Образование нитрометана при облучении нитратно-ацетатных смесей было нами подтверждено ранее [7]. Для верификации общей модели использовались экспериментальные данные по глубокому разложению нитратно-ацетатных смесей под действием радиации в замкнутых объёмах [5].

Результаты моделирования протекающих в таких системах процессов представлены на Рис. 2. При моделировании концентрированных растворов учитывалось влияние заметных количеств реакционного растворённого вещества на процесс формирования активных частиц в "шпорах". Это учитывалось путем изменения электронных долей компонентов и с помощью подходов по корректировке первичных выходов с помощью дополнительных реакций, изложенных в докладе А.В. Гордеева, Б.Г. Ершова "Моделирование радиационно-химических выходов H_2 и H_2O_2 в концентрированных водных растворах".

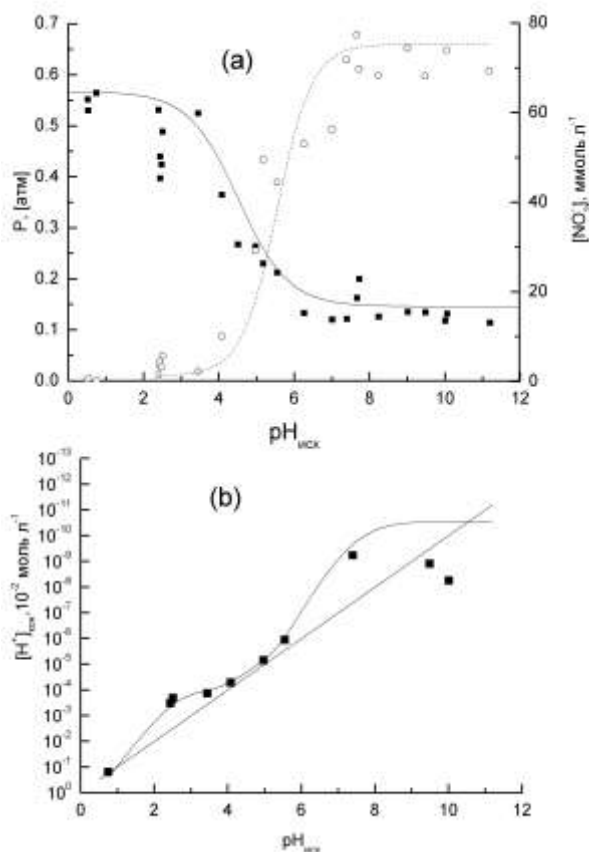


Рис. 2. Облучение деаэрированных растворов $[CH_3COO^-]=0.4$ M, $[NO_3^-]=0.3$ M. $V_r/V_{ж}=1:2.3$. 0.185 МГр. [5]; а) зависимости изменения (■) общего давления выделившихся газов, (□) $[NO_2^-]$ от исходного значения pH.; б) влияние облучения на изменение pH раствора Кривые – расчёт.

Литература

1. Hayon E. // Trans.Far.Soc.I. 1967. V.60. P.1059
2. Кабакчи С.А., Шубин В.Н., Долин П.И. // Химия высоких энергий. 1967. Т. № 1. С. 127.
3. Гордеев А. В., Ершов Б. Г.// Химия высоких энергий. 2011, Т. 45. № 3. С. 219
4. Daniels M., Wigg E.E. // J.Phys.Chem. 1967. V. 71. P. 1024-1034
5. Гордеев А. В., Косарева И.М., Быков Г.Л., Ершов Б. Г.// Химия высоких энергий. 2007, Т. 41. № 4. С. 277
6. Ершов Б.Г., Гордеев А.В. // Современные проблемы физической химии. М.: Издательский дом "Граница", 2005. С. 520.
7. Ershov B.G., Gordeev A.V., Bykov G.L., Zubkov A.A., Kosareva I.M. // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. P. 289
8. Ершов Б. Г. Гордеев А. В. // Радиохимия 2010, Т. 52. № 3. С. 285.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ВЫХОДОВ H_2 И H_2O_2 В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Гордеев А.В., Ершов Б.Г.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, 119071 Москва, Ленинский пр., д. 31. E-mail: gordeev@ipc.rssi.ru

Радиолиз концентрированных водных растворов жидких РАО, удаляемых в подземные хранилища, - основной источник образования газообразных продуктов. При моделировании превращений ЖРО и расчета скорости образования газов необходимо правильно рассчитывать величины радиационно-химических выходов H_2 и H_2O_2 в концентрированных растворах (в первую очередь нитратов) в зависимости от их состава.

Предложен метод расчёта выходов H_2 и H_2O_2 в концентрированных растворах, основанный на использовании элементарных реакций формальной кинетики. Предлагаемая схема расчёта позволяет учитывать изменение начальных выходов в присутствии акцепторов непосредственно в общей схеме радиационно-химических превращений.

При проведении модельных расчётов радиационно-химических превращений, интенсивность источника частиц в растворе при действии на него излучения задаётся значениями радиохимических выходов (G , молекул/100 эВ). В радиационной химии различают несколько типов выходов – начальные, первичные, наблюдаемые [1]. Особенностью первичных выходов является то, что их значения определяются на момент исчезновения "шпор" ($\sim 10^{-7}$ с) и начала гомогенных реакций в растворе. Это делает их удобным инструментом при моделировании радиационно-химических процессов. Обычно, для разбавленных растворов предполагается, что низкая концентрация растворённого вещества заметно не влияет на химические превращения внутри "шпор". Однако, наличие в растворе заметных количеств реакционного

растворённого вещества может существенно сказаться на процесс формирования активных частиц в "шпорах" и на величину их первичных выходов, что следует учитывать при моделировании.

Для моделирования влияния растворённого вещества на значения наблюдаемых выходов в рамках предлагаемого подхода, мы ввели в общую систему химических реакций [2] дополнительные частицы – SEH1, SEH2 и SOH, соответствующие e_{aq}^-/H , их предшественникам и радикалам OH. Реакции записаны так, что эти частицы должны расходоваться исключительно в "шпорах" и, в отсутствие акцепторов, участвовать только в формировании выходов H_2 и H_2O_2 .

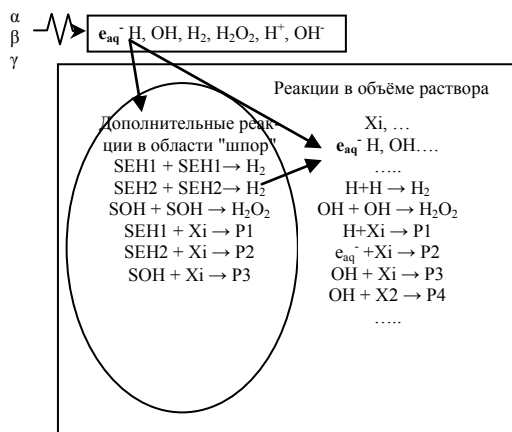


Рис.1. Схема модели для учёта влияния акцепторов X_i на начальные выходы H_2 и H_2O_2 в концентрированных растворах. P1 - P3, продукты взаимодействия e_{aq}^- , H и OH радикалов с X_i .

- (2) $SEH2 + SEH2 \rightarrow H_2$,
- (3) $SOH + SOH \rightarrow H_2O_2$,

k_{dose} - поправочный множитель для устранения дозовой зависимости, рассчитываемых наблюдаемых выходов H_2 и H_2O_2 , от мощности дозы. $k_{dose} = P/P_0$; P_0 - мощность поглощённой дозы (Гр/с), к которой относятся константы скорости реакций SHE и SOH с акцепторами (k_5 , k_6 , k_7) и рекомбинации (k_1^0 , k_2^0 , k_3^0); P - текущая мощности дозы. Уравнения реакций (1) - (3) записаны таким образом, что продукты в них являются источниками H_2 и H_2O_2 для всего объёма системы. Поэтому вместо величин первичных выходов G_{H_2} и $G_{H_2O_2}$, которые обычно используются для этих целей в радиационно-химических моделях, мы использовали радиационно-химические выходы G_{SEH} и G_{SOH} ,

- (1) $SEH1 + SEH1 \rightarrow H_2$,
 $k_2 = k_2^0 / k_{dose}$
 $k_3 = k_3^0 / k_{dose}$

k_1

$$(4) \quad G_{SEH} = G_{w,H_2} - \bar{r}_{w,H_2}^0; \quad G_{SOH} = G_{w,H_2O_2} - \bar{r}_{w,H_2O_2}^0$$

здесь G_{w,H_2}^0 и $G_{w,H_2O_2}^0$ – выходы H_2 и H_2O_2 образующиеся в воде непосредственно из возбуждённых состояний молекул воды и определяемые экспериментально. Присутствие в воде акцепторов Xi , например NO_3^- , NO_2^- , способных конкурировать с e_{aq}^- , H и OH при образовании H_2 и H_2O_2 , в схему добавляются соответствующие реакции между этими акцепторами и частицами $SEH1$, $SEH2$ и SOH . При этом продукты реакций P1 - P3 будут теми же, что и в аналогичных реакциях с участием e_{aq}^- , H и OH .



Структура предлагаемой модели показана рис.1. Величины первичных выходов могут быть выражены следующим образом:

$$(8) \quad G_{H_2} = \bar{r}_{w,H_2}^0 f_w + 1.5 G_{SEH1} + \bar{r}_{SEH2} f_w - G_{P1} + \bar{r}(P2);$$

$$G_{H_2O_2} = \bar{r}_{w,H_2O_2}^0 f_w + 1.5 G_{SOH} f_w - \bar{r} P3$$

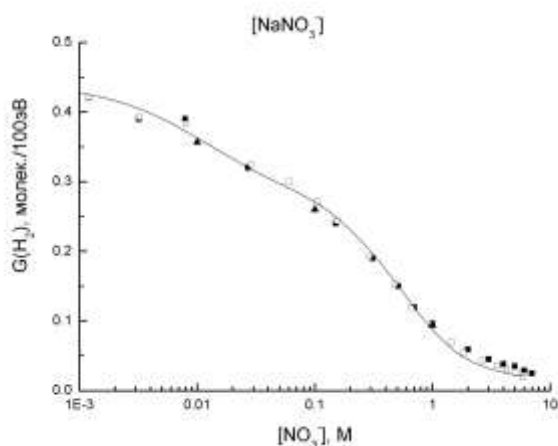


Рис. 2. Зависимость выхода водорода от концентрации в растворе: нитрат иона. $\square$ - [3]; $\blacktriangle$ - [4]; $+$ - [5]. Кривые – расчёт.

где f_w - электронная доля воды в концентрированных растворах. На рис. 2 показаны результаты расчёта по предлагаемой модели наблюдаемых выходов водорода в растворах нитрата натрия. В расчётах использовались следующие значения выходов (молек./100 эВ): $G_{w,H_2}^0=0.03$, $G_{SEH1}=0.57$, $G_{SEH2}=0.25$, $G_{w,H_2O_2}^0=0.07$, $G_{SOH}=1.26$. $k_1=5.6 \times 10^9$, $k_2=7.9 \times 10^9$, $k_3=5.3 \times 10^9$, что соответствует скоростям рекомбинации e_{aq}^- , H и OH . Значения констант скоростей использованных формальных частиц $SEH1$, $SEH2$, SOH с акцепторами, предлагается рассчитывать по формулам: $k_5 = k_{e+Xi} \cdot 1.52 \times 10^{-9}$; $k_6 = k_{e+Xi} \cdot 1.26 \times 10^{-7}$; $k_7 = k_{OH+Xi} \cdot 2.8 \times 10^{-8}$. Здесь k_{e+Xi} , k_{OH+Xi} - экспериментально определённые константы скоростей акцептора Xi с e_{aq}^- и OH .

Таким образом, предлагаемая модель позволяет с достаточной точностью описать влияние акцепторов ионно-радикальных продуктов радиолитической воды на изменение значений радиационно-химических выходов H_2 и H_2O_2 в концентрированных растворах. Простота интегрирования модели в общую схему превращений позволяет использовать её при моделировании превращений ЖРО в условиях их захоронения в геологических формациях.

Литература

1. Пикаев А.К. // Современная радиационная химия, Т. 2. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. С. 440.
2. Еришов Б.Г., Гордеев А.В. // Современные проблемы физической химии. М.: Издательский дом "Граница", 2005. С. 520.
3. Mahlman H.A. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 3. P. 936.
4. Владимиров М.В. // Радиационная химия актиноидов. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 192.
5. Mahlman H.A., Boyle J.W. // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. № 6. P. 1434.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ БЕЗОПАСНОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ФОРМАЦИИ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ И ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕ

**Ершов Б.Г.¹, Гордеев А.В.¹, Косарева И.М.¹, Захарова Е.В.¹,
Кравченко В.А.², Поляков И.Е.², Рыбальченко А.И.³**

¹ФГБУН ИФХЭ РАН 119071 Москва, Ленинский пр., д. 31. ershov@ipc.rssi.ru

²ФГУП «ГХК», Красноярский край, г. Железногорск, ул. Ленина, 28

³ОАО «ВНИПИпромтехнологии», Москва, 115409, Каширское ш., 33

Подземное захоронение ЖРО в пористые геологические формации является, по-видимому, единственной в мире промышленно реализованной технологией окончательного удаления радионуклидов из среды обитания человека. В 1963 г. была начата закачка ЖРО среднего уровня активности на СХК, а с 1967 г. введен в эксплуатацию полигон на ГХК. Результаты наблюдений подтвердили возможность при благоприятных гидрогеологических условиях применения метода подземного удаления отходов в пласт-коллектор, аналогично применявшемуся в ряде стран методу удаления отходов химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Метод подземного захоронения ЖРО состоит в их контролируемом нагнетании в пористые водоносные горизонты земной коры, надежно изолированные глинистыми водоупорами от выше и ниже лежащих горизонтов, содержащих подземные воды, не используемые в народном хозяйстве. Технология подготовки ЖРО к захоронению разрабатывалась в ИФХЭ РАН и «ВНИПИпромтехнологии» и включала: создание научно-обоснованных методов подготовки отходов к захоронению, обеспечивающих совместимость их с породами пласта и пластовыми водами; определение состава отходов, поступающих на захоронение; обоснование безопасности тепло- и газовыделения, а также развития микроорганизмов в пласте и влияние их на условия захоронения отходов; разработку химических приемов восстановления приемистости скважин. Проводились системные исследования взаимодействия отходов с породами и подземными водами поглощающих горизонтов и перекрывающих их водоупоров, сорбции и миграции радионуклидов по пласту-коллектору [1]. В результате проведенных исследований были разработаны и внедрены научно-обоснованные технологии химической подготовки к захоронению отходов разного уровня активности и состава. Постоянное совершенствование методов подготовки разнообразного вида отходов и приемов их закачки, а также безаварийный опыт эксплуатации и эффективный контроль состояния полигона в течение нескольких десятилетий обеспечили правовую основу на пользование недрами для данного вида деятельности. В настоящее время технология подземного захоронения ЖРО используется на ряде предприятий Росатома и в глубокие коллекторские горизонты (300-1500 м) удалено около 80 млн. м³ отходов общей активностью более 2 млрд. Ки, что составляет более 50% всех радиоактивных веществ, накопившихся в результате выполнения оборонных программ и эксплуатации АЭС [2].

Отличительной особенностью ЖРО, удаляемых в подземные пласты-коллекторы, является присутствие в них компонентов с выраженными окислительными (азотная кислота и нитраты) и восстановительными (уксусная кислота, ацетаты и др. органические соединения) свойствами. В результате распада радиоактивных изотопов формируются тепловые и радиационные поля, инициирующие глубокие радиационно-термические преобразования компонентов отходов и образование газов. Учет этого факта, по-видимому, является одним из важнейших для обеспечения безопасной эксплуатации подземных хранилищ. В случае НАО компоненты отходов также претерпевают химические превращения, но они уже вызваны развитием микробиологических процессов.

Поскольку доступ вглубь пласта для проведения анализа химического состояния ЖРО практически исключен, наиболее реальным методом получения системной текущей информации об отходах оказывается математическое моделирование с учетом имеющейся всей совокупности данных по активности, температуре и другим параметрам, получаемых на на-

блюдательных скважинах. Метод математического моделирования является эффективным инструментом определения состояния ЖРО в пласте-коллекторе для прогноза развития ситуации на долговременный период и обоснования безопасности. Моделирование включает следующую последовательность операций: определение геометрии распространения активности в зоне пласта-коллектора и распределения мощности поглощенной дозы в различные временные периоды после захоронения ЖРО; расчет кинетики радиационно-термических превращений ЖРО известного состава и определение химического состояния отходов; развитие процесса образования газов во времени; расчет процессов перераспределения отходов, продуктов их разложения и образующихся газов вдоль горизонта пласта и некоторые другие.

Важным моментом при описании радиационно-химических превращений является определение мощности дозы излучения, вызванного распадом радионуклидов. С этой целью была создана программа, позволяющая при известном радионуклидном составе ЖРО, определять общую поглощенную дозу и её энергетическое распределение для α -, β -, γ -излучений на интересующем временном интервале с учётом всей истории захоронения и хранения ЖРО. Это даёт возможность учитывать влияние фактора линейной передачи энергии на значения радиационно-химических выходов. При рассмотрении радионуклидного состава наи-

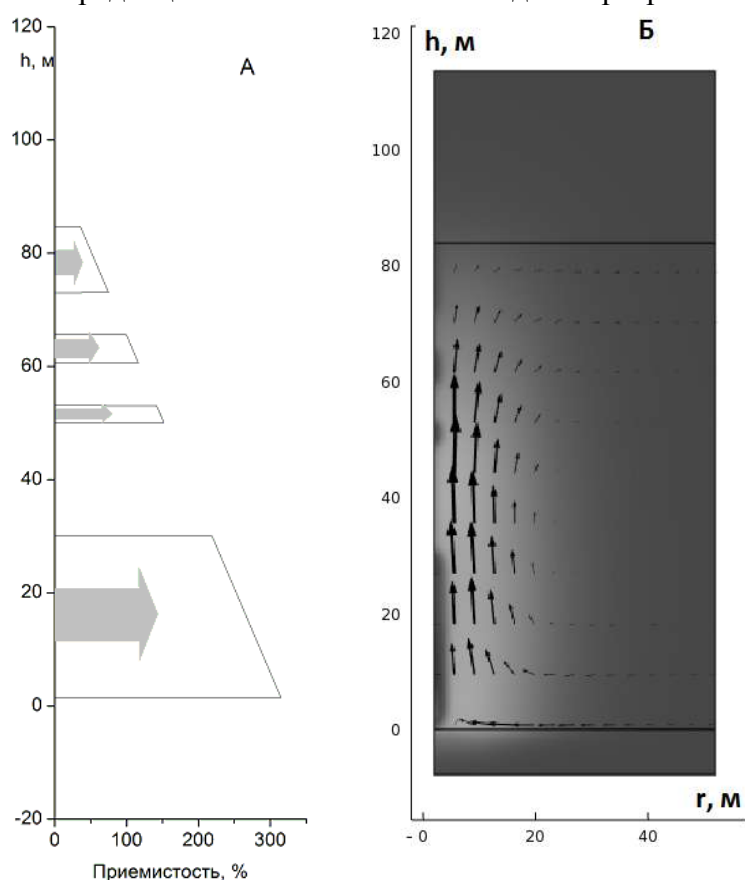


Рис. 1. А - изменение проницаемости пласта по его высоте. Б - температурное поле вокруг скважины и направление потоков движения фильтрата, после окончания очередного этапа удаления отходов.

правлении от скважины являются важным элементом при моделировании. Для получения таких оценок использовалась модифицированная модель "идеального" вытеснения. Особенность её состояла в том, что задерживающий эффект при движении фильтрата в прифильтровой зоне преимущественно определялся обратимым диффузионным перераспределением его компонентов (активных и неактивных), между различными типами поровых пространств - проточным, и закрытым (неподвижным). На рис. 2 показаны профили активности, которые

более значимыми в энерговыделении оказываются цепочки распада, порождаемые следующими изотопами: ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{141}Ce , ^{147}Pm , ^{236}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu .

Для получения представления о пространственном распределении активности в прискваженной области, формирующейся при закачке кислых среднеактивных отходов, было предложено использовать, накопленные в период эксплуатации, данные термокаротажа. Показано, что на основании анализа этих данных и данных по профилю поглощения активности, можно получить распределение проницаемости фильтрационного пласта по высоте (рис.1 А). Проницаемость пласта растёт с глубиной, что является следствием увеличения гидростатического давления (~9 атм) и снижением усреднённой фильтрационной способности пласта по высоте.

Оценка профилей распространения активных и неактивных отходов в радиальном на-

получаются при расчёте по "чистой" модели идеального вытеснения (кривая 1) и модифицированной модели (кривые 2 и 3). Кривая 3 соответствует активности долгоживущих изотопов, таких как ^{90}Sr , ^{137}Cs . Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что учёт закрытого порового пространства значительно изменяет профиль активности, приближая его к скважине. Моделирование показывает, что наилучшее согласование между имеющейся совокупностью наблюдаемых данных и расчётом достигается, если основная часть радионуклидов локализуется в прискваженном пространстве в радиусе 40-50 м.

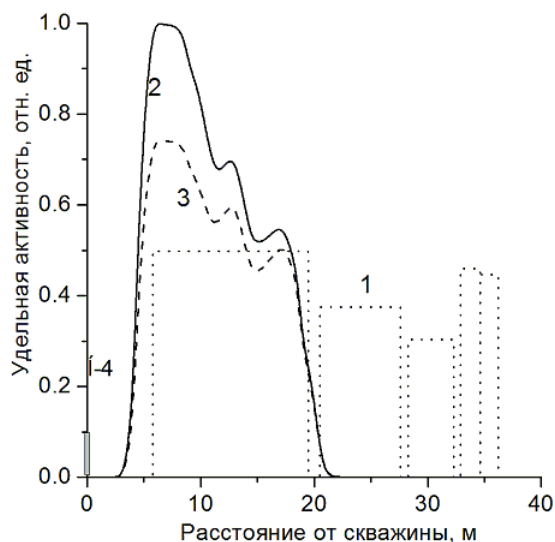


Рис. 2. Распределение активности в радиальном направлении от скважины после осуществления нескольких этапов захоронения: (1) – модель идеального вытеснения; (2) модель "идеального" вытеснения с учётом перераспределения активности между подвижным и неподвижным поровым пространствами; (3) – то же что и (2) только для ^{90}Sr , ^{137}Cs .

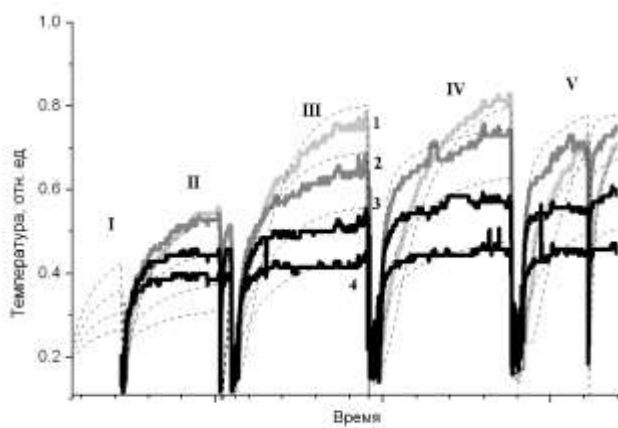


Рис. 3. (1)-(4) хронограммы изменения температуры в фильтровой колонне для различных уровней. Непрерывные линии – наблюдаемые значения, пунктирные – рассчитанные; I – V – этапы удаления отходов.

совокупность известных данных по радиолитизу воды [3] и растворов компонентов, входящих в состав ЖРО – нитратов, ацетатов, оксалатов. Во всех моделях были использованы только

На рис. 1 Б. показаны температурный профиль и интенсивность конвективных потоков фильтрата в прискваженной области при проведении моделирования типичной скважины на полигоне «Северный» ГХК. Видно, что неравномерный разогрев пласта приводит к интенсификации гравитационной конвекции и к своеобразному перемешиванию фильтрата в прискваженном пространстве. На рис. 3 данные термокаротажных измерений в процессе эксплуатации скважины сопоставлены с результатами моделирования. Достаточно хорошее совпадение, как абсолютных величин, так и динамики их изменения на различных глубинах свидетельствуют об адекватности использованных в модели представлений о реальных процессах, протекающих в прискваженной области.

Газовыделение из скважины является важным фактором, который учитывается при эксплуатации скважин полигона. Интенсивное газообразование может привести к таким негативным последствиям как газовая кольтатация и «самоликвидация» скважины, спонтанный выброс на поверхность пластовой воды и жидких РАО, взрыву при чрезмерном содержании H_2 и CH_4 . Моделирование показывает, что выделяющиеся из скважины газы формируются за счёт радиолитических процессов в радиусе 30 - 40 м от ствола скважины. Для расчёта газовыделения использовалась кинетическая модель, описывающая радиационно-химические превращения в ЖРО. Эта модель включала в себя несколько самостоятельных моделей, каждая из которых по отдельности хорошо описывали

идентифицируемые продукты и достоверные реакции между ними, константы скорости в них были согласованы между собой. Работоспособность общей кинетической модели иллюстрирует тот факт, что применение её для описания радиолиза нитат-ацетатных растворов, позволило предсказать образование нитрометана, как промежуточного продукта радиолиза, что было в дальнейшем подтверждено экспериментально [4]. Для адаптации кинетической модели к описанию процессов в смешанных концентрированных ацетатно-нитратных растворах были выполнены эксперименты по радиолизу растворов, имитирующих состав ЖРО [5]. На рис. 4, в качестве примера, показано, как адаптированная кинетическая модель описывает наблюдаемое общее выделение газов из растворов.

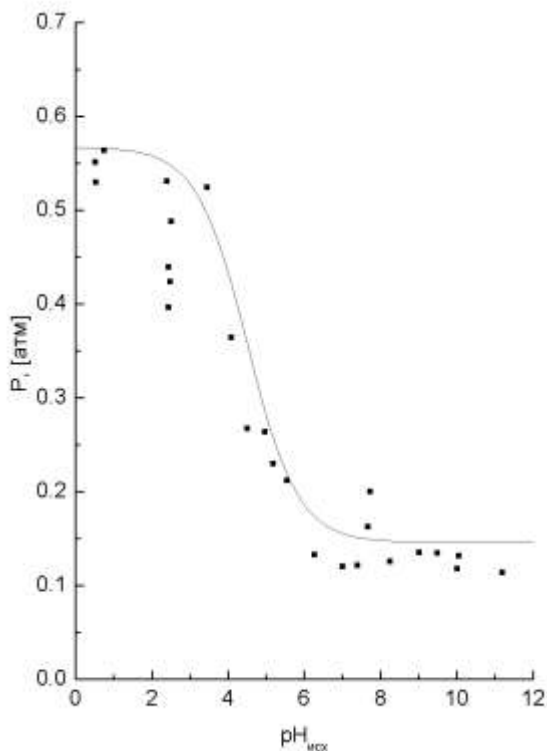


Рис. 4. Зависимости изменения общего давления выделившихся газов при γ -облучении деаэрированных растворов $[\text{CH}_3\text{COO}^-]=0.4$ М, $[\text{NO}_3^-]=0.3$ М. $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}=1:2.3$, доза 0.185 МГр от исходного значения pH. (■)- эксперимент [5]; Кривая – расчёт.

Проведённое моделирование приסקва-женной области в радиусе до 50 м позволило получить обоснованную информацию о процессах, протекающих в этой области, закрытой для прямого наблюдения. Было установлено распределение температурных и радиационных полей, оценены объёмы и состав выделяемых газов. Полученные данные свидетельствуют о высокой степени безопасности эксплуатируемых глубинных полигонов захоронения жидких радиоактивных отходов, эксплуатируемых с учётом современных регламентных норм, при составлении которых руководствуются, прежде всего, приемлемыми уровнями дозовых нагрузок и принципом нераспространения отходов за пределы выделенной зоны.

Высокая температура, химические преобразования компонентов ЖРО и вмещающих пород в подземных хранилищах способствуют локализации радионуклидов и, прежде всего, экологически опасных ТУЭ в ограниченном объеме.

Литература

1. Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П. и др. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. М: ИздАТ, 1994. 256 с.
2. Еришов Б. Г., Косарева И. М. Подземное захоронение жидких радиоактивных отходов на современном этапе. // Росс. хим. журн. 2012. Т. 54. С.
3. Ershov B.G., Gordeev A.V. Model of radiolysis of water and aqueous solutions. // Radiat. Phys. Chem. 2008. V. 77. P. 928-935.
4. Гордеев А.В., Еришов Б.Г., Быков Г.Л., Косарева И.М., Зубков А.А. Образование нитрометана при γ -облучении нитратно-ацетатных водных растворов. // Радиохимия, 2008. Т. 50. Вып. 1. С. 66-70.
5. Еришов Б. Г., Гордеев А. В. Газовыделение в ацетатно-нитратных водных растворах в широком диапазоне pH под воздействием ионизирующего излучения. // Радиохимия 2010, Т. 52. № 3. С. 285-288.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ НА ПОВЕДЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ ЖИДКИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

**Захарова Е.В.¹, Зубков А.А.², Родыгина Н.И.¹, Волкова А.Г.¹, Прошин И.М.¹,
Данилов В.В.², Макарова О.В.²**

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва*

²*ОАО «Сибирский химический комбинат, г.Северск*

Водонасыщенные проницаемые песчаные геологические горизонты используются в России для размещения жидких радиоактивных отходов. Породы, слагающие эти горизонты, обладают коллекторскими свойствами по отношению к радионуклидам. Пласты-коллекторы (эксплуатационные горизонты), в которые через нагнетательные скважины удаляют отходы, расположены на глубине 290-370м и перекрыты сверху и снизу глиняными водупорами. Кроме того, от среды обитания человека эксплуатационный горизонт отделяет пачка переслаивающихся песчаных пластов и глинистых водупоров (буферные горизонты). Распространение компонентов жидких отходов контролируется сетью наблюдательных скважин, пробуренных на глубину эксплуатационного и буферного горизонтов.

В эксплуатационный горизонт удаляют разные по химическому составу, уровню соле-содержания, рН-Еh значениям отходы. Попадающие в пласт-коллектор растворы отличаются по составу и свойствам от природных вод. Это различие в большей степени проявляется для технологических щелочных и кислых отходов, содержащих тепловыделяющие радионуклиды. При поступлении таких отходов в эксплуатационном горизонте нарушается существовавшее геохимическое равновесие в системе: породы – природные воды. Повышенные температуры интенсифицируют развитие процессов, направленных на установление техногенно-геохимического равновесия в эксплуатационном горизонте.

В геологии процессы преобразования горных пород, происходящие при взаимодействии с неравновесным раствором в гидротермальных условиях, определяются как метасоматические. Они широко проявлены в земной коре. Их особенностью является образование геохимических зон, возникающих в результате последовательного приспособления породы к неравновесному раствору по мере его удаления от источника поступления. В зонах, близких к источнику поступления гидротермальных растворов, равновесие в системе раствор – порода достигается преимущественно вследствие изменения химического и минерального составов пород, во внешних зонах – в результате изменения состава растворов, перехода компонентов неравновесного раствора в твердую фазу. В зависимости от состава и температуры раствора образуются различные по минеральному составу типы метасоматических пород.

Очевидно, что при глубинном захоронении жидких отходов имеются условия, необходимые для развития метасоматических процессов:

- источник поступления – нагнетательная скважина, через которую в пласт-коллектор удаляют растворы, неравновесные по отношению к природной системе;
- проницаемый пласт-коллектор, по которому происходит фильтрация растворов;
- градиент температур, устанавливающийся в пласте за счет развития техногенных процессов.

Таким образом, при фильтрации отходов по пласту-коллектору будут образовываться зоны, в которых радионуклиды сорбируются за счет взаимодействия с минералами, присутствующими в породах эксплуатационного горизонта (коллекторские свойства пласта); взаимодействия с минералами, образовавшимися в результате техногенных геохимических процессов (метасоматические процессы); фиксации на новообразованных фазах, формирующихся на основе макрокомпонентов отходов и продуктов выщелачивания пород (техногенные процессы). Образующаяся в эксплуатационном горизонте система является сложной, поэтому для исследования физико-химических процессов, происходящих в ней, используются результаты: многолетних наблюдений «in situ» за изменением состава подземных вод в храни-

лищах технологических и нетехнологических отходов СХК; расчетов изменения состава отходов в пласте-коллекторе за счет процессов конвекции и фильтрационной дисперсии с подземными водами; экспериментального моделирования процессов, происходящих в условиях, существующих в хранилищах жидких радиоактивных отходов, при этом возможно моделирование отдельных процессов; расчетов химических равновесий, выполненных с использованием термодинамического моделирования процессов в глубинных хранилищах жидких РАО; численного моделирования ореолов распространения макрокомпонентов отходов и радионуклидов в пласте-коллекторе; исследования реальных образцов, отобранных непосредственно из эксплуатационного горизонта. Такой подход использован для установления закономерностей поведения радионуклидов.

Процессы, происходящие в разных зонах, отличаются по характеру минеральных преобразований, поведению радионуклидов и макрокомпонентов отходов. Чем более контрастны удаляемые растворы по отношению природной среды, тем интенсивнее происходит взаимодействие техногенных растворов с компонентами геологической среды, что подтверждают результаты экспериментально-расчетного моделирования процессов, происходящих при захоронении кислых РАО.

Кислые РАО удаляют в периодическом режиме. Из результатов моделирования следует, что при удалении кислых отходов в таком режиме вокруг нагнетательной скважины происходит образование нескольких зон, различающихся по своим физико-химическим свойствам. Этап захоронения кислых растворов осуществляется в три стадии: вначале удаляют азотнокислые растворы, содержащие HNO_3 6-7 г/дм³, NaNO_3 и продукты деления (корректирующие растворы), затем отходы, содержащие CH_3COOH 10-20 г/дм³, NaNO_3 90-140 г/дм³, растворенные продукты коррозии (Cr, Fe, Ni, Mn, суммарное содержание 2 г/дм³), pH 2-3, продукты деления, в микроконцентрациях актиниды (технологические отходы, зона II) и, в заключении, снова азотнокислые растворы (оттесняющие растворы, зона I). Между этапами растворы в скважину не поступают.

Размеры I и II зон пропорциональны объемам удаленных растворов и составляют для зоны I - 12-20 м, для зоны II - 15-30 м. Каждый этап нагнетания сопровождается выносом ранее удаленных отходов в зону III, откуда они последовательно вытесняются в зону IV, где смешиваются с подземными водами. Размеры зон III и IV увеличиваются пропорционально объему удаленных отходов и к завершающему этапу работы нагнетательной скважины, граница зоны III находится на расстоянии 90-100 м, а зоны IV – 120-130 м от скважины. Из-за присутствия в технологических отходах в микроконцентрациях актинидов, процессы, происходящие в зоне II, представляют особый интерес.

Постепенное накопление на породах энерговыделяющих радионуклидов приводит к повышению вблизи нагнетательной скважины температуры до 150-170°C (по данным термокаротажа). С учетом условий, существующих в зоне II (3 МПа, 150 °C), моделировали процессы, происходящие в этой зоне. Экспериментально установлено, что в зоне II при повышенных температурах из раствора в твердую фазу выделяются катионы, присутствующие в отходах (рис. 1,а).

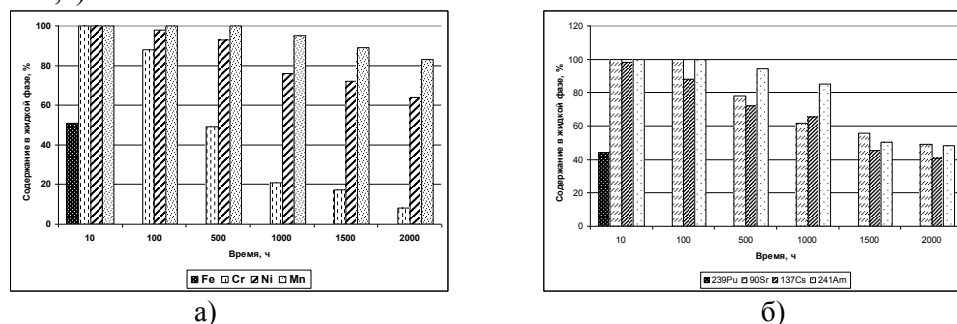


Рис. 1. Кинетика выделения в твердую фазу макрокомпонентов отходов (а) и радионуклидов (б) при взаимодействии раствора, моделирующего кислые отходы, с песчаными породами (150°C, 3 МПа)

Скорость их перехода уменьшается в ряду: $Fe \gg Cr > Ni > Mn$. Железо практически количественно переходит в твердую фазу при $150^{\circ}C$ уже через 15-20 ч контакта раствора с породой, хром – за более длительное время. Одновременно в твердой фазе накапливается Pu (рис. 1б). Техногенные процессы способствуют сорбции на породах из кислых растворов продуктов деления, ^{239}Pu и ^{241}Am , несмотря на обычно низкую сорбцию этих радионуклидов в таких условиях. После 2000 часов взаимодействия значение pH раствора повышается до 3,6-3,8.

Термодинамические расчеты позволяют оценить направленность и интенсивность процесса техногенного минералообразования при повышении температуры в процессе поступления отходов в пласт-коллектор (рис. 2).

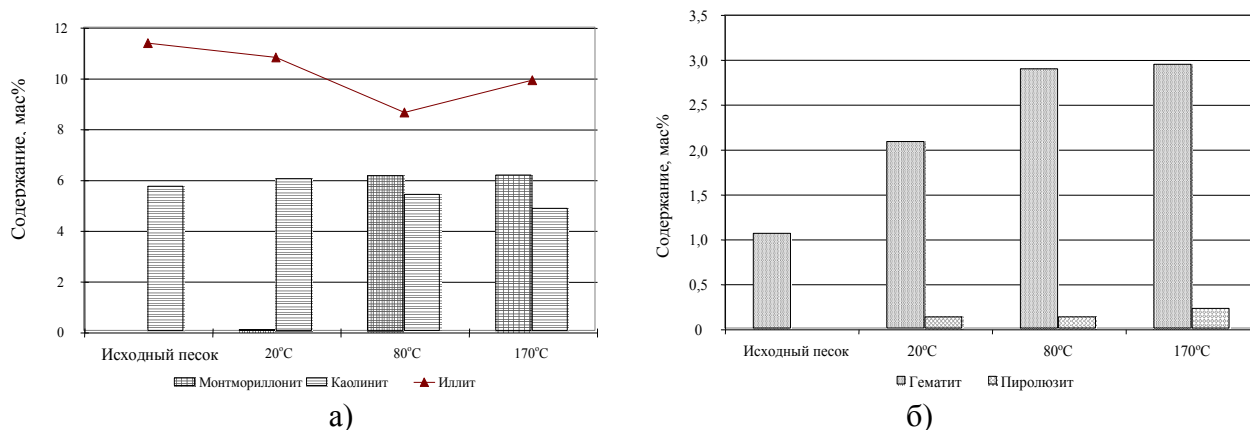


Рис. 2. Изменение минерального состава песков эксплуатационного горизонта (а, б) в зоне II в зависимости от температуры в процессе эксплуатации скважины. Результаты расчетов по программе «Селектор-С».

Выполненные для условий зоны II термодинамические расчеты свидетельствуют об увеличении содержания глинистых минералов, в частности, монтмориллонита, соединений железа и марганца. По результатам экспериментального моделирования установлено, что после 500 часов взаимодействия изменяется минеральный состав породы: увеличивается железистость новообразованных хлоритов; по полевым шпатам фрагментарно образуются гидрослюда, монтмориллонит, каолинит; по слюдам развиваются хлориты.

По данным электронномикроскопических исследований и радиографии новообразованные Fe,Cr-содержащие фазы выделяются в виде пленок на поверхности зерен минералов, в том числе кварца, сорбируют плутоний и америций. После каждого этапа нагнетания кислых отходов на месте размещения зоны II происходит образование Fe,Cr-содержащих фаз. В результате в этой зоне в процессе работы нагнетательной скважины формируется сорбционный барьер.

Техногенный синтез глинистых минералов (рис. 2а) объясняется особенностью развития метасоматических процессов при температурах $50-250^{\circ}C$. Среди многообразия их типов, условиям, существующим в эксплуатационном горизонте, где размещаются кислые РАО, соответствует аргиллизация; при захоронении щелочных отходов – альбитизация. Увеличение содержания глинистых минералов способствует переходу радионуклидов в твердую фазу.

При распространении радиоактивных отходов по пласту-коллектору температура растворов снижается ($70-100^{\circ}C$) и происходит их дальнейшая нейтрализация (зона III). В условиях этой зоны в твердую фазу переходят не сорбированный в предыдущей зоне плутоний, а также наиболее мобильные радионуклиды - уран и нептуний (рис. 3).

В результате кислотного разложения алюмосиликатов в зоне II возрастает содержание в растворе щелочных, щелочноземельных элементов и кремния. В условиях зоны III (3 МПа, $70^{\circ}C$) в растворах, содержащих кремний, увеличивается доля аморфного SiO_2 , снижается его растворимость и происходит формирование на породах новообразованных Si-содержащих фаз. Результаты термодинамических расчетов подтверждают возможность развития таких процессов (рис. 4). В зонах III и IV (смещение с 15 и 50% об. подземных вод) кремний выпа-

дает в виде аморфного кремнезема, образуя сорбционный барьер, ограничивающий распространение разных по химическим свойствам радионуклидов, за счет сорбции и соосаждения.

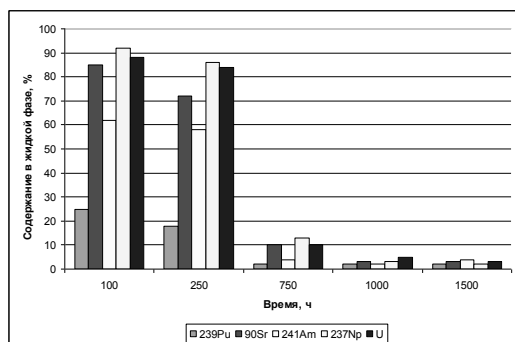


Рис. 3. Выделение в твердую фазу радионуклидов в зависимости от времени взаимодействия технологических отходов с песчаными породами (70°C, 3 МПа)

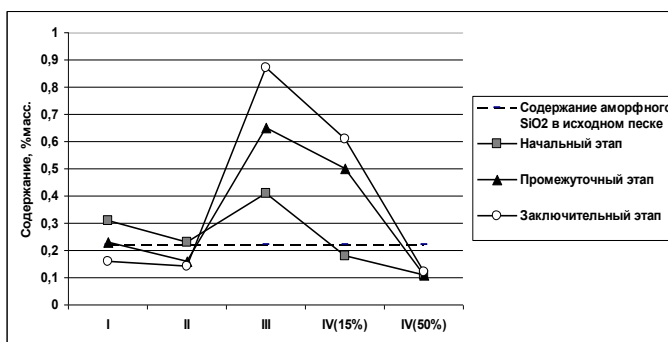


Рис. 4. Изменение содержания аморфного кремнезема по зонам в песках пласта-коллектора на разных этапах эксплуатации нагнетательной скважины при удалении кислых отходов

Вблизи ореола распространения отходов в зоне их смешения с подземными водами (зона IV) температура незначительно отличается от естественной температуры пласта, поэтому процессы техногенного минералообразования происходят с очень низкой скоростью, и экспериментально не удастся обнаружить заметных изменений.

Исследование кернового материала, извлеченного с глубины 340м на расстоянии 120м от нагнетательной скважины, в которую удаляли кислые отходы (граница III и IV зон), показало, что в поровой воде из наиболее проницаемого пропластка содержание нитратов снижается в 2 раза, активность ^{90}Sr в $2 \cdot 10^5$, изотопов Pu в $4 \cdot 10^4$ раз по сравнению с содержанием этих компонентов в отходах. Не обнаружено присутствия ^{237}Np и ^{241}Am .

В эксплуатационный горизонт удаляют также щелочные технологические отходы. В них присутствуют нитрат натрия, продукты деления, уран и в микроконцентрациях плутоний, расчетная величина pH 13,3. Плутоний присутствует в коллоидной и псевдоколлоидной формах. Температура в зоне нагнетания отходов составляет 50-70°C. Из данных термодинамических расчетов следует, что при взаимодействии щелочных отходов с породами образуются минералы группы цеолитов и увеличивается содержание глинистых минералов, в частности, монтмориллонита (метасоматоз).

При распространении отходов в пласте происходит их постепенная нейтрализация и снижение температуры. Эксперименты, выполненные в динамических условиях, свидетельствуют о зональном характере распределения макрокомпонентов отходов и радионуклидов. Наиболее интенсивное взаимодействие неравновесного щелочного раствора с компонентами геологической среды происходит вблизи нагнетательной скважины, в этой же зоне сорбируется основная часть радионуклидов.

Исследование кернового материала, отобранного из эксплуатационного горизонта на расстоянии 110 м от нагнетательной скважины, в которую удаляли щелочные отходы, показало, что в поровой воде по сравнению с содержанием в отходах концентрация нитратов снижается в 4 раза, активность ^{137}Cs в 10^8 раз, для Pu это значение составило более $6 \cdot 10^3$ раз. Снижение концентрации Pu в прискваженной зоне нагнетательных скважин для захоронения щелочных технологических отходов происходит медленнее, чем для кислых отходов. Такое поведение плутония связано с тем, что в щелочных отходах Pu находится в коллоидной форме. При распространении в такой форме Pu в пласте его концентрация в поровых водах снижается постепенно, в отличие от кислых отходов, где основное количество Pu прочно фиксируется на породах вблизи нагнетательной скважины.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- распределение радионуклидов в пласте имеет зональный характер, основная доля радионуклидов поглощается породами вблизи нагнетательной скважины;
- развитие техногенных процессов способствует повышению содержания вторичных (глинистых минералов) и, как следствие этого, к увеличению количества сорбционно-активных центров;
- развитие техногенных процессов способствует дополнительной локализации радионуклидов за счет образования геохимических барьеров на основе макрокомпонентов отходов и продуктов выщелачивания пород;
- установлены ряды подвижности радионуклидов в глубинных хранилищах жидких РАО: кислых – $Sr > Am > Cs = Pu$ и щелочных – $Sr > Pu > Cs$;
- в процессе взаимодействия РАО с породами происходит перераспределение форм нахождения радионуклидов в твердой фазе и увеличивается доля радионуклидов, находящихся в малоподвижных формах.

БАРЬЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫВОДЕ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ И КОНСЕРВАЦИИ РАДИАЦИОННО ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ

Захарова Е.В.¹, Меняйло А.А.¹, Андриющенко Н.Д.¹, Ермолаев В.М.¹, Меняйло К.А.¹,
Зубков А.А.²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва

²ОАО «Сибирский химический комбинат, г.Северск

В настоящее время в России создается отраслевая система, предусматривающая три варианта (или их комбинации) вывода из эксплуатации (ВЭ) радиационно опасных объектов:

- полный демонтаж (ликвидация);
- конверсия – перепрофилирование объекта;
- захоронение на месте.

Выбор стратегии ВЭ для каждой страны зависит от ее технических и экономических возможностей, социальных факторов и национальной политики.

В странах, где имеются объекты ЯТЦ, геологическая среда рассматривается как наиболее безопасное место для захоронения РАО. При этом безопасность человека и окружающей среды должна обеспечиваться за счет создаваемой системы барьеров на пути распространения радионуклидов. Нарушение целостности одного из барьеров или вероятное внешнее событие природного или техногенного происхождения не должны приводить к снижению уровня долговременной безопасности захоронения РАО (принцип многобарьерности).

Инженерные защитные барьеры различные по механизму действия (механические, физико-химические и биогеохимические) широко используются в промышленности, их объединяют общие требования к барьерным материалам: селективность извлечения токсичных компонентов; низкая водопроницаемость; стабильность свойств за период эксплуатации; пластичность; достаточная несущая способность; доступность; экономическая обоснованность.

С учетом особенностей поведения радионуклидов, к барьерным материалам, используемым для снижения или предотвращения процессов миграции радионуклидов, предъявляются дополнительные требования: неселективность при сорбции различных по химическим свойствам радионуклидов; высокая задерживающая способность по отношению к радионуклидам, в первую очередь, актинидам; отсутствие компонентов, способных повышать подвижность радионуклидов при эксплуатации барьера; низкая водопроницаемость; стабильность свойств барьера в течение периода эксплуатации; экологическая безопасность.

Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют о возможности применения различных материалов для сооружения барьеров безопасности. Однако при захоронении радиационно опасных объектов должны использоваться материалы, сохраняющие свои защитные свойства в течение длительного периода времени. Именно природные материалы в большей степени удовлетворяют перечисленным требованиям. Опыт показывает, что перспективно также использовать барьерные материалы на основе кремния и алюминия – основных элементов породообразующих минералов.

Таблица 1. Противомиграционные свойства инженерных барьеров из различных материалов

Материал	Радионуклиды
Бентонит	Продукты деления и актиниды
Глины	Продукты деления и актиниды
Песчано-глинистые породы	Продукты деления и актиниды
Трепел (полиминеральная смесь)	⁹⁰ Sr, ¹³⁷ Cs
Обедненный UO ₂	²³⁷ Np(IV, V); ⁹⁹ Tc(IV) со временем увеличиваются противифльтрационные свойства
Нефелин	⁹⁰ Sr, ¹³⁷ Cs, ²³⁹ Pu(IV)

Si-Al золь-гель	^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{241}Am , $^{237}\text{Np(V)}$, $^{239}\text{Pu(IV)}$, U
Модифицированные кремнийсодержащие материалы	^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{241}Am , $^{239}\text{Pu(IV)}$
Цеолит (природный, модифиц.)	^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{239}\text{Pu(IV)}$
Апатит	^{90}Sr , ^{137}Cs
Шлам глиноземных заводов	^{90}Sr , ^{137}Cs
Биоматериал (водоросли, грибы, сульфатредуцирующие и денитрифицирующие микроорганизмы)	Продукты деления и актиниды
Губчатое железо (Fe^0)	Изотопы U(IV, VI), $^{99}\text{Tc(VII)}$
Геосинтетические модифицированные материалы	Продукты деления и актиниды

За рубежом в качестве материала для сооружения барьеров безопасности при захоронении РАО рассматривается возможность использования бентонита, получающегося после обработки бентонитовой глины щелочью. В бентоните содержится практически один минерал – монтмориллонит, ответственный за сорбционные и водно-физические свойства данного материала. В отличие от бентонита природные глины являются полиминеральными смесями, в их составе присутствуют первичные минералы (кварц, полевые шпаты, слюды), вторичные – различные глинистые минералы, карбонаты, компоненты органического происхождения. В процессе формирования глин происходят процессы выветривания, переотложения компонентов глинистых пород, что приводит к появлению дефектов в кристаллических решетках минералов. Наличие дефектов в кристаллических решетках глин приводит к локализации избыточного отрицательного заряда, что, с одной стороны, увеличивает их поверхностную активность, а, следовательно, сорбционную способность, а с другой – препятствует агрегации частиц, что снижает водопроницаемость таких пород.

В табл. 2 дана сравнительная характеристика свойств природной глины (основной минерал – каолинит) и бентонита.

Таблица 2. Характеристика материалов, предлагаемых для сооружения защитных барьеров

Каолиновая глина	Характеристика	Бентонит
Глина природная	Тип	Глина техногенно обработанная
^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{241}Am - 10^3 ; ^{237}Np , ^{233}U - 10^2	Коэффициент распределения, $\text{cm}^3/\text{г}$	^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{237}Np , ^{239}Pu , ^{241}Am - 10^2 - 10^3 ; ^{233}U – 8-10
Преобладают ^{90}Sr – мобильный; ^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{233}U , ^{237}Np – прочнофиксированные	Формы нахождения радионуклидов на твердой фазе	Преобладают ^{90}Sr , ^{233}U , ^{237}Np – мобильные; ^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{241}Am – прочнофиксированные
10^{-4} - 10^{-3}	Коэффициент фильтрации, м/сут	10^{-5} - 10^{-4}
3-5	Набухаемость, %	40-200 и более
Месторождения вблизи объектов ВЭ	Доступность	В России два месторождения
Неограниченные	Запасы	Ограниченные

По сравнению с природной глиной бентонит обладает более высокой сорбционной способностью по отношению радионуклидам, за исключением урана. Водопроницаемость бентонита ниже, чем природных глин. Однако при длительном контакте с железосодержащими водами фильтрационные свойства бентонита повышаются.

При взаимодействии с подземной водой барьерного материала будет происходить процесс техногенного минералообразования. В результате, исходя из данных термодинамического моделирования, из монтмориллонита будет синтезироваться гидрослюда (иллит) – сорбционно низкоактивный минерал.

В случае полиминеральных смесей (природные глины) в процессе техногенного минералообразования будет увеличиваться доля вторичных глинистых минералов, при этом, в отличие от аналогичных процессов для бентонита, образуются минералы с различной сорбционной активностью.

Использование бентонита ограничивает его производство в России всего на двух заводах и высокая стоимость. В отличие от бентонита запасы природной глины неограниченны, преимущество имеют глины из месторождений, находящихся вблизи сооружаемых объектов захоронения.

Следует отметить и тот факт, что при взаимодействии радионуклидов с дефектными кристаллитами происходит их диффузия вглубь минеральных зерен, что способствует увеличению доли прочнофиксированных радионуклидов, как продуктов деления, так и актинидов. Развитие подобных процессов наблюдается в глубинных хранилищах жидких РАО. Все эти факторы повышают надежность эксплуатации барьеров из природных материалов.

Создание объекта окончательной локализации предполагает сооружение барьеров безопасности в пределах (внутренние) и за пределами (внешние) объекта. Разрабатываются различные технологии сооружения внутренних барьеров путем заполнения свободного объема материалом с различной степенью уплотнения. Внешние барьеры создаются в геологической среде инъекционным методом.

В последнее время исследуется возможность использования для сооружения внешних барьеров материалов на основе Si и Al, обладающих высокой адгезией по отношению к породообразующим минералам (кварцу, полевым шпатам, слюдам, глинам).

Для сооружения внешних барьеров вокруг объекта захоронения, размещаемых, как правило, в средне- и тонкозернистых песках, предложено использовать гелеобразующие растворы по вязкости близкие к воде, что обеспечивает подачу барьерного материала инъекционным методом без нарушения сплошности геологической среды. На практике широко применяют гелеобразующие растворы на основе жидкого стекла. Оценка возможных вариантов применения таких растворов показала, что композиции, содержащие жидкое стекло, гидролизованное соединение алюминия и щавелевую кислоту в определенных соотношениях компонентов, может быть использована в качестве материала для сооружения барьера в средне- и тонкозернистых песках. Введение модифицирующих добавок повышает сорбционные свойства барьера по отношению к радионуклидам (рис. 1).

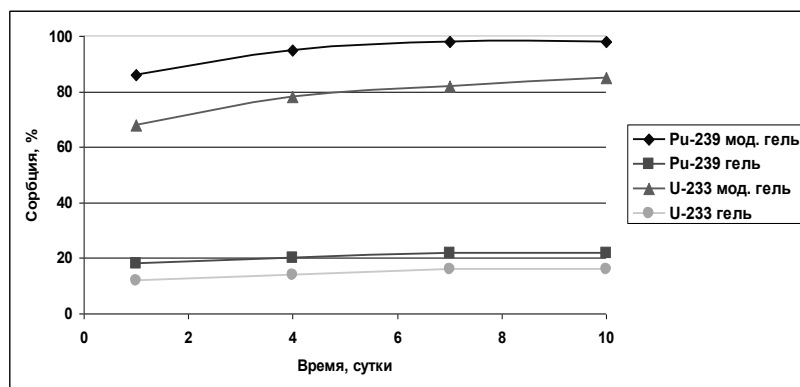


Рис. 1. Сорбция ^{239}Pu и ^{233}U на алюмосиликатных гелях, модифицированных и не модифицированных

Сорбционная емкость на образцах барьерного материала достигает для ^{241}Am – 25,8; ^{238}Pu – 15,9; ^{233}U – 4,2 кБк/г материала барьера. По результатам оп-

тической и электронной микроскопии оценено изменение структуры порового пространства песков, содержащих алюмосиликатный гель. После сооружения барьера размер пор снизился до 5 мкм при эффективной пористости <1%, в отсутствие барьера размер пор достигает до 50 мкм при эффективной пористости 15%. При фильтрации через такой барьер модельной пластовой воды коэффициент фильтрации составляет $2,9 \cdot 10^{-4}$ м/сут, в отсутствие барьера коэффициент фильтрации изменяется в диапазоне 0,8-2 м/сут. По результатам лабораторных исследований разработаны состав барьерного материала и технология его создания.

Барьера с использованием гелеобразующих растворов на основе Si и Al был построен в зоне размещения приповерхностного хранилища РАО на ОАО «СХК». Показано, что барьер обладает высокими противомиграционными и противотфильтрационными свойствами.

Результаты исследований по составам барьерных материалов, технологии их сооружения планируется использовать при ВЭ промышленных уран-графитовых реакторов (ПУГР). В России принята «Концепция ВЭ ПУГР по варианту безопасного захоронения на месте», утвержденная Росатомом в 2009 году. Концепция основана на том, что:

- радиационное воздействие, связанное с выводом из эксплуатации ПУГР, должно поддерживаться на возможно низком и достижимом уровне с учетом экономических и социальных факторов (принцип оптимизации);
- прогнозируемые уровни облучения будущих поколений не должны превышать допустимые уровни облучения населения, установленные действующими нормативными документами (принцип защиты будущих поколений);
- безопасность вывода из эксплуатации ПУГР должна обеспечиваться применением системы защитных барьеров на пути распространения ионизирующего излучения и радиоактивных веществ в окружающую среду (принцип многобарьерности).

Сложность обращения с облученным графитом ПУГР связана с присутствием в нем широкого спектра радионуклидов: продукты деления, актиниды (изотопы плутония, урана, америция, ^{237}Np , ^{244}Cm) и продукты активации ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl . На долю ^{14}C приходится свыше 95% активности облученного графита.

Необходимо отметить, что при выборе барьерных материалов учитывали свойства широкого спектра радионуклидов, находящихся в облученном графите, так как возможность сооружения объекта окончательной изоляции на месте размещения ПУГР без извлечения облученного графита определяется эффективностью действия создаваемой многобарьерной защитной системы (рис. 2).

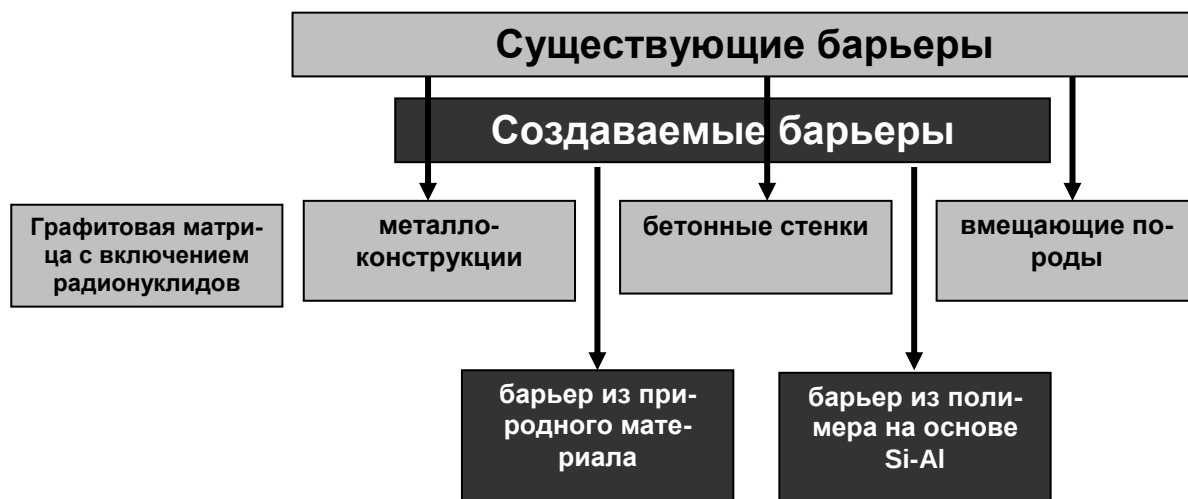


Рис. 2. Схема многобарьерной защитной системы при ВЭ ПУГР

Создаваемая многобарьерная защитная система включает существующие, создаваемые инженерные барьеры и природный барьер – породы, вмещающие шахту ПУГР. Для оценки эффективности такой системы выполнялись расчеты радиационного воздействия на население и окружающую среду захороненного на месте ПУГР при нормальном и альтернативном сценариях развития событий. Расчеты выполнялись для ПУГР ЭИ-2 (ОАО «СХК») и АД (ФГУП «ГХК»).

Выполненные расчеты миграции радионуклидов (расчетный период 10 тысяч лет) при сооружении многобарьерной защитной системы в шахте промышленного уран-графитового реактора при выводе из эксплуатации по варианту захоронения на месте, показали не превышение уровня вмешательства для радионуклидов в месте разгрузки водного потока, в том числе для наиболее мобильных радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl .

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ РАСТВОР - ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ ЖИДКИХ РАО НИЗКОГО УРОВНЯ АКТИВНОСТИ ОАО «СХК» В ПЕСЧАНЫЕ ПЛАСТЫ-КОЛЛЕКТОРЫ

**Зубков А.А.¹, Захарова В.Е.², Макарова О.В.¹, Заведий Т.Ю.¹, Данилов В.В.¹,
Родыгина Н.И.², Прошин И.М.²**

¹ОАО «Сибирский химический комбинат, г.Северск

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, г. Москва

Отходы низкого уровня активности (НАО) по объему составляют преобладающую часть из захороненных на полигоне. За период эксплуатации в каждую нагнетательную скважину в среднем закачивалось по $1,1 \cdot 10^6$ куб.м. отходов. НАО представляют собой термодинамически неравновесные слабощелочные растворы (рН 8-10,5) с суммарным солеосодержанием до 30 г/л; катионный состав определяется натрием, аммонием и щелочноземельными металлами, анионный - нитратом, сульфатом, хлоридом и бикарбонатом; кроме продуктов деления в растворе присутствуют остаточные количества урана и трансурановых радионуклидов. Основная часть урана и трансурановых радионуклидов находятся в тонких взвешях и псевдоколлоидах.

Пласт-коллектор представляет собой неравномерно пористую среду, каркас которой сложен кварцем и алюмосиликатами (полевые шпаты, слюды, обломки пород и т.д.), в межзерновом и поровом пространстве присутствуют глинистые минералы (преимущественно каолинит и гидрослюда, меньше железистые карбонаты и смектиты). Поровое пространство заполнено гидрокарбонатной природной водой со смешанным Ca-Na-Mg-K составом катионов (рН 6.5-7.8; Eh -100 – +50мВ). В поровых водах и породах присутствует обычное для имеющихся геолого-гидрогеологических условий микробиологическое сообщество.

При поступлении НАО в пласт-коллектор формируется техногенно-природная система, внутри которой преобразуются все входящие в нее элементы: НАО-природные воды-породы. Глубина преобразований определяется изменениями исходного состава удаляемых растворов, длительностью взаимодействий, проницаемостью пористой среды, удаленностью от источника растворов. Основные преобразования пород пласта-коллектора происходят в ближних (до 50-70м) зонах нагнетательных скважин, преобразования жидкой фазы системы продолжаются на значительно большем удалении.

В ближних зонах нагнетательных скважин высокосолевые растворы вытесняют природные поровые воды из проточных пор и смешиваются за счет диффузии с водами тупиковых и замкнутых пор. По вертикали пласта-коллектора этот процесс происходит неравномерно и определяется неоднородностью проницаемости пород и неравномерностью освоения фильтровых зон.

Наиболее проявляющиеся преобразования твердой части пород: (сидерит, пирит)→(гетит, гидрогетит); (хлорит, биотит, реже альбит)→(смектиты, гидрослюда); (каолинит)→(смектиты, гидрослюда). Из лабильных смектитов происходит активное выщелачивание обменных межслоевых катионов. В жидкой фазе системы эти процессы приводят к увеличению концентраций SO_4 , Ca, Mg, Na, в меньшей степени K, Al и микрокомпонентов: Li, Mn, Rb, Sr, Ni, Pb, Zn. Снижается по сравнению с природными водами концентрация B, Ge, Ba, Si, переходящих из растворов в породы или выносимых из зон проработки.

Выносимые под действием депрессионного купола из ближней зоны растворы имеют усредненный состав и сниженное за счет разбавления содержание солей (первые г/л). Поведение нормируемых ГОСТ «Вода питьевая» основных макрохимических компонентов, привносимых с захороненными растворами: нитратов, сульфатов, аммония существенно различается. Дисбаланс между закаченными через нагнетательные скважины и обнаруживаемыми при выполнении мониторинговых работ в пласте компонентами составляет: для NO_3 (-) 25%, NH_4 (-85%), SO_4 (+75%). Причиной увеличения содержания в подземном хранилище SO_4 является биогеохимическое окисление пирита. Уменьшение содержания NH_4 связано с его

окислением до нитратов в аэробных условиях ближних зон нагнетательных скважин и восстановлением до азота в анаэробных условиях на существенном удалении от скважин. Протекание анаэробного восстановления NH_4 подтверждается повышенной газонасыщенностью пластовой жидкости с увеличением в составе растворенных газов N_2 на участках техногенно-измененных вод с низким содержанием нитратов. Микробиологическая денитрификация протекает активно на участках снижения концентрации NO_3 менее 10г/л. Наличие этого процесса в пласте-коллекторе подтверждается экспериментально. Протекание анаэробного восстановления NH_4 и процессов денитрификации подтверждается повышенной газонасыщенностью пластовой жидкости с увеличением в составе растворенных газов N_2 на участках техногенно-измененных вод, как с низким, так и высоким содержанием нитратов.

Изменение удельной активности радионуклидов в жидкой фазе пласта-коллектора происходит по существенно различным закономерностям.

Снижение объемной активности трития (Ao^3H) достаточно полно объясняется процессами разбавления, радиоактивного распада, депонирования в глинистых пропластках пласта-коллектора и ограничивающих водоупорных слоях. Тритий единственный из радионуклидов, который регулярно встречается в жидкой фазе пласта-коллектора на расстоянии более 100м от нагнетательных скважин в концентрациях превышающих $\text{УВ}^{\text{вода}}$. В связи с последовательными остановками реакторов, происходит снижение Ao^3H в отходах, поступающих в последнее десятилетие на захоронение. Ao^3H поровых вод глинистых пропластков еще соответствует ранее находившимся в песках отходам с высокими концентрациями трития и нередко превышает Ao^3H в поровых водах песков, где уже произошел обмен на менее тритиевые воды. Тритий трассирует внешний фронт распространения компонентов РАО. Здесь он коррелирует с величиной окисляемости подземных вод и содержанием в них сульфатов. В загрязненных водах, на расстоянии 100-400м от нагнетательных скважин Ao^3H коррелирует с содержанием нитратов, однако в ближней зоне скважин эта связь становится незначимой.

Поведение ^{137}Cs и ^{90}Sr , их распределения между твердой и жидкой частями системы, формы нахождения в твердой фазе удовлетворительно описывается из представлений об их миграции и сорбции в ионных формах. Изотоп ^{137}Cs обнаруживается в поровой жидкости пласта-коллектора в величинах, превышающих $\text{УВ}^{\text{вода}}$ на расстоянии порядка 25 м от нагнетательных скважин, далее он обнаруживается в единичных случаях в более низких концентрациях. При микрофильтрации более 90% ^{137}Cs проходит через фильтр менее 5 нм. В твердой фазе малоподвижные формы ^{137}Cs (поглощенные за счет взаимодействия с поверхностными дефектами и диффундировавшие вглубь минеральных зерен) обычно составляют около 80%. ^{90}Sr в поровой жидкости пласта-коллектора превышает величину $\text{УВ}^{\text{вода}}$ на расстоянии до 100м от нагнетательных скважин, далее он периодически встречается в концентрациях на 1-2 порядка ниже величин $\text{УВ}^{\text{вода}}$. При микрофильтрации через фильтр 5нм проходит около 80% ^{90}Sr . В твердой фазе обменные формы ^{90}Sr составляют порядка 50%, а малоподвижные формы - не более 25%.

Характер распределения трансурановых элементов в жидкой и твердой фазах пласта-коллектора невозможно объяснить без представлений об их миграции в коллоидной и псевдоколлоидной формах. По результатам микрофильтрации захораниваемых отходов и проб пластовой жидкости из участков загрязнения пласта-коллектора через фильтр 5 нм проходит от 10 до 30% исходного плутония. Исследования ближней зоны нагнетательной скважины Н-1, расположенной в центральной части полигона, показали, что динамика снижения концентрации Pu в жидкой фазе по мере удаления от нагнетательной скважины аналогична динамике ^{90}Sr . На расстоянии более 100м от нагнетательных скважин плутоний в концентрациях превышающих величину $\text{УВ}^{\text{вода}}$ не обнаруживается. Его концентрация в жидкой фазе снижается медленно: пробы пластовой жидкости с удельной активностью плутония 0.1-0.3 Бк/л могут встречаться на удалении от нагнетательных скважин на расстояние до 300-400м. Корреляции объемной активности плутония с содержанием основных макрокомпонентов захораниваемых отходов в зонах загрязнения подземных вод не прослеживается. В твердой фазе обменные и легкорастворимые формы плутония составляют менее 10%; связанные с гид-

роксидами железа или органической фазой пород-5-60%, что определяется наличием соответствующих фаз в породе; трудно растворимые формы-40-80%. Радиографические исследования демонстрируют существенную приуроченность плутония в твердой фазе пласта-коллектора к гётит-сидерит-глинистым агрегатам, тонким обломкам углистого материала. Наряду с этим, локально высокие концентрации плутония могут быть приурочены к дефектам самых разнообразных минералов, включая зерна кварца.

Численное моделирование последствий захоронения больших объемов отходов низкого уровня активности в песчаные пласты-коллекторы показывает, что за период 10 000 лет радионуклиды или нормируемые химические компоненты отходов могут попасть в поверхностные водоемы или водозаборные скважины, расположенные за пределами горного отвода недр, в концентрациях на 3-4 порядка ниже ныне установленных норм. Единственной гипотетической возможностью извлечения вод с повышенной объемной активностью долгоживущих радионуклидов остается вариант бурения скважины на глубину пласта-коллектора и ее эксплуатация в качестве добывающей питьевую воду. Такие варианты минимизированы административно путем введения бессрочного горного отвода недр.

Таким образом, захоронение жидких РАО низкого уровня активности в глубоко залегающие песчано-глинистые пласты в настоящее время является экологически безопасным методом обращения с жидкими РАО.

ИНТЕГРИРОВАННЫЙ ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИНФОРМАЦИОННОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ УПРАВЛЕНИЯ РАБОТОЙ ПОЛИГОНА ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖРО

**Истомин А.Д.¹, Кеслер А.Г.¹, Носков М.Д.¹, Чеглоков А.А.¹, Данилов В.В.²,
Зубков А.А.²**

*1 – СТИ НИЯУ МИФИ, Томская область, г. Северск, пр.Коммунистический, 65, E-mail:
istomin@ssti.ru,*

2 – ОАО «СХК», Томская область, г. Северск, ул.Курчатова, 1

Обеспечение ядерной и радиационной безопасности обращения с радиоактивными отходами является одним из условий устойчивого развития атомного энергопромышленного комплекса. Одним из способов изоляции жидких радиоактивных отходов (ЖРО) от среды обитания человека является их захоронение в глубоко залегающие геологические формации на специально оборудованных полигонах. Для обеспечения высокой эффективности управления эксплуатацией и консервацией полигонов глубинного захоронения ЖРО необходимо обрабатывать значительные количества разнородных пространственно-временных данных (геологическая информация, данные о режимах работы технологических объектов, результаты химических анализов, данные наблюдений за состоянием подземных вод и геологической среды и др.) и прогнозировать изменение состояния пласта коллектора ЖРО на различные временные периоды. Разнородность представления и значительные объемы данных о состоянии полигона и истории эксплуатации являются причиной низкой оперативности работы с ними, сложности анализа и затруднения принятия оптимальных управленческих решений. Для прогнозирования миграции радионуклидов в подземных водах и изменения состояния пласта коллектора ЖРО необходимо использовать адекватные математические модели физико-химических гидродинамических процессов, происходящих в системе ЖРО – пластовые воды – вмещающая порода. Таким образом, для информационной поддержки принятия управленческих решений целесообразно использовать современные информационные технологии.

В настоящее время различные информационные системы применяются на предприятиях, осуществляющих глубинное захоронение ЖРО, их внедрение происходило методом «островковой информатизации» для решения разных задач. В результате, имеет место несогласованность различного рода программного обеспечения (разные методики работы, алгоритмы обработки информации, форматы представления данных и др.). Это приводит к сложности в обеспечении целостности и непротиворечивости данных, однозначного сопоставления результатов, проблемам с обменом информацией и затрудняет использование данных для выполнения моделирования состояния пласта-коллектора, а также решения различных технологических и экологических задач. В связи с этим, является актуальным создание и внедрение интегрированного программного комплекса, предназначенного для информационной поддержки управления работой полигона захоронения ЖРО на всех стадиях жизненного цикла, включая геологоразведочные работы, проектирование, захоронение ЖРО, вывод из эксплуатации и консервацию.

Интегрированные программные комплексы широко используются при разработке месторождений нефти и газа, а также добыче полезных ископаемых традиционными подземным и открытым горными способами. Применение существующих комплексов для управления глубинным захоронением ЖРО затруднено в силу специфики данного геотехнологического процесса. Направляемые на глубинное захоронение ЖРО могут значительно различаться по своему составу и активности. В процессе захоронения в пласте-коллекторе образуется открытая сильно неравновесная система, в которой происходит большое количество различных нелинейно связанных друг с другом процессов. Труднодоступность пласта-коллектора ЖРО для непосредственного наблюдения вследствие большой глубины, значи-

тельной активности и температуры, а также сложность образующейся природно-техногенной системы приводят к необходимости использования методов математического моделирования для контроля изменения состояния пласта-коллектора и прогноза распространения радионуклидов в подземных водоносных горизонтах с учетом основных природных и технологических факторов. Таким образом, для информационного обеспечения управления полигонами захоронения ЖРО необходимо использовать специализированный интегрированный программный комплекс.

В настоящем докладе представлены принципы функционирования, состав и структура программного комплекса обеспечивающего сквозное информационное обеспечение управления работой полигона глубинного захоронения ЖРО на разных этапах жизненного цикла. Комплекс состоит из четырех взаимосвязанных на уровне данных систем: горно-геологической информационной, технологической информационной, геотехнологической моделирующей и геоинформационной экспертно-аналитической (рисунок). Кроме того, в состав комплекса входит хранилище данных, обеспечивающее согласованное хранение и представление всего объема информации любой системе комплекса.

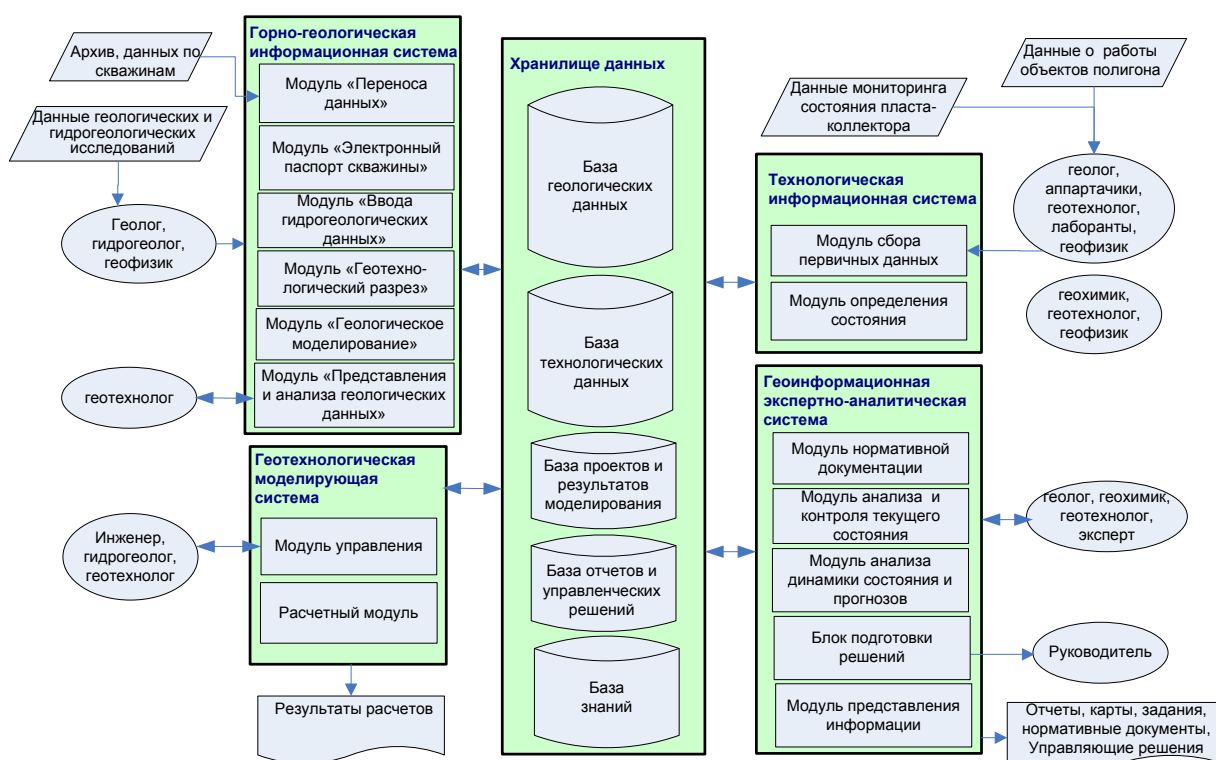


Рисунок – Структура геотехнологического информационно-моделирующего экспертного комплекса

Применение представленного программного комплекса позволит автоматизировать основные информационные потоки, без функционирования которых невозможно эффективное управление геотехнологическим процессом. Первый поток связан со сбором исходных фактических данных о работе полигона. Второй поток обеспечивает получение согласованной, полной и максимально достоверной информации о работе полигона глубинного захоронения ЖРО. Третий поток связан с всесторонним анализом данных, полученных в результате функционирования первого и второго потоков, и подготовкой информации для принятия управленческих решений. Это обеспечит сохранность и непротиворечивость данных, их доступность, что в целом приведет к росту эффективности управленческих решений, снижению трудозатрат.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДОЙ

Калмыков С.Н.¹, Власова И.Э.¹, Романчук А.Ю.¹, Батук О.Н.¹, Захарова Е.В.²

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

²Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина

Для создания геологических хранилищ радиоактивных отходов, прогноза распространения радионуклидов на существующих полигонах, разработке возможных реабилитационных мер и вывода из эксплуатации ядерных объектов необходимы данные не только об общих содержаниях радионуклидов, а прежде всего об их физико-химических формах. Современные методы определения физико-химических форм и диагностики материалов, основанные на рентгеновском и синхротронном излучениях, электронно-микроскопические методы позволяют получать неискаженную информацию о химической форме тех или иных радионуклидов, их локальном распределении и связи с различными минералами.

В докладе приводятся примеры определения физико-химических форм радионуклидов при их взаимодействии с различными минералами и горными породами, как в модельных лабораторных экспериментах, так и в пробах, отобранных в окружающей среде. Проведено всестороннее исследование механизмов взаимодействия различных элементов, как продуктов деления, так и актинидов в различных степенях окисления с такими минералами, как гематит, различные оксиды титана, кварц и аморфный диоксид кремния, монтмориллонит, оксиды марганца и пр. Методами XANES и жидкостной экстракции определены степени окисления редокс-чувствительных элементов в коллоидных минеральных суспензиях. Установлено, что даже в окислительных условиях ($E_h > 500$ мВ) Pu(V/VI) восстанавливается до Pu(IV) в коллоидных суспензиях. Для ряда минералов, например гематита, происходит образование наночастиц состава $PuO_{2+x} \cdot nH_2O$ на их поверхности, что установлено методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и независимо методом EXAFS (по наличию взаимодействия Pu-Pu) (Рис. 1).

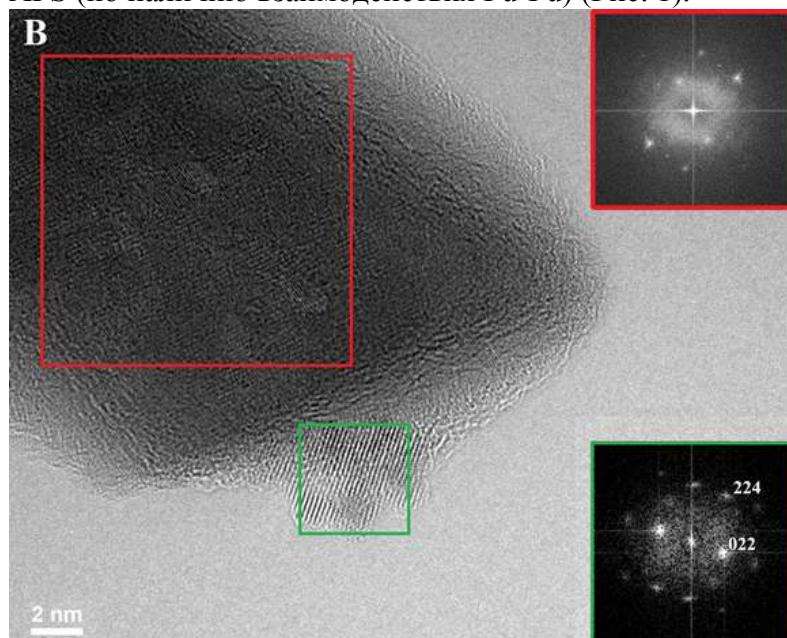


Рис. 1. Изображение, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, частицы гематита и наночастиц состава $PuO_{2+x} \cdot nH_2O$. Фазовый и элементный составы доказаны методами рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии и электронной дифракции (см. вставки в рисунок – сверху дифракция от гематита, снизу от $PuO_{2+x} \cdot nH_2O$).

Напротив, для диоксида титана происходит хемосорбция с образованием соединений состава $=Ti-O-Pu(OH)_n$ на поверхности. Различия в поведении радионуклидов в коллоидных минеральных суспензиях независимо подтверждаются термодинамическими расчетами.

Для диагностики различных частиц, содержащих радионуклиды, отобранных на загрязненных территориях (ПО «Маяк», зона ЧАЭС и пр.) использована комбинация методов,

основанных на синхротронном излучении. Для получения карт распределения основных элементов использован метод рентгеновской флуоресценции с субмикронным разрешением на синхротронном излучении (SB- μ -XRF), для определения степени окисления использован метод XANES с субмикронным разрешением, а для установления химической формы (соединения, в состав которого входят радионуклиды) использованы методы РФА и EXAFS с субмикронным разрешением. Важнейшим заключением из проведенных исследований является то, что поведение радионуклидов в составе частиц определяются не только геохимическими особенностями среды, но и предисторией образования этих частиц (температура при которой они образовались, наличие кислорода и пр.). Так, в донных осадках промышленных водоемов ПО «Маяк» обнаружены одновременно частицы состава UO_2 , U_3O_8 и UO_3 (рис. 2).

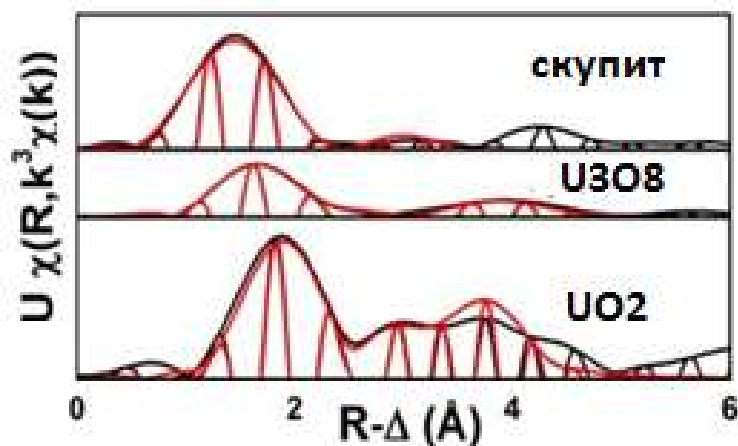


Рис. 2. Данные $\chi(R)$ EXAFS для урансодержащих частиц, обнаруженных в донных осадках водоема В-17 (ПО «Маяк»)

В докладе показано, как физико-химические формы и локальное распределение радионуклидов, определяют поведение этих радионуклидов в геологической среде. Так, присутствие частиц состава $(\text{U/Pu})\text{O}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ определяет ассоциацию плутония и урана с фракцией малорастворимых оксидов, обладающей низкой миграционной способностью.

ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИЗОЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД И ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ

Капырин И.В.¹, Василевский Ю.В.², Уткин С.С.¹, Линге И.И.¹

¹*Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, 115191, г. Москва,
ул. Большая Тульская, 52, ivan.kapyrin@gmail.com*

²*Институт вычислительной математики РАН, 119333, г. Москва, ул. Губкина, 8, ri.vassilevski@gmail.com*

Основой обоснования безопасности захоронения РАО являются фундаментальные представления о свойствах геологических сред и инженерных барьеров, а также о происходящих в них процессах, существенных с точки зрения распространения загрязнений. Характерные времена протекания этих процессов зачастую имеют геологический масштаб (тысячи и миллионы лет), поэтому на первый план выходит возможность их моделирования с достаточной достоверностью. Параметры сред, используемые в оценке безопасности, требуют помимо экспериментального, также и расчетного обоснования в силу ограниченности возможностей эксперимента. Тем самым, развитие вычислительных средств, позволяющих выполнять долгосрочные прогнозы поведения радионуклидов при захоронении во вмещающей породе, является на сегодняшний день одной из приоритетных областей в рамках общей задачи обоснования безопасности.

Перенос радионуклидов идет преимущественно в водной фазе, и соответствующие расчетные комплексы нацелены на моделирование процессов геофильтрации и геомиграции. Они позволяют строить долгосрочные прогнозы миграции загрязнителей в подземных водах от существующих и проектируемых ПЗРО и иных ЯРОО, а также изучать изоляционные свойства вмещающих пород и инженерных барьеров путем моделирования экспериментов и систем, для которых постановка натурных экспериментов затруднительна. Их развитие направлено на учет максимально возможного числа значимых физических и химических процессов, повышение точности расчетов и скорости вычислений. Последнее особенно важно с учетом больших временных и пространственных масштабов задач.

В 2010-2011 годах ИБРАЭ РАН была завершена выработка требований к расчетному комплексу, а в 2012 году начата практическая разработка комплекса GeRa, основным назначением которого является расчет трехмерных задач геофильтрации и геомиграции примесей. В первую очередь он ориентирован на расчет распространения радионуклидов, в том числе, содержащихся в захораниваемых РАО. По сравнению с широко распространенными на сегодняшний день расчетными средствами (TOUGH2, MODFLOW, MT3DMS, FEFLOW) новый расчетный комплекс будет обладать следующими преимуществами:

- Нацеленность на задачи, стоящие перед российской атомной отраслью (в частности, учет специфики решений для замкнутого ядерного топливного цикла).
- Широкий спектр моделируемых процессов: учет тепловой и плотностной конвекции, многофазная фильтрация, химические взаимодействия в системе вода-порода.
- Высокоточные и эффективные методы дискретизации (низкодиссипативные методы, схемы 2-го порядка точности, адаптивные многогранные расчетные сетки);
- Развитые средства оценки неопределенностей и достоверности результатов прогноз-ного моделирования.
- Изначальная ориентация на массивную параллельность (для решения больших задач) и кроссплатформенность.

Анализ современных тенденций развития расчетных средств моделирования геофильтрации и геомиграции показывает соответствие создаваемого комплекса передовым

мировым тенденциям. Характерными примерами близких по содержанию работ являются комплекс MODFLOW-USG, создаваемый одной из лидирующих компаний в области моделирования подземной гидродинамики – Shlumberger, а также крупная междисциплинарная программа исследований ASCEM департамента энергетики США.

Исходя из планируемой сферы применения, спектра физических и химических процессов, которые должны учитываться при моделировании, базовый набор моделей, реализация которых предусмотрена в GeRa, выглядит следующим образом:

1. Фильтрация:
 - Модель насыщенной фильтрации;
 - Модель напорно-безнапорной фильтрации;
 - Модель насыщенно-ненасыщенной фильтрации (возможно использование различных известных зависимостей влагосодержания и коэффициента влагопереноса от высоты всасывания: Ван Генухтена, Брукса-Кори и др.);
 - Модель двухфазной фильтрации вода-воздух;
 - Модель переноса в однородной пористой среде;
 - Модель переноса в среде с двойной пористостью.
2. Адвективно-диффузионно-дисперсионный массоперенос.
3. Химические взаимодействия в системе вода-порода:
 - Модель равновесной сорбции, использующая изотермы Генри, Френдлиха или Ленгмюра;
 - Модель равновесной сорбции с детальным расчетом химических взаимодействий в системе вода-порода;
 - Модель геохимических взаимодействий, учитывающая кинетику химических реакций.
4. Радиоактивный распад.
5. Плотностная конвекция.
6. Теплоперенос, тепловыделение при радиоактивном распаде.
7. Тепловая конвекция.
8. Изменение вязкости раствора в зависимости от температуры и концентрации примесей.

Комплекс GeRa ориентирован на обеспечение полной последовательности действий пользователя при создании и использовании моделей геофильтрации и геомиграции, начиная от создания геологической модели и ввода исходных данных, затем – построения расчетной сетки, выбора моделируемых процессов, параметров численных моделей и непосредственного моделирования, и заканчивая визуализацией и анализом результатов, их достоверности и роли неопределенностей в исходных данных. При его создании используется сбалансированный подход. Он заключается в максимально возможном использовании готовых протестированных программных средств (PHREEQC – для химических расчетов, PETSc – для параллельного решения линейных систем, Zoltan и ParMetis – для разбиения сеток по процессорам и др.). При этом усилия разработчиков направляются на области, в которых возможно существенное улучшение относительно существующих программ: мультифизичные модели, высокоточные численные методы, приложения на российских объектах. Комплекс в перспективе может быть использован для прогноза геомиграции загрязнений, моделирования различных фильтрационных и миграционных экспериментов с целью оценки свойств сред в рамках обоснования безопасности захоронений РАО.

РАДИОГЕННОЙ РАЗОГРЕВ ПЛАСТА ПРИ ЗАКАЧКЕ ВЫСОКОАКТИВНЫХ РАО В ВОДОНОСНЫЙ ГОРИЗОНТ (МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕСТОВОЙ ЗАДАЧИ)

Кириухин А.В.¹, Куваев А.А.²

¹- Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Пийпа-9, П-Камчатский 683006 AV-
Kiryukhin2@mail.ru

²- ФГУГП «Гидроспецгеология», ул. Маршала Рыбалко, 4, Москва, 123060 and-
rey_kuvaev@inbox.ru

Закачка жидких высокоактивных радиоактивных отходов в гидрогеологические резервуары сопровождается радиогенным разогревом с повышением температуры до 150-160°C в значительном объеме горных пород. Для анализа соответствующих термогидродинамических процессов используется iTOUGH2-eos7R – моделирование, модифицированное с учетом тепловыделения родительского радионуклида.

Краткое описание TOUGH2 с модулем состояния EOS7R и его модификации применительно к задаче радиогенного разогрева пласта [5]. В модуле состояния EOS7R флюид представлен в виде двухфазной (жидкость, газ) пятикомпонентной (вода, рассол, газ (воздух), радионуклид-1, радионуклид-2) системы. Предполагается, что система не достигает насыщения по выпадению минеральных осадков из рассола. Жидкая фаза рассматривается как смесь рассола и воды. Под рассолом понимается раствор с принимаемой по умолчанию плотностью $\rho_b = 1185.1 \text{ кг/м}^3$ при давлении 1 бар и температуре 25°C. Свойства жидкой фазы описываются в терминах X_b (массовая доля рассола), ρ_m (плотность жидкой фазы), μ_m (вязкость жидкой фазы). Плотность жидкой фазы рассчитывается по балансовому уравнению $\rho_m = (1 - X_b)/\rho_w + X_b/\rho_b$. Вязкость жидкой фазы в зависимости от температуры и давления рассчитывается как вязкость воды, умноженная на коэффициент, представляющий полином 3-го порядка относительно X_b . Растворимость воздуха аппроксимируется законом Генри с константой $K_h = 10^{10} \text{ Па}$ для чистой воды и линейной поправкой на молярную концентрацию NaCl в жидкой фазе.

Радионуклиды: родительский Rn1 и дочерний Rn2 могут находиться как в жидкой, так и в газовой фазах. Процесс радиоактивного распада описывается уравнением

$$\frac{dM^k}{dt} = -\lambda_k M^k \quad (1)$$

-где M^k – масса радионуклида k ($=Rn1, Rn2$) в единичном объеме, а константа радиоактивного распада λ_k связана с периодом полураспада $T_{1/2}$ следующим образом: $T_{1/2} = \ln 2 / \lambda_k$.

Аккумулятивный член в уравнении сохранения массы записывается с учетом адсорбции радионуклидов в минеральной фазе:

$$M^k = \phi \sum_{\beta} S_{\beta} \rho_{\beta} X_{\beta}^k + (1 - \phi) \rho_R \rho_{aq} X_{aq}^k K_d \quad (2)$$

-где K_d – коэффициент распределения радионуклида между жидкой и твердой фазами. В уравнении (2) используются также следующие обозначения: ϕ – пористость, $\beta=1,2$ – индексы жидкой и газообразной фаз; S, ρ, X – насыщения, плотности и массовые доли соответствующих фаз, ρ_R – плотность горных пород, ρ_{aq} – плотность жидкой фазы, X_{aq} – массовая доля жидкой фазы.

Для учета в численной модели радиогенной теплогенерации в уравнение теплового баланса с помощью дополнительной подпрограммы был добавлен тепловой источник:

$$q = 498.6 \left(\phi \sum_{\beta} S_{\beta} \rho_{\beta} X_{\beta}^k + (1 - \phi) \rho_R \rho_{aq} X_{aq}^k K_d \right) \quad (3)$$

-где коэффициент 498.6 Вт/кг Rn1 соответствует приведенным в работе ([3], с. 121) значениям теплогенерации для Sr-90 (1 Ки/л = 7.34 мг/л, 3.66 Вт/м³).

Сравнение численного и аналитического решений. В статье [1] приводится сравнение аналитического [2] и численного решения (TOUGH2-EOS7R, модифицированный с учетом радиогенного выделения тепла) распределения температуры в пласте при радиогенном разогреве закачиваемого флюида для случая осесимметричной закачки в горизонтальный пласт с учетом кондуктивной теплопроводности в вертикальном направлении во вмещающие породы показывает хорошую сходимость, что позволяет использовать указанную выше численную модель для прогнозирования различных сценариев размещения жидких РАО в геологической среде.

Решение тестовой задачи радиогенного разогрева применительно к условиям СХК. Тестовая задача решается с использованием программы TOUGH2-EOS7R, модифицированной с учетом радиогенного выделения тепла для случая осесимметричной закачки жидких РАО. Для моделирования используется пятислойная радиальная вычислительная RZ-сетка (радиус 700 м, мощность 25 м), состоящей из 500 элементов (первый элемент – скважина радиусом 0.1 м, последующие радиусы увеличиваются в геометрической прогрессии).

Фильтрационно-емкостные свойства резервуара заданы следующим образом [4]: мощность – 25 м, пористость 0.2, проницаемость $9.5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$, сжимаемость $0.82 \cdot 10^{-8}$, начальная температура 10°C и давление 33 бар. При моделировании расход закачки компонента-1 (воды) принят 1.9 кг/с, компонента-2 (рассола) – 1.9 кг/с, радиогенного компонента-3 XRn1 - $85 \cdot 10^{-6} \text{ кг/с}$ (что соответствует его массовой концентрации $2.24 \cdot 10^{-5}$), учитывается теплообмен водоносного горизонта с вмещающими горными породами.

Рисунки 1 и 2 показывают распределение температуры, массовой концентрации радионуклида (ppm) и рассола в радиальной плоскости по результатам моделирования при различных коэффициентах распределения радионуклида между жидкой и твердой фазами: $K_d = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ и $K_d = 0$, соответственно, на различные моменты времени после начала закачки. Задержка радионуклида в твердой фазе (рис.1) приводит к локализации тепловыделения на кровле пласта, повышению там температуры до 238.8°C и закипанию спустя 2.96 года после начала закачки, что создает потенциальную опасность гидротермального взрыва. В противоположность этому, отсутствие поглощения радионуклида в твердой фазе (рис. 2) приводит к более равномерному распределению тепловых источников в пласте и максимальная температура в нем достигает спустя 20 лет после начала закачки лишь 207°C.

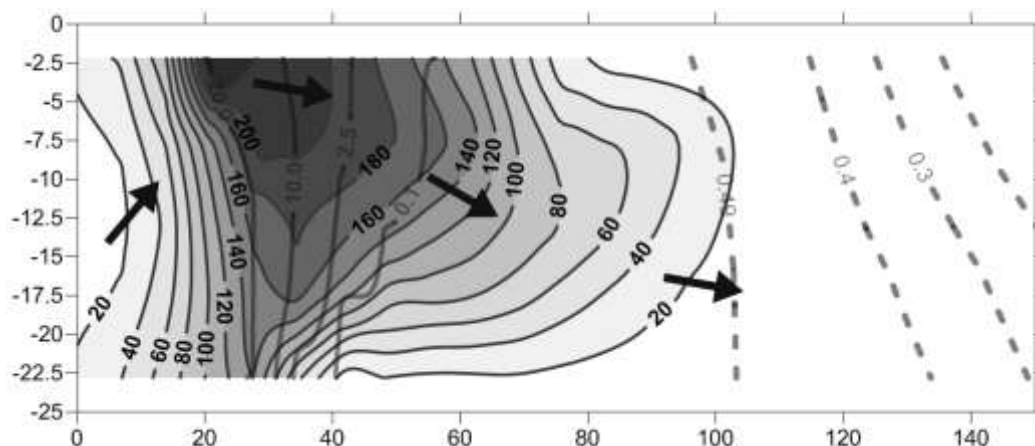


Рис. 1. Распределение температуры, массовой концентрации радионуклида (ppm) и рассола в радиальной плоскости по результатам моделирования при $K_d = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ на момент времени 2.96 года после начала закачки. Изолинии температуры показаны сплошными линиями с использованием заливки, изолинии X_b - штриховой линией, изолинии XRn1 (ppm) - сплошной линией, стрелки – направления геофильтрации.

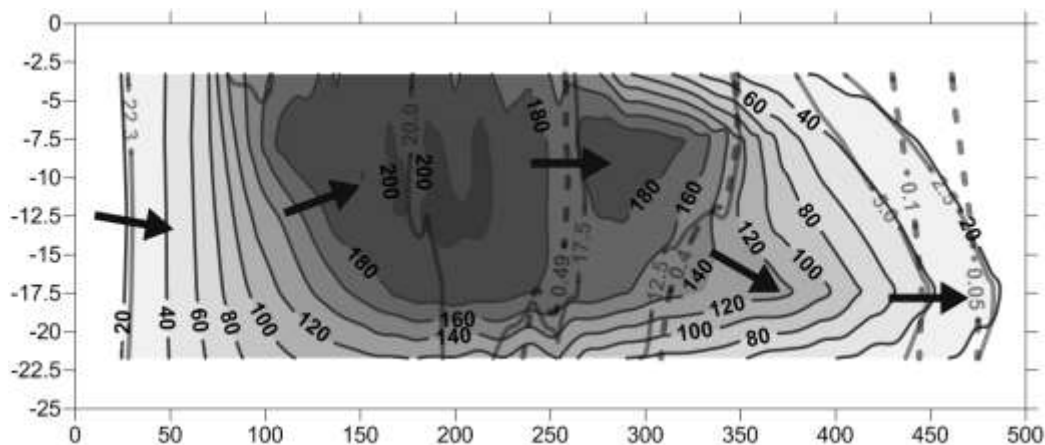


Рис. 2 Результаты моделирования при $K_d = 0$ на момент времени 20 лет после начала закачки. Условные обозначения те же, что и на рис. 1.

Заключение. Для анализа термогидродинамических процессов при закачке высокоактивных РАО в подземные горизонты использовано iTOUGH2-eos7R-моделирование, модифицированное с учетом тепловыделения при распаде радионуклида. Выполнено тестирование модели с использованием аналитического решения [2]. Расчеты двух вариантов закачки РАО с параметрами резервуара, близкими к условиям СХК [3] показывают чувствительность прогноза температурного режима от коэффициента распределения радионуклида между жидкой и твердой фазами.

Литература

1. Кирюхин А.В., Куваев А.А. Моделирование тестовой задачи по закачке высокоактивных РАО в водоносный горизонт с учетом радиогенного разогрева пласта // Материалы международной научной конференции «Гидрогеология сегодня и завтра», МГУ, 2013, с.204-209.
2. Окуньков Г.А., Рыбальченко А.И., Куваев А.А. Тепловой режим геологической среды при захоронении жидких радиоактивных отходов. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2003. №3. С. 237-244.
3. Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П. и др. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. М., Издат, 1994, 256 с.
4. Шестаков В.М. Динамика подземных вод, М., МГУ, 1979, 367 с.
5. Pruess, K., Oldenburg C., and Moridis, G., 1999. TOUGH2 User's Guide, Version 2.0. Rep. LBNL-43134, Lawrence Berkeley Natl. Lab., Berkeley, California.

Авторы выражают благодарность С.П. Позднякову за помощь в постановке задачи, Е.П. Каймин и В.Г. Румынину за обеспечение опубликованными литературными данными, С. А. Финстерле за предоставление консультаций по модификации iTOUGH2. Работа выполнена при поддержке РФФИ по проекту 12-05-00125.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОДЗЕМНОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Косарева И.М., Лазарева Н.М., Выгловская О.Е., Ершов Б.Г.

ИФХЭ РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, к. 4.

Начальная стадия технологии обращения с жидкими радиоактивными отходами (в 60-х годах XX века) заключалась в направлении ЖРО в поверхностные открытые хранилища, в которых происходило усреднение по составу, отстаивание от присутствующих в них взвесей и очистка от короткоживущих радионуклидов за счет радиоактивного распада. Оценка безопасности открытых хранилищ радиоактивных отходов (РАО) [1], проведенная с позиций глубокошелонированной (мультибарьерной) защиты, составляющей основу концепции МАГАТЭ [2], показала, что открытые водоемы-хранилища представляют наибольшую экологическую опасность, поскольку при их эксплуатации фактически не выполняется 1-й уровень защиты, а именно отсутствуют физические барьеры, изолирующие отходы от среды обитания человека.

Альтернативным способом обращения с ЖРО является способ их подземного захоронения, для реализации которого разрабатывались условия совместимости жидких РАО с пластовыми материалами, способы химической обработки отходов, позволяющие осуществлять их нагнетание в пористые пласты-коллекторы, прогноз поведения радионуклидов. За достаточно короткий период времени были разработаны основные принципиальные положения реализации начального этапа опытно-промышленного захоронения отходов среднего уровня активности (под руководством академика В.И. Спицына, к.х.н. В.Д. Балуковой) [3].

Пуск опытно-промышленного полигона захоронения РАО на Сибирском химическом комбинате состоялся в 1963 г. (СХК). В тот период на захоронение направляли щелочные отходы среднего уровня активности (декантаты поверхностных хранилищ), содержащие в составе нитрат и ацетат натрия. В 1967 г. была освоена технология захоронения РАО на ГХК, но в отличие от СХК эта была прямая схема захоронения из емкостей РХЗ в глубинный пласт-хранилище (полигон «Северный»).

В 1972 г. на ГХК проведены опытно-промышленные испытания технологии захоронения САО в кислом варианте (с содержанием азотной кислоты 10-20 г/л, катионов железа и хрома 0,05-0,1 моль/л и ацетата -0,3-0,6 моль/л). Использование способа захоронения кислых САО позволило сократить объемы отходов в поверхностных емкостях, и получить стабильные для захоронения растворы, обладающие буферной емкостью, свойства которой предотвращали резкое изменение кислотности среды. Применительно к данному варианту проведения экспериментальная разработка, позволяющая исключить накопление радионуклидов в прифильтровой зоне пласта (рисунки 1,2) [4,5]. Динамические опыты проводили, имитируя этапы разработанной технологии: предварительная обработка образца в колонке азотнокислым раствором, фильтрация собственно кислых САО, фильтрации азотнокислых растворов (оттесняющие растворы). На рисунке 1 приведены данные по накоплению на породах основных энерговыделяющих продуктов деления ^{90}Sr и ^{144}Ce , а также ^{239}Pu . Анализируя результаты опытов, можно заключить, что при прохождении первых порций отхода, все присутствующие нуклиды полностью переходят в твердую фазу. По мере поступления новых порций сорбционное накопление уменьшается и, при определенных объемах отхода, разных для каждого нуклида, процесс накопления прекращается.

Моделирование предложенного способа захоронения САО с позиции поведения радионуклидов на стадии оттеснения растворами азотной кислоты приведено на рисунке 2. Независимо от концентрации кислоты ($[\text{HNO}_3]=0,1-0,3 \text{ M}$) ^{90}Sr и ^{144}Ce полностью смываются с пород при прохождении оттесняющих азотнокислых растворов.

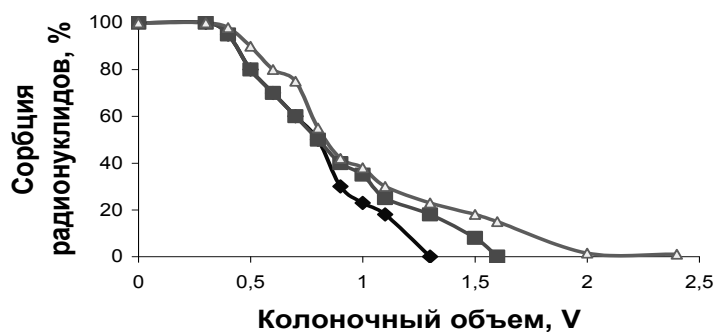


Рис. 1. Накопление радионуклидов на породах при фильтрации реальной пробы кислых САО

Полученные данные убедительно свидетельствуют о том, что те незначительные количества продуктов деления, которые могут локализоваться в ближней зоне пласта-коллектора при движении САО, полностью смываются азотнокислыми растворами, используемыми для оттеснения.

Таким образом, использование азотнокислых растворов и ацетата в технологии захоронения САО не только обеспечивает сохранение гомогенности отходов на определенном участке хранилища, но и позволяет регулировать накопление радионуклидов на породах.

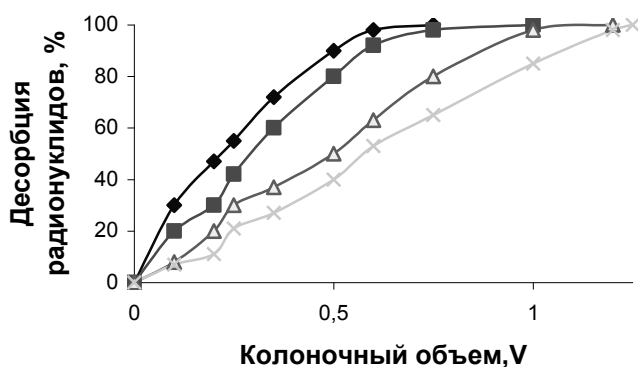


Рис. 2. Поведение радионуклидов при фильтрации растворов азотной кислоты $[\text{HNO}_3]=0,3 \text{ М}$ (1, 2) и $[\text{HNO}_3]=0,1 \text{ М}$ (3, 4), ^{90}Sr (1, 3) и ^{144}Ce (2, 4)

В таблице 1 представлены основные этапы развития технологии захоронения, в которых непосредственное участие принимали сотрудники ИФХЭ РАН.

На начальной стадии развития метода основное внимание уделялось технологии захоронения жидких радиоактивных отходов (щелочной и кислый варианты), но поскольку значительная часть отходов (гетерогенных) направлялась на хранение в поверхностных хранилищах, то следующим этапом являлась разработка способов растворения пульповых отходов и технологии их захоронения.

До 1987 г. технология захоронения РАО рассматривалась применительно к отходам Радиохимического завода, затем после постановки вопроса о прекращении сброса в поверхностные хранилища началось развитие работ о ликвидации сбросов НАО Сублиматного и Химико-металлургического заводов в пульпохранилища 1,2. Работы, выполненные М.К. Савушкиной, на основании анализа существующей ситуации, изучения физико-химических свойств отходов указанных производств, позволили разработать технологию захоронения новых РАО, разработать рекомендации по прекращению сброса в поверхностные хранилища, установить безопасные концентрации α -излучателей (Am^{241}).

Характеристика основных этапов развития технологии захоронения РАО

Время	Наименование этапов	Организации – разработчики технологий
1963г.	Опытно-промышленное захоронение декантатов поверхностных бассейнов Б-1, Б-2 [3]	ИФХЭ РАН, ВНИ-ПиПТ, «СХК»
1967г.	Захоронение на полигоне «Северный» непосредственно из емкостей завода РХЗ	ИФХЭ РАН, ВНИ-ПиПТ, «ГХК»
1968г.	Захоронение НАО на полигоне «Северный» и пл. 18 «СХК»	ИФХЭ РАН, ВНИ-ПиПТ, «СХК», «ГХК»
1972-2012гг.	Технология захоронения кислых САО, (опытно-промышленный вариант) [4,5,6]	ИФХЭ РАН, ВНИ-ПиПТ, «СХК», «ГХК»
1975г.	Технология захоронения щелочных алюминатных отходов (промышленный вариант)	ИФХЭ РАН, «СХК»
1983г.	Опытно-промышленные испытания технологии захоронения растворов после переработки Mn-Nb пульп с реагентом ОЛ-2 [7]	ИФХЭ РАН, «ГХК»
2000-2012гг.	Промышленное внедрение метода растворения гидроксидных пульп с использованием отходов производства капролактама [8,9]	ИФХЭ РАН, «ГХК»
2004 по настоящ. время	Опытно-промышленные и промышленные испытания технологии захоронения РАО от переработки концентратов природного и регенерированного урана. [10]	ИФХЭ РАН, «СХК»

Литература

1. Кабакчи С.А., Ковалевич О.М., Шарафутдинов Р.Б., Косарева И.М., Савушкина, М.К., Ахунов В.Д., Кудрявцев Е.Г., Лебедев В.А. Подход к оценке безопасности способов обращения с жидкими радиоактивными отходами предприятий ЯТЦ / Журнал Атомная энергия. – М., 2002. – Т. 92. – № 3. – С. 204–212.
2. Алексахин Р.М., Булдаков Л.А., Губанов В.А. Радиационные аварии М: ИздАТ, 2001. – 751 с.
3. Спицын В.И., Балукова В.Д., Пименов М.К., Юдин Ф.П. // Научные предпосылки использования глубинных формаций для захоронения жидких радиоактивных отходов. Труды симпозиума МАГАТЭ, 1967, С.93.
4. Балукова В.Д., Косарева И.М., Каймин Е.П., Першина Р.А., Ревенко Ю.А., Шварцвальд А.А. Кузнецов Э.В. // Авторское свидетельство № 45172, 1973.
5. Спицын В.И., Балукова В.Д., Косарева И.М., Пименов М.К., Рыбальченко А.И., Носухин А.В., Кузнецов Э.В.// Авторское свидетельство № 103898, 1976.
6. Балукова В.Д., Косарева И.М., Каймин Е.П., Першина Р.А., Ревенко Ю.А., Шварцвальд А.И., Кузнецов Э.В.// Авторское свидетельство № 104117, 1976.
7. Балукова В.Д., Косарева И.М., Раскин М.Н., Егоров А.Е., Немеровский В.Д., Соколова И.В., Лебедева Н.В., Каймин Е.П.// Авторское свидетельство № 569763, 1977.
8. Косарева И.М., Савушкина, М.К., Козырев А.С.// Патент РФ №2227338, 2005г.
9. Косарева И.М., Костин Э.М., Крючек Д.М., Кудинов К.Г., Левит М.Г., Савушкина М.К., Патент РФ № 2083010, 1997г.
10. Косарева И.М., Козырев А.С., Рябов А.С., Круглов С.Н. Патент РФ № 246367, 2011г.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЗАХОРОНЕНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Косарева И.М.¹, Лазарева Н.М.¹, Выгловская О.Е.¹, Козырев А.С.², Рябов А.С.²,
Сильченко А.И.², Кривопустов С.И.², Чернышев Д.С.²

¹ИФХЭ РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, к. 4.

²ОАО «СХК» 636039, г. Северск, Томская обл., Курчатова, 1 shk@seversk.tomsknet.ru

В связи с намечающимся дефицитом производства ядерно-чистого урана для АЭС требуется совершенствование технологий переработки урановых руд, аффинажа концентратов и сокращение затрат на создание аффинажных производств. В связи с этим одной из задач ОАО СХК является аффинаж химических концентратов природного урана (ХКПУ). Анализ имеющейся ситуации показал, что на предприятии имеются достаточные производственные мощности для освоения аффинажа ХКПУ и освоенный в промышленном масштабе метод подземного захоронения РАО. В этом плане «желтый кек» ОАО Хиагда (уранилтриполикарбонат) представляет для предприятия коммерческий интерес, осложненный наличием значительного количества примесей до 15%, среди которых наибольшие трудности вызывает наличие кремния.

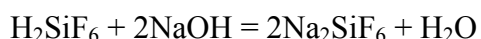
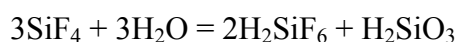
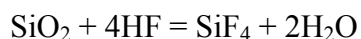
При переработке ОСУБ регламентное содержание оксида кремния в отходах, направляемых на подземное захоронение, составляло 250 мг/л, концентрация в - ХКПУ может составлять 2-5 г/л, что приводит к гелированию и полимеризации.

Использование методов нанотехнологии по определению размеров частиц в растворе кремния 100 мг/л показало, что в растворе присутствуют частицы размером от 10-50 нм и до 500 нм (10-15%). Изучение процесса гелирования и полимеризации в зависимости от концентрации кремния, времени выдержки, состава растворов, влияния температуры, показало, что снижение скорости процесса гелирования происходит при нагревании растворов, или введении дополнительных компонентов (например, фтора), с которым в кислой среде образуется растворимая кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6 . В работе [1] проведен термодинамический расчет содержания отдельных частиц, которые находятся в равновесии в зависимости от концентрации азотной кислоты при постоянной концентрации H_2SiF_6 . На рис. 1 представлены зависимости изменения концентраций компонентов раствора $[\text{SiF}_6^{2-}]$; $[\text{F}^-]$; $[\text{SiF}_4]$; $[\text{HF}]$ от содержания азотной кислоты при постоянной исходной концентрации кремнефтористоводородной кислоты.

Из данных рис. 1 можно сделать вывод, что с увеличением кислотности концентрации $[\text{SiF}_6^{2-}]$ уменьшается, поэтому при смешении кремний и фторсодержащих растворов кислотность целесообразно поддерживать на уровне не более 1 моль/л $[\text{HNO}_3]$.

Термостатирование приводит к деполимеризации при содержании кремния 200 и 500 мг/л, и значительным образом замедляет процесс дальнейшей полимеризации.

Процесс полимеризации кремния можно предотвратить в присутствии фтор-ионов за счет реакций [1]:



На рис. 2 представлены экспериментальные данные по определению содержания Na_2SiF_6 от значения pH. Как следует из полученных данных, с повышением значения pH концентрация Na_2SiF_6 снижается из-за протекающих реакций гидролиза.

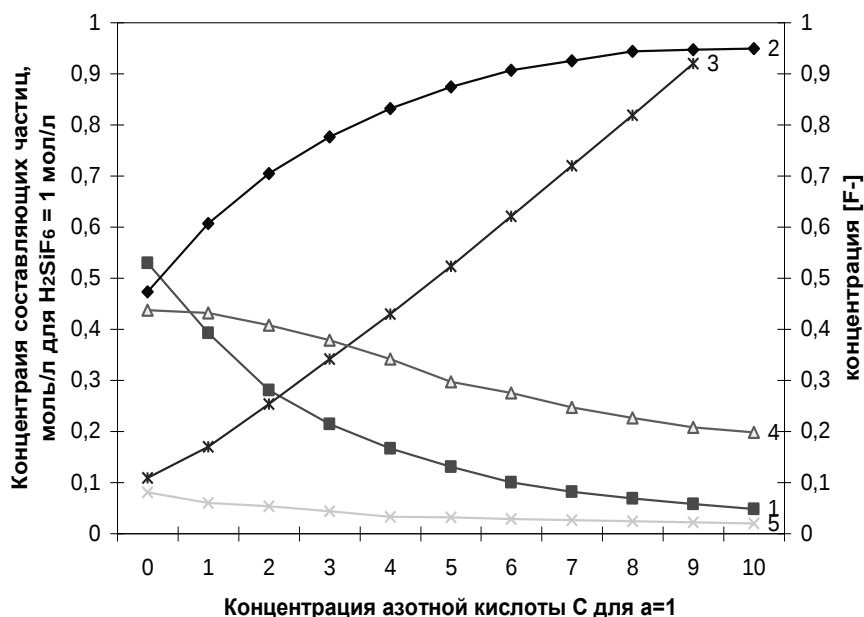


Рис. 1. Зависимость содержания частиц (кривые: 1 - $[SiF_6^{2-}]$; 2 - $[SiF_4]$; 3 - $[H^+] \cdot 10^{-1}$; 4 - $[HF_2^-] \cdot 10^{-3}$; 5 - $[F^-] \cdot 10^{-3}$) от концентрации азотной кислоты (с) при постоянной концентрации H_2SiF_6 (а)

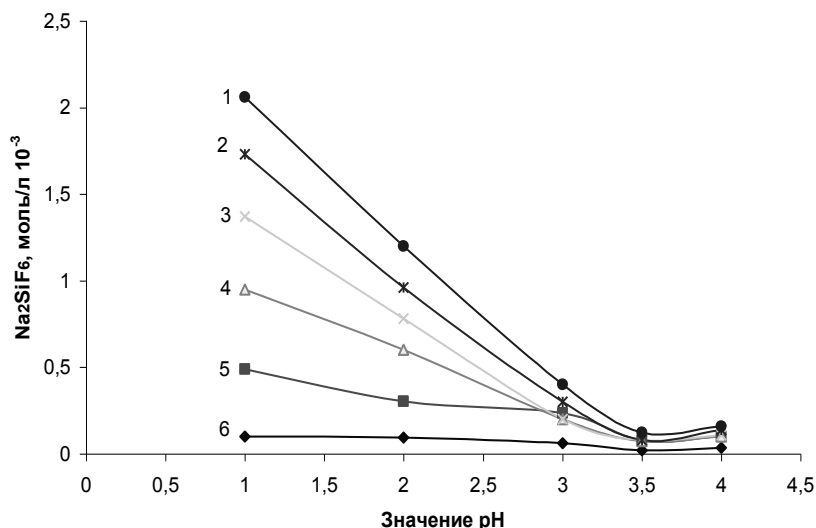


Рис. 2. Зависимость концентрации гексафторсиликата натрия от значения pH (1 – 0,025 моль/л; 2 – 0,02 моль/л; 3 – 0,015 моль/л; 4 – 0,005 моль/л; 5 – 0,001 моль/л; 6 – 0,001 моль/л)

Анализируя представленные данные можно отметить:

- для предотвращения процессов гелирования в РАО необходимо введение фтора для образования кремнефтористоводородной кислоты при содержании азотной – 60 г/л;
- при подготовке кремнийсодержащих растворов к захоронению (нейтрализации) остаточное содержание азотной кислоты должно быть на уровне 10-15 г/л при содержании гексафторсиликата натрия – 1 г/л на начальном этапе.

[1] И.Г. Рысс. Химия фтора и его неорганических соединений, М., ГНТО, 1956г, 718 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФТОРА В ТЕХНОЛОГИИ ЗАХОРОНЕНИЯ РАО

Косарева И.М.¹, Лазарева Н.М.¹, Выгловская О.Е.¹, Козырев А.С.², Рябов А.С.²,
Сильченко А.И.², Кривопустов С.И.², Чернышев Д.С.²

¹ИФХЭ РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, к. 4.

²ОАО «СХК» 636039, г. Северск, Томская обл., Курчатова, 1 shk@seversk.tomsknet.ru

На ОАО «СХК» аффинаж урана осуществляют путем переработки химических концентратов природного уранового сырья (ХКПУ) в виде закиси-окиси урана, пероксида урана, уранилтрикарбоната (поликарбонат урана), содержание примесей в которых может достигать до 15%. В процессе основного технологического цикла практически все примесные компоненты остаются в составе отходов, которые предполагается направлять в глубинный пластхранилище. Для достижения поставленной цели необходимо разработать эффективные способы подготовки к подземному захоронению в глубинное хранилище жидких радиоактивных отходов, образующихся при переработке ХКПУ. ОАО СХК имеет многолетний положительный опыт подземного захоронения ЖРО по технологии, разработанной ИФХЭ РАН.

Для подготовки растворов, содержащих легкогидролизующиеся компоненты, к подземному захоронению применяется ацетатный вариант. Сущность метода заключалась в том, что при введении ацетат-ионов в растворы кислых САО, смещается рН осаждения гидроксида железа в щелочную область с рН 1,9 до рН 4,8, а за счет образования гетерополиядерных комплексных соединений переменного состава $[\text{Fe}_2 \text{CrAc}_6(\text{OH})_2]^+ \rightarrow [\text{FeCr}_2\text{Ac}_6(\text{OH}_2)]^+$, устойчивость которых повышается с увеличением содержания хрома, и наличия буферных свойств у ацетатных систем, при нейтрализации которых не происходит резкого повышения рН, что предотвращает локальное осадкообразование.

Таким образом, для нагнетания кислых САО была разработана технологическая схема, которая обеспечивала стабильность кислых САО на этапах подготовки в поверхностных емкостях, нагнетания, оттеснения от прифильтровой зоны.

В настоящее время использование ацетата в технологии захоронения отходов от переработки ХКПУ экономически нецелесообразно, так как концентрация гидролизующихся компонентов довольно значительна (железо, алюминий). Альтернативным вариантом является использование вместо ацетата - фторида, который образует устойчивые комплексные соединения с железом и алюминием состава MeF_n . [1].

При разработке технологии захоронения РАО, содержащих катионы металлов, одним из основных требований является повышение значения рН осадкообразования. Методом осадительного титрования было определено значение рН осадкообразования в системах $[\text{Fe}-\text{F}]$, $[\text{Al}-\text{F}]$, при мольном соотношении $[\text{Me}^{+3}]:[\text{F}^-]=1:1-1:3$. Опыты по изучению влияния мольного соотношения $[\text{Me}^{+3}]:[\text{F}^-]$ на устойчивость систем были проведены применительно к содержанию $[\text{Fe}^{+3}] \sim 2,3 \cdot 10^{-2}$ мол/л (1,3 г/л); алюминия $\sim 1,1 \cdot 10^{-2}$ мол/л (0,3 г/л). Зафиксированное при потенциометрическом титровании рН ос. составляет при мольном соотношении $[\text{Fe}^{+3}]:[\text{F}^-]=1:1$, рН ос. - 3,5; соответственно 1:2 значение рН ос. - 4,1; при 1:3 значение рН ос. 4,2.

Для системы $[\text{Al}^{+3}-\text{F}]$ при мольном соотношении 1:1 значение рН ос. $\sim 4,9$. при мольном соотношении 1:2 значение рН ос. - 5,1; при мольном соотношении 1:3, значение рН ос. $\sim 5,3$.

С увеличением мольного соотношения в обоих случаях повышается значение рН ос., однако вводить значительное количество фтора нецелесообразно, поэтому можно ограничиться мольным соотношением 1:1.

Таким образом, при экспериментальном исследовании определено мольное соотношение $\text{Me}:\text{F}$, позволяющее обеспечить фазовую устойчивость системы в требуемом диапазоне рН, и показана возможность замены уксусной кислоты на фторид-ионы.

При введении кремния в растворы $[\text{Fe}-\text{F}]$, $[\text{Al}-\text{F}]$ в количестве $1,8 \cdot 10^{-2} \div 7,2 \cdot 10^{-3}$ мол/л и фтора в количестве, достаточном для образования $[\text{SiF}_6^{2+}]$ значение рН ос. снижается до 3,3. Из экспериментальных данных следует, что устойчивость системы $[\text{Fe}^{+3}] - [\text{F}^-] - [\text{Na}_2\text{SiF}_6]$ и

$[Al^{+3}] - [F^-] - [Na_2SiF_6]$ определяется гидролитическими свойствами гексафторсилката натрия.

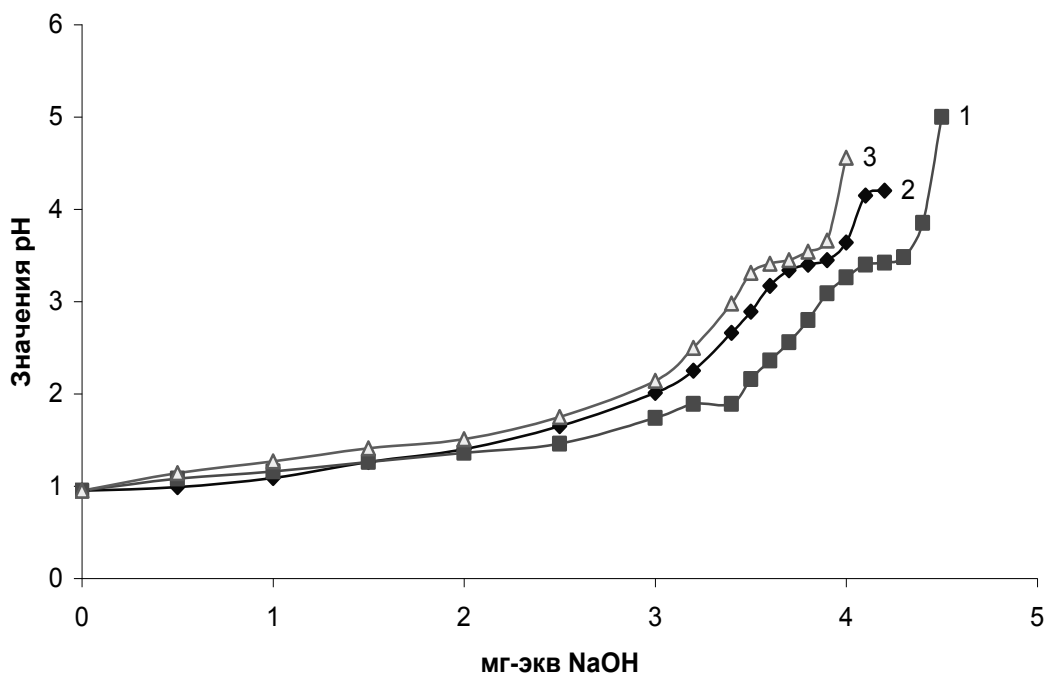


Рис.1 Кривые потенциометрического титрования:

- 1 - $[Fe^{3+}] \sim 2,3 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $[Al^{3+}] \sim 1,1 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $[F^-] \sim 2,1 \cdot 10^{-2}$ мол/л.
 2 - $[Fe^{3+}] \sim 2,3 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $[Al^{3+}] \sim 1,1 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $[Si^{+4}] \sim 1,4 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $[F^-] \sim 2,1 \cdot 10^{-2}$ мол/л.
 3 - $[Fe^{3+}] \sim 2,3 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $[Al^{3+}] \sim 1,1 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $[Si^{+4}] \sim 1,8 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $[F^-] \sim 2,1 \cdot 10^{-2}$ мол/л.

Значение pH осадкообразования для 1-ой системы 3,8; 2-ой – 3,01; 3-ей – 3,1. Аналогично результатам предыдущих опытов устойчивость системы определяется гидролитическими свойствами гексафторсилката натрия.

Изучение буферных свойств фторидных растворов показало, что они идентичны ацетатным растворам. Предварительное изучение влияния фтора на сорбционные характеристики пород по отношению к стронцию-90 и цезию-137 показало, что они близки к ацетатным системам.

Таким образом, показана принципиальная возможность замены ацетатной технологии захоронения на фторидную, преимуществом которой является экономичность, доступность, поскольку фтор применяется в действующей технологии и входит в состав РАО.

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ЗАХОРОНЕНИЯ РАО

Косарева И.М.¹, Лазарева Н.М.¹, Выгловская О.Е.¹, Козырев А.С.², Рябов А.С.³, Сильченко А.И.², Тинин И.В.², Буров В.А.²

¹ИФХЭ РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, к. 4.

²ОАО «СХК» 636039, г. Северск, Томская обл., Курчатова, 1, shk@seversk.tomsknet.ru

В настоящее время технология переработки химических концентратов природного урана (ХКПУ) на ОАО «СХК» проходит стадии освоения и модернизации, проходит испытания экстракционный вариант переработки азотнокислых растворов природного урана и железофторсодержащих урановых растворов Сублиматного завода. Предполагается отходы, образующиеся от такой переработки, после кондиционирования направлять на подземное захоронение. Таким образом, в составе отходов появляется фтор, оценка поведения которого в составе нагнетаемых РАО неоднократно рассматривалась, исходя из следующих принципиальных положений:

- изучение устойчивости растворов, содержащих легкогидролизующиеся компоненты и фтор, в зависимости от значения pH;
- исследование выщелачиваемости кремния, алюминия, железа из образцов пород.

Относительно первого направления можно отметить, что комплексные соединения железа, алюминия с фтором достаточно устойчивы и не вызывает вопрос их практического использования (таблица 1).

Таблица 1 Общие константы устойчивости металл-лигандных комплексов [1]

Ион металла	Лиганд	$-pK_1$	$-pK_2$	$-pK_3$	$-pK_4$	$-pK_5$	$-pK_6$
Al ³⁺	F ⁻	7,1	11,98	15,83	18,53	20,2	20,67
Fe ³⁺	F ⁻	6,04	10,74	13,74	15,74	16,1	-
Al ³⁺	OH ⁻	9,0	17,50	27,00	30,10	-	-
Fe ³⁺	OH ⁻	11,87	21,17	30,57	-	-	-

Содержание фтора в азотнокислых растворах ограничено из-за наличия свободной фтористоводородной кислоты, агрессивной по отношению к породам пласта-хранилища. Снижение концентрации последней может быть достигнуто увеличением степени диссоциации $\text{HF} \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$ путем введения в раствор ионов металлов, способных образовывать прочные металлфторидные комплексы, или образовывать устойчивые соединения типа гексафторсиликатов (кислота или натриевая соль). Гексафторсиликат натрия широко используется при флотации в качестве депрессанта поверхности [2]. Данная работа является продолжением ранее проведенных экспериментов по изучению устойчивости пород при контакте с фторсодержащими растворами. Проведен широкий комплекс исследований по изучению взаимодействия фторсодержащих растворов с образцами пород, причем основное внимание уделялось процессу выщелачивания порообразующих и примесных компонентов (Si; Al; Fe) с использованием следующих вариантов:

- изучение взаимодействия раствора Na₂SiF₆ с образцами пород;
- исследование влияния предварительной обработки пород раствором Na₂SiF₆ перед последующим взаимодействием с фторсодержащим раствором на выщелачиваемость;
- изучение взаимодействия с фторсодержащими растворами, в состав которых входят железо, алюминий;
- исследование влияния температуры на выщелачиваемость компонентов пород фторсодержащими растворами.

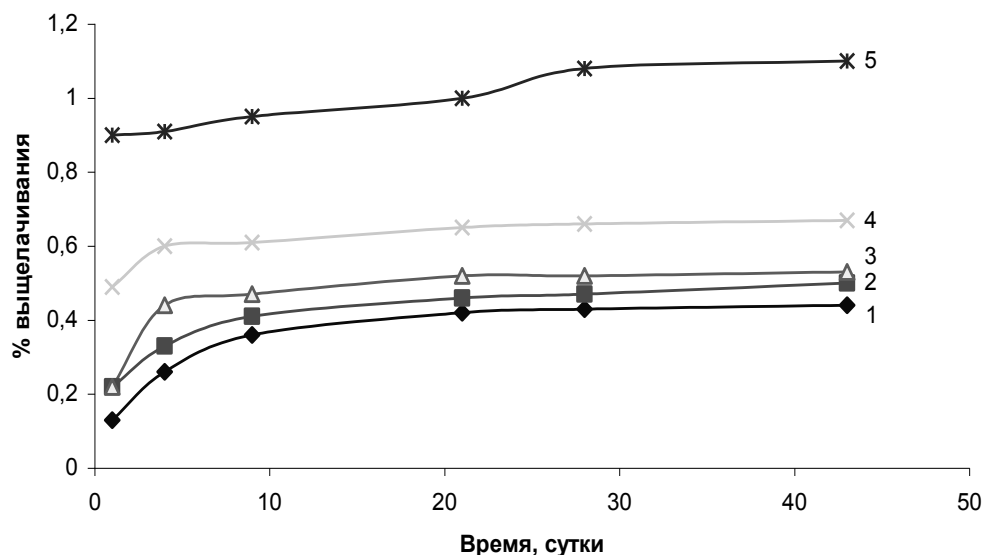


Рисунок 1. Кинетика выщелачивания кремния (%) растворами гексафторсилката натрия: 1 – 130,0 мг/л; 2 – 215,0 мг/л; 3 – 355,0 мг/л; 4 – 702,2 мг/л; 5 – 1410,0 мг/л

Таблица 2. Выщелачивание компонентов пород алюминий-фтор содержащими растворами

Цикл	τ , сут.	Состав раствора	pH	Выщелачивание (мг/л) и (%)					
				Кремний		Алюминий		Железо	
				мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
1	1	$[Al^{+3}] \sim 48,6$ мг/л $[F^-] - 150$ мг/л	1,15	18,3	0,037	44,1	0,09	25,0	0,05
	3			45,0	0,087	63,5	0,13	72,5	0,14
	4			57,5	0,107	94,6	0,19	145,0	0,27
2	1	$[Al^{+3}] \sim 48,6$ мг/л $[F^-] - 200$ мг/л	1,2	31,7	0,063	66,8	0,13	40,0	0,08
	7			60,8	0,122	93,1	0,19	80,0	0,149
3	1	$[Al^{+3}] \sim 48,6$ мг/л $[F^-] - 500$ мг/л	1,55	51,7	0,103	34,7	0,07	23,3	0,047
	3			85,8	0,166	44,9	0,09	55,6	0,105
	7			111,3	0,207	85,0	0,17	78,0	0,150
	14			115,0	0,206	139,0	0,28	77,0	0,140

Таким образом, установлено, что при определенной обработке пород % выщелачивания составит ~ 1 , что вполне допустимо для перехода на технологию захоронения фторид-содержащих растворов.

Литература

1. Я. Инцеди. Применение комплексов в аналитической химии, М.: Изд. «Мир», 1979, 376с.
2. Плюснина И.И. ИК-спектры органических соединений, М., 1982, 211 с.

ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БЕЗОПАСНОГО ЗАХОРОНЕНИЯ РАО В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

**Котельников А.Р., Шаповалов Ю.Б., Мартынов К.В., Тихомирова В.И.,
Ахмеджанова Г.М., Ковальский А.М., Суворова В.А., Сук Н.И.**

*Институт экспериментальной минералогии РАН
142432, г. Черноголовка, Ул. Ак. Осипьяна, д.4, kotelnik@iem.ac.ru*

Обезвреживание радиоактивных отходов (РАО) является одной из ключевых проблем развития ядерной энергетики. Традиционно, уже более полувека, для иммобилизации РАО применяется их фиксация в боросиликатные и алюмофосфатные стекла. Эти материалы долгое время считались оптимальными для отверждения РАО, благодаря своим несомненным достоинствам: непрерывному управляемому процессу производства, малой чувствительностью к составу отходов и относительно высокой стабильностью, достаточной для безопасного хранения в контролируемых условиях.

По мере развития ядерной энергетики, с целью повышения ее безопасности, возникла потребность захоронения отвержденных РАО в породах земной коры, то есть их размещение в неконтролируемой обстановке на длительный даже по геологическим меркам период. Фактически речь идет о размещении отвержденных РАО в открытой геологической системе, поскольку никакие искусственные преграды: контейнер, инженерные барьеры и т.д. не в состоянии на такой период изолировать отходы, а лишь становятся вместе с ними частью этой системы. Таким образом, возникает новая рукотворная система, основными компонентами которой являются горные породы, циркулирующие в них растворы (подземные воды), твердая матрица, содержащая радионуклиды и материал инженерных барьеров. Следовательно, для захоронения РАО в породах земной коры требуются матрицы, обеспечивающие приемлемые уровни иммобилизации радионуклидов в таких условиях.

По своим физико-химическим характеристикам (переохлажденный метастабильный раствор) стекольные матрицы являются не подходящими материалами для их длительного размещения в породах земной коры. Экспериментальные исследования показали, что даже при невысоких температурах (100-200°C) в присутствии воды стекла относительно быстро кристаллизуются, образуя различные минеральные фазы, при этом значительная часть радионуклидов переходит в водный раствор.

На основе исследований нашего коллектива был сформулирован принцип фазового и химического соответствия (ФХС) в системе матрица – раствор – вмещающая порода. Исходя из этого принципа, матричные материалы должны находиться в термодинамическом равновесии с вмещающими породами. Оптимальными матричными материалами для горных пород геологических формаций являются твердые растворы минералов соответствующих конкретным условиям размещения. Минералы устойчивы в породах земной коры миллионы и даже миллиарды лет, и их поведение в самых разнообразных обстановках достаточно хорошо изучено. На основе экспериментального изучения скоростей выщелачивания различных элементов из природных минералов (потенциальных матриц для фиксации элементов РАО), проведенных по методикам теста МСС, показано, что матрицами могут служить как главные породообразующие, так и акцессорные и рудные минералы, например, породообразующие: полевые шпаты, фельдшпатоиды, гранаты, силикаты; акцессорные и рудные: перовскит, пироклор, апатит, монацит, циркон, лопарит, цирконолит; экзотические: коснарит и др.

Минеральные фазы способны вместить существенно большие количества радионуклидов, чем стекла, но в отличие от стекол они более избирательны к элементному составу. Едва ли найдется такое минералоподобное соединение, которое может включать в себя все радионуклиды комплексных РАО при реальных условиях синтеза и с одинаковой удерживающей способностью. Для того чтобы фиксировать в твердые растворы комплексные РАО необходимо использовать полиминеральные ассоциации (парагенезисы). Существует альтернатив-

ный вариант. В минералах изоморфные замещения, как правило, осуществляются по группам периодической системы элементов. Поэтому для успешного синтеза мономинеральных матричных минералов предварительно необходимо фракционировать РАО по группам элементов. Такие технологии реализованы на радиохимических предприятиях России.

Существуют минералы, которые могут включать в свой состав одновременно несколько элементов РАО, такие как цирконий-фосфаты, цирконолиты, перовскиты, пироксены, гранаты и др. Эти минералы обладают к тому же достаточно высокой стабильностью. Однако их синтез традиционными лабораторными методами достаточно сложен и требует особых условий, которые трудно реализуемы на данном этапе технического развития. Например, сложные оксиды (цирконолиты, перовскиты, пироксены и др.) требуют очень высоких температур синтеза и тщательной подготовки исходных прекурсоров. Выход мономинеральных продуктов при этом, как правило, весьма далек от 100%. Поэтому синтез таких минералов требует новых научных и технологических решений. Здесь можно применить опыт природы: например, пироксены в гидротермальных условиях кристаллизуются при очень умеренных температурах.

Для оптимизации синтеза высокоустойчивых минеральных твердых растворов мы предлагаем разделить процесс на две стадии. Первая стадия - синтез прекурсоров при умеренных температурах в докритических водных растворах содержащих РАО с использованием механизмов сорбции, ионного обмена, метасоматического замещения, осаждения из растворов в поровом пространстве и др. На этой стадии образуются водные малорастворимые фазы, которые фиксируют элементы РАО. При синтезе этих фаз легко осуществляются непрерывные процессы, с постоянным контролем заполнения прекурсоров элементами РАО. Исходными материалами для синтеза прекурсоров могут служить цеолиты, синтетические и природные горные породы, кварцевый или полевошпатовый песок и т.п. Вторая стадия – это процесс термической сушки-дегидратации-фазовой трансформации прекурсора методом пиросинтеза (отжига, спекания) в устойчивый минеральный матричный материал, пригодный для размещения в породах геологических формаций земной коры. Вторая стадия не требует сложных условий протекания процессов (создания высоких давлений, герметичных камер – замкнутых объемов), так как процессы пиросинтеза можно проводить в туннельных печах, подобных печам для отжига кирпичей. Поэтому здесь также применим непрерывный процесс синтеза.

Такой подход экспериментально опробован нами в лабораторных условиях и применен для синтеза стабильных минеральных матричных материалов для фиксации Rb, Cs, Sr, Ba, REE, Pd, Rh, Ag, I. Полученные минеральные матричные материалы высокоустойчивы и удовлетворяют принципам ФХС и многобарьерных защитных композиций. Предложенный двухстадийный процесс позволяет: 1) учитывать специфику химического состава РАО, то есть проводить синтез прекурсора, оптимально отвечающего составу РАО; 2) контролировать в режиме реального времени процесс синтеза прекурсора (за счет «мягких» условий синтеза); 3) осуществлять непрерывные процессы синтеза прекурсоров и термической сушки-дегидратации-фазовой трансформации прекурсора в устойчивые минеральные матричные материалы; 4) подбирать оптимальные матрицы (на основе полиминеральных композиций) для конкретных горных пород полигонов долговременного хранения, соответствующих концепции многобарьерных защитных композиций.

Для оценки степени пригодности минеральных матричных композиций для иммобилизации элементов РАО в геологических формациях необходимо разработать новые методы оценки их химической устойчивости. Тесты аналогичные МСС, предусматривающие измерение скоростей выщелачивания радионуклидов из матричных материалов в условиях ненасыщенных растворов (обычно используется дистиллированная вода), не отвечают реальным условиям взаимодействия минеральной матрицы в системе матрица – инженерный барьер – раствор – горная порода. В реальных условиях вследствие низких скоростей миграции подземных вод практически всегда мы будем иметь дело с насыщенным по главным компонентам системы раствором, находящимся в состоянии, близком к термодинамическому равнове-

сию. Контакт матрицы с раствором, неравновесным с вмещающей породой, можно рассматривать лишь как частный случай общей задачи.

Другой проблемой тестов матричных материалов на выщелачивание является выбор характеристических параметров для сравнения матриц друг с другом и с приемлемым уровнем безопасности. Единственный параметр, используемый в настоящее время: скорость выщелачивания, недостаточен для всесторонней характеристики химической устойчивости материалов и определения ущерба нанесенного окружающей среде (количества выщелоченных радионуклидов).

Поэтому мы предлагаем, во-первых, применять разработанный нами расширенный метод обработки результатов тестов на выщелачивание, учитывающий кинетический фактор и оперирующий не только скоростями выщелачивания, а глубиной выщелачивания матрицы и конкретными количествами перешедших в раствор радионуклидов, во-вторых, начать разработку новых тестов, основной задачей которых будет выявление и оценка степени протекания химических реакций в системе матрица – инженерный барьер – раствор – горная порода. Скорее всего, для этого будет возможно применение расчетных методов равновесной термодинамики. Для этого необходимы надежные данные по термодинамическим свойствам минералов – концентраторов элементов РАО и водных растворов. Возможна и весьма полезна верификация расчетных методов методами экспериментального моделирования. Данная область исследований является весьма перспективной и пока мало разработанной.

В заключение хотелось бы еще раз предостеречь заинтересованные организации от попыток захоранивать остеклованные отходы. Конечно, нынешнему и нескольким следующим поколениям, это ничем не грозит. Но как только в результате коррозии будет нарушена герметичность контейнеров, катастрофический вынос радионуклидов в окружающую среду станет неизбежным. Необходимо изучить текущее состояние накопленных остеклованных отходов и незамедлительно приступить к разработке технологии их переработки в устойчивые минеральные матричные материалы. Нами были проведены опыты с использованием реакций в несмешивающихся жидких фазах (расплавах) для экстракции ряда элементов – имитаторов из модельных боросиликатных стекол и синтеза минеральных фаз – матриц для иммобилизации элементов РАО, и показана перспективность такого подхода.

Выводы.

1. Безопасное захоронение РАО в геологических формациях возможно только при условии соблюдения принципа фазового и химического соответствия (ФХС) в системе матрица – инженерный барьер – раствор (подземные воды) – горная порода.
2. Лучшими матрицами для захоронения РАО в геологических формациях являются твердые растворы минералов, слагающих горные породы этих формаций или однотипных этим минералам.
3. Для оптимизации синтеза минералоподобных матриц применим двухстадийный процесс: 1) «мягкий» синтез прекурсоров из докритических растворов РАО, 2) термическая сушка-дегидратация-фазовая трансформация прекурсоров в устойчивый минеральный матричный материал.
4. Методика испытания химической устойчивости матриц РАО, предназначенных для захоронения в геологических формациях, нуждается в совершенствовании, как в экспериментальной части, так и в части обработки и интерпретации результатов.
5. Стекломатрицы РАО непригодны для захоронения в геологических формациях. Необходимо их переработка в минеральные матрицы.

НОРМАТИВНО-ПРАВОВОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ РАО В ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ФОРМАЦИИ

Кудрявцев Е.Г.¹, Шарафутдинов Р.Б.², Гуськов А.В.²

1- Ростехнадзор, 105066, г. Москва, ул. А. Лукьянова, д. 4, стр. 1

2- ФБУ «НТЦ ЯРБ», 107140 Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8 корп. 5

Сооружение пунктов глубинного захоронения радиоактивных отходов предусмотрено в рамках создания Единой государственной системы обращения с радиоактивными отходами, которая также подразумевает совершенствование нормативно-правовой базы регулирования данного вида деятельности. В настоящее время в Российской Федерации ещё нет пунктов захоронения твёрдых радиоактивных отходов в глубинные геологические формации, но активно ведётся выбор площадок возможного размещения таких объектов и проектирование. Задача готовности органов, уполномоченных на ведение лицензирования деятельности по размещению и вводу в эксплуатацию пунктов окончательного захоронения РАО в геологические формации, становится всё более актуальной и заставляет обратить внимание на действующие в настоящее время нормативно-правовые документы в данной области, опыт других стран и международных организаций.

Российская Федерация далеко не единственная страна, которая только приступает к сооружению объектов глубинного захоронения радиоактивных отходов, требующему наличия нормативно-правовой базы. Международный опыт разработки таких документов аккумулирован, в том числе, и в стандартах МАГАТЭ в данной области. Анализ уже разработанных международных документов и их сопоставление с действующими в нашей стране федеральными нормами и правилами позволит оценить достаточность имеющихся документов или определить направления, в которых необходимо проводить разработку новых или переработку действующих нормативно-правовых документов с учётом специфики Российского законодательства и историческими условиями накопления РАО в России.

В Российской Федерации все документы МАГАТЭ имеют рекомендательный характер. Тем не менее, структура документов МАГАТЭ позволяет показать современное международное представление о формировании требований к обеспечению безопасности при захоронении РАО.

Публикации, посредством которых МАГАТЭ устанавливает нормы, выпускаются в Серии норм МАГАТЭ по безопасности. В этой серии охватываются вопросы ядерной безопасности, радиационной безопасности, безопасности перевозки и безопасности отходов. Нормы безопасности МАГАТЭ отражают международный консенсус по установлению высокого уровня безопасности для защиты людей и окружающей среды от вредного воздействия ионизирующего излучения. Они выпускаются в Сериях Норм по безопасности МАГАТЭ, которые делятся на три категории (рисунок 1):

Основы безопасности,

Требования безопасности и

Руководства по безопасности.

Основы безопасности SF-1 [1] представляют основополагающие цели и принципы защиты и безопасности и служат основой для требований безопасности.

Комплексный и согласованный набор требований по безопасности устанавливает требования, которые должны быть выполнены с целью защиты людей и окружающей среды в настоящее время и в будущем. Требования определяются целями и принципами основ безопасности. Если требования не выполняются, то должны быть приняты меры для достижения или восстановления требуемого уровня безопасности. Формат и стиль требований облегчают их использование для создания национальной нормативно-правовой базы на согласованной основе. Общие требования безопасности и конкретные требования безопасности включают всеобъемлющие требования и связанные требования, которые выражаются формулировками

“должен, должна, должно, должны”. Многие требования конкретной стороне не адресуются, а это означает, что за их выполнение отвечают соответствующие стороны.



Рисунок 1 - Категории стандартов безопасности МАГАТЭ

Руководства по безопасности содержат рекомендации и руководящие материалы по соблюдению требований безопасности, отражающие международный консенсус в отношении необходимости принятия рекомендуемых мер (или эквивалентных альтернативных мер). Руководства по безопасности представляют международную положительную практику (опыт) и, в большей степени, лучшую практику, чтобы помочь пользователям достичь высокого уровня безопасности. Рекомендации, содержащиеся в руководствах по безопасности, формулируются с применением глагола “следует”.

Научные соображения, лежащие в основе норм МАГАТЭ по безопасности, обеспечивают объективную основу для принятия решений по вопросам безопасности; однако лица, отвечающие за принятие решений, должны также выносить обоснованные суждения и должны определять, как лучше всего сбалансировать выгоды принимаемых мер или осуществляемой деятельности с учетом соответствующих радиационных рисков и любых иных вредных последствий этих мер или деятельности.

Информацию о программе МАГАТЭ по нормам безопасности можно получить на сайте МАГАТЭ в Интернете <http://www-ns.iaea.org/standards/>

На этом сайте содержатся тексты опубликованных норм безопасности и проектов норм безопасности на английском языке. Тексты норм безопасности выпускаются на арабском, испанском, китайском, русском и французском языках, там также можно найти глоссарий МАГАТЭ по вопросам безопасности и доклад о ходе работы над еще не выпущенными нормами безопасности. http://ssl.gstatic.com/translate/sound_player2.swf

Долгосрочный набор норм безопасности включает в себя единые основы безопасности (SF1), общие требования по безопасности (GSR) в семи частях для применения ко всем

объектам и деятельности с использованием дифференцированного подхода, дополненные набором из шести специальных требований по безопасности для объектов и деятельности (SSR) (рисунок 2). Требования по безопасности реализуются через набор общих и специальных (конкретных) руководств по безопасности. Часть этих документов содержит требования к обеспечению и регулированию безопасности объектов ядерного топливного цикла непосредственно.

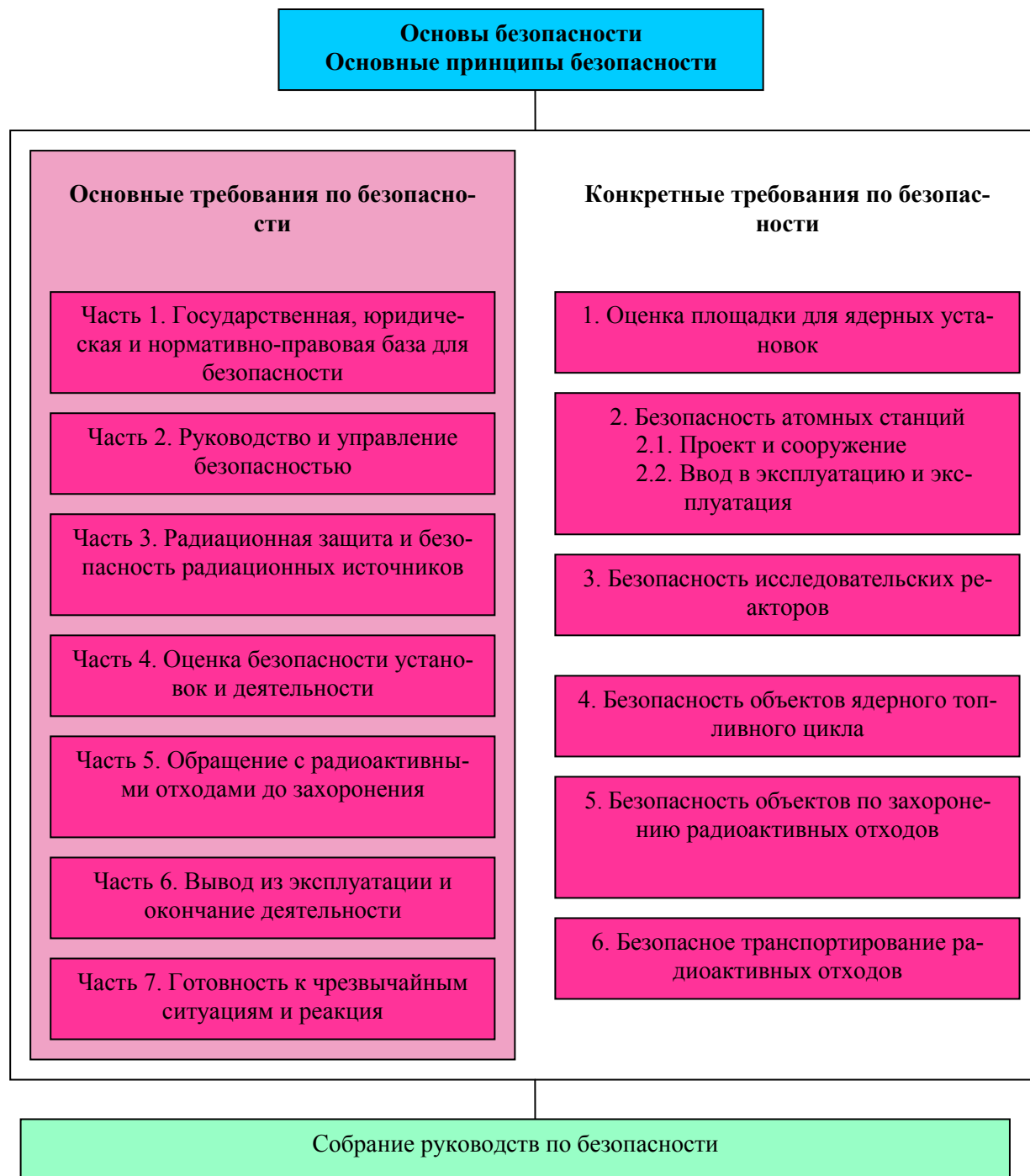


Рисунок 2 – Структура стандартов безопасности МАГАТЭ

Полный перечень действующих стандартов МАГАТЭ по безопасности объектов по для захоронению радиоактивных отходов можно получить на сайте МАГАТЭ в Интернете: <http://www-ns.iaea.org/standards/documents/default.asp?s=11&l=90&sub=40>

Структура документов, содержащих требования и рекомендации МАГАТЭ к обеспечению безопасности захоронения РАО, также иерархична и включает в себя, как общие и

специальные требования безопасности, так и общие и специальные или конкретные руководства по безопасности. В основе всей пирамиды требований находятся «Основополагающие принципы безопасности», Fundamental Safety Principles, Series No. SF-1. Цель данной публикации – определить основополагающую цель безопасности, принципы и концепции безопасности, на базе которых разрабатываются нормы МАГАТЭ по безопасности и его связанная с безопасностью программа. Соответствующие требования излагаются в публикациях категории Требования безопасности. Руководящие материалы по выполнению этих требований приводятся в соответствующих руководствах по безопасности.

В качестве основополагающей цели данный документ определяет защиту людей и охрану окружающей среды от вредного воздействия ионизирующего излучения. В документе определены десять основных принципов безопасности, которые распространяется на все виды установок и деятельности, включая захоронение РАО в геологические формации:

Ответственность за обеспечение безопасности. Данный принцип подразумевает, что основную ответственность за обеспечение безопасности несет лицо (организация), которое отвечает за установку или деятельность, связанную с радиационными рисками. То есть, организация или лицо, имеющее соответствующую лицензию – эксплуатирующая организация, лицензиат. (В случае, когда по разным причинам лицензиат не имеет официального разрешения, он, тем не менее, также несет ответственность).

Роль правительства. Данный принцип подразумевает, что должен быть создан эффективный правовой механизм регулирования безопасности на уровне государства, в том числе независимый регулирующий орган.

Руководство и управление в интересах обеспечения безопасности. В организациях, осуществляющих виды деятельности в области использования атомной энергии, должна быть создана система управления, ориентированная на обеспечение безопасности.

Обоснование установок и деятельности. Эксплуатация ядерных установок и деятельность, связанная с радиационными рисками, должны приносить общие положительные результаты, с учетом всех возможных последствий такой деятельности.

Оптимизация защиты. Для обеспечения безопасности должны приниматься все возможные разумные, реально осуществимые меры.

Ограничение рисков в отношении физических лиц. Меры по контролю за радиационными рисками должны обеспечивать, чтобы ни одно физическое лицо не подвергалось неприемлемому риску нанесения вреда.

Защита нынешнего и будущего поколений от радиационных рисков.

Предотвращение аварий. Необходимо предпринимать все практически возможные усилия для предотвращения и смягчения последствий ядерных и радиационных аварий.

Аварийная готовность и реагирование. Должны быть приняты меры по обеспечению аварийной готовности и реагирования в случае ядерных или радиационных инцидентов.

Защитные меры по уменьшению имеющихся или нерегулируемых радиационных рисков должны быть обоснованы и оптимизированы.

Каждый из этих принципов раскрыт в SF-1, а их реализация более детально выражена в серии Общих требований по безопасности (General Safety Requirements), к которым относятся [2-21].

Структура действующих в Российской Федерации нормативных документов тоже носит иерархический характер (Рисунок 3). Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии, которые можно назвать аналогом стандартов безопасности МАГАТЭ, включают:

- основные принципы, нормы и требования безопасности;
- требования безопасности к размещению, проектированию и сооружению применительно к объекту в целом, отдельным его системам, оборудованию;
- требования безопасности при эксплуатации;
- требования безопасности при выводе из эксплуатации (закрытии).



Рисунок 3 – Иерархическая структура законодательных и нормативных документов в Российской Федерации

Согласно ФЗ-190 [22], захоронение радиоактивных отходов (далее также - захоронение) - безопасное размещение радиоактивных отходов в пункте захоронения радиоактивных отходов без намерения их последующего извлечения. Требования безопасности захоронения определяются законодательными документами и разрабатываемыми на их основе правилами и стандартами в области радиационной и санитарной безопасности. Захоронению подлежат РАО, отвечающие критериям приемлемости РАО для захоронения в ПЗРО. Критерии приемлемости РАО для захоронения устанавливаются в проекте и эксплуатационной документации ПЗРО в соответствии с требованиями нормативных документов.

Принципы, критерии и основные требования безопасности при захоронении РАО в России сформулированы в НП-055-04 «Захоронение радиоактивных отходов. Принципы, критерии и основные требования безопасности» [23]. Согласно НП-055-04 безопасность пункта захоронения радиоактивных отходов (далее – ПЗРО) – свойство ПЗРО при нормальной эксплуатации и нарушениях нормальной эксплуатации, включая аварии, ограничивать радиационное, а также другие сопровождающие его воздействия на работников (персонал), население и окружающую среду установленными пределами.

Радиационное воздействие ПЗРО на работников (персонал), население и окружающую среду не должно приводить к превышению установленных нормативными документами [24, 25] дозовых пределов облучения работников (персонала) и населения, а также выбросам и сбросам радиоактивных веществ в окружающую среду в количествах, превышающих пределы, установленные в соответствии нормативными правовыми актами. Оценка безопасности захоронения РАО с использованием дозового критерия состоит в определении фактических доз облучения путем непосредственных измерений в процессе захоронения, а также ожидаемой дозы – на основании моделирования различных этапов изоляции отходов.



Рисунок 4 – Схема ФНП и стандартов МАГАТЭ в области обращения с РАО

В федеральном законе ФЗ-2395-1 «О недрах» [26], а также в ФЗ-170 «Об охране окружающей среды» [27] содержится одно из основных требований к захоронению отходов – требование локализации, которое определяется геологическими и гидрогеологическими условиями, а также динамикой эксплуатации глубоких хранилищ. Ореолы распространения в геологической среде компонентов РАО должны находиться в заранее определяемых пределах ограниченного объема недр – границах горного отвода, устанавливаемых на основании прогнозных расчетов. Соответствие этому критерию проверяется при проведении контрольных наблюдений за положением контура отходов в геологической среде и прогнозировании миграции компонентов из глубокого хранилища.

Учитывая особенности захоронения РАО в глубокие геологические формации, такие как значительное удаление РАО от области деятельности человека, медленное протекание геологических процессов, а также очень большие промежутки периода потенциальной опасности высокоактивных и среднеактивных долгоживущих РАО, подлежащих глубинному захоронению, основным средством оценки соответствия проекта и реальной ситуации требованиями безопасности являются прогнозные расчёты оценки безопасности и отчёт по обоснованию безопасности, которые должны периодически (не реже одного раза в 10 лет) обновляться.

В настоящее время в соответствии с положениями ФЗ-190 и постановления Правительства РФ от 19 октября 2012 г. N 1069 [28] разработан окончательный проект внесения изменений в НП-055-04 и осуществляется разработка федеральных норм и правил в области использования атомной энергии «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения».

Литература

1. Fundamental Safety Principles Series No. SF-1, IAEA, Vienna, 2006.
2. Arrangements for Preparedness for a Nuclear or Radiological Emergency Safety Guide. Series No. GS-G-2.1, IAEA, Vienna, 2007.
3. Application of the Management System for Facilities and Activities Safety Guide. Series No. GS-G-3.1, IAEA, Vienna, 2006.
4. The Management System for Technical Services in Radiation Safety Guide. Series No. GS-G-3.2, IAEA, Vienna, 2008.

5. The Management System for the Processing, Handling and Storage of Radioactive Waste Safety Guide. Series No. GS-G-3.3, IAEA, Vienna, 2008.
6. Classification of Radioactive Waste General Safety Guide. Series No. GSG-1, IAEA, Vienna, 2009.
7. Criteria for Use in Preparedness and Response for a Nuclear or Radiological Emergency General Safety Guide. Series No. GSG-2, IAEA, Vienna, 2011.
8. Use of External Experts by the Regulatory Body. Series No. GSG-4, IAEA, Vienna, 2013.
9. Occupational Radiation Protection Safety Guide. Series No. RS-G-1.1, IAEA, Vienna, 1999.
10. Assessment of Occupational Exposure Due to Intakes of Radionuclides Safety Guide. Series No. RS-G-1.2, IAEA, Vienna, 1999.
11. Assessment of Occupational Exposure Due to External Sources of Radiation Safety Guide. Series No. RS-G-1.3, IAEA, Vienna, 1999.
12. Building Competence in Radiation Protection and the Safe Use of Radiation Sources Safety Guide. Series No. RS-G-1.4, IAEA, Vienna, 2001.
13. Environmental and Source Monitoring for Purposes of Radiation Protection Safety Guide. Series No. RS-G-1.8, IAEA, Vienna, 2005.
14. Categorization of Radioactive Sources Safety Guide. Series No. RS-G-1.9, IAEA, Vienna, 2005.
15. Regulatory Control of Radioactive Discharges to the Environment Safety Guide. Series No. WS-G-2.3, IAEA, Vienna, 2000.
16. Predisposal Management of Low and Intermediate Level Radioactive Waste Safety Guide. Series No. WS-G-2.5, IAEA, Vienna, 2003.
17. Predisposal Management of High Level Radioactive Waste Safety Guide. Series No. WS-G-2.6, IAEA, Vienna, 2003.
18. Remediation Process for Areas Affected by Past Activities and Accidents Safety Guide. Series No. WS-G-3.1, IAEA, Vienna, 2007.
19. Release of Sites from Regulatory Control on Termination of Practices Safety Guide. Series No. WS-G-5.1, IAEA, Vienna, 2006.
20. Safety Assessment for the Decommissioning of Facilities Using Radioactive Material Safety Guide. Series No. WS-G-5.2, IAEA, Vienna, 2009.
21. Storage of Radioactive Waste Safety Guide. Series No. WS-G-6.1, IAEA, Vienna, 2006.
22. ФЗ-190 «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» от 11.07.2011.
23. НП-055-04 «Захоронение радиоактивных отходов. Принципы, критерии и основные требования безопасности» от 05.01.2005.
24. НРБ-99/2009 «Нормы радиационной безопасности» от 07.07.2009.
25. СП 2.6.1.2612-10 «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности» (ОСПОРБ-99/2010) от 26.04.2010.
26. ФЗ-2395-1 «О недрах» от 21.02.1992.
27. ФЗ-170 «Об использовании атомной энергии» от 21.11.1995.
28. Постановление правительства РФ от 19 октября 2012 г. N 1069 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ГИДРОЛИТИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ БАЗАЛЬТОПОДОБНЫХ И ФОСФАТНЫХ МАТРИЦ, ВКЛЮЧАЮЩИХ КОМПОНЕНТЫ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Кузнецов Д.Г., Попов И.Б., Иванов В.В., Ершов Б.Г.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, smith@ipc.rssi.ru

В результате переработки ядерных материалов накоплено большое количество жидких радиоактивных отходов [1-3]. Общепринято, что с экологической точки зрения наиболее безопасным методом обращения с ними является их иммобилизация и последующее хранение, и захоронение в отвержденном виде. Ранее разработан метод отверждения таких отходов в виде алюмофосфатных стекол [4]; он внедрен в промышленность [5].

Однако указанный метод, несмотря на технологическую простоту, имеет ряд недостатков. К ним относятся достаточно низкая скорость выщелачивания радионуклидов, сравнительно узкий интервал подходящих составов стекол и большая степень кристаллизации при высоких температурах. Поэтому нами разработан метод обращения с радиоактивными отходами путем использования базальтов и базальтоподобных систем на основе каменного литья в качестве матриц для иммобилизации.

Предварительные исследования по включению различных компонентов высокорadioактивных отходов (ВАО), главным образом актинидов, в состав ряда горных пород привели к выводу [6], что одной из наиболее перспективных систем для этой цели является базальтоподобная матрица на основе каменного литья, которая представляет собой переплавленную шихту, состоящую из порфирита, модифицированного 15 вес. % хромита железа (FeCr_2O_4) с добавкой 7-12 масс. % B_2O_3 , и без этой добавки. Преимущества применения каменного литья связаны с тем, что в отличие от исходных горных пород оно более однородно и из него удалены полностью или частично летучие соединения. Эти обстоятельства существенны с точки зрения радиохимических технологий. Состав каменного литья приведен в работе [7]. Сравнительные характеристики матриц, предложенных для включения в них различных компонентов радиоактивных отходов, а также сопоставление и анализ методов их синтеза приведены в работах [8, 9].

Известно, что стекла, содержащие высокоактивные отходы, термодинамически неустойчивы, и с течением времени подвергаются кристаллизации, которая может влиять на их свойства. Так, в работе [10] было показано, что фазовые превращения в высокорadioактивных материалах, имеющие место при их самооблучении, приводят к изменению их химических свойств. Главным образом это касается такого важного параметра, как устойчивость к выщелачиванию в воде.

Исследовано влияние кристаллизации, обусловленной собственным альфа - облучением, на выщелачивание водой базальтоподобных матриц с включенными в них альфа - излучающими компонентами радиоактивных отходов. Измерено как суммарное выщелачивание, так и выщелачивание радионуклида (плутония, америция). Обнаружено, что хотя радиационная кристаллизация и приводит к некоторому возрастанию скорости выщелачивания, этот процесс носит кратковременный характер, и изменения находятся в пределах, допустимых для практического применения исследованных матриц. В общем случае кристаллизация боробазальтовых систем, в том числе и под влиянием самооблучения, не ухудшает существенно их гидролитической устойчивости.

Проведены исследования по воздействию термического отжига на устойчивость боросиликатных систем по отношению к их кристаллизации и влиянию этого процесса на гидролитическую устойчивость материалов. Исследовались системы, содержащие фракцию РЗЭ+ТУЭ и фракцию Cs+Sr. Для боробазальтовых матриц, содержащих фракцию РЗЭ+ТУЭ, отжиг в диапазоне температур 400⁰С - 600⁰С приводит к заметному снижению скорости выщелачивания в воде. Для боробазальтовой системы, содержащей компоненты отходов фрак-

ции Cs+Sr, эффекта изменения скорости выщелачивания в результате термического отжига отчетливо не наблюдается, по крайней мере, до температуры 600⁰С.

Проведены исследования по воздействию термического отжига на устойчивость борфосфатных систем по отношению к их кристаллизации и влиянию этого процесса на гидролитическую устойчивость материалов. Исследовались системы, содержащие фракцию Cs+Sr. Показано, что отжиг при температуре 400 - 500⁰С приводит к заметному снижению скорости выщелачивания. Увеличение температуры отжига до 600⁰С влечет кристаллизацию стекла и существенное увеличение скорости выщелачивания материалов.

Литература

1. Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин и др. // Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. 1994, М. Атомиздат.
2. Bradley D.J., Frank C.W., Mikerin Y. // Physics Today. 1996 (April). P. 40-45.
3. Schneider L., Herzot Ch., Leibscher B. et al //Prog. Intern. Conf. on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation ICEM 97 (Singapore, October12-16, 1997). P. 381-385.
4. Brezhneva N.E., Minaev A.A., Oziraner S.N. // Symposium on Sciences Underlying Radioactive Waste Management, Materials Research Society Annual Meeting (Boston, November 28- December 1, 1978). N.Y. Premium Press, 1979. V. 1. P. 43-50.
5. Поляков А.С., Борисов Г.Б., Дзекун Е.Г., Медведев Г.М. // Атомная энергия. 1994. Т. 76. С. 183-185.
6. Попов И.Б., Иванов В.В., Минаев А.А., Кузнецов Д.Г. и др. // Труды II Межд. семинара НКК МНТЦ (Снежинск, 21-25 июня 1999 г.). М.: ВНИИТФ, 1999. Сессия 5. С. 78.
7. Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Попов И.Б., Ершов Б.Г. // Радиохимия, 2009, 51, №1, с. 63-66.
8. Кузнецов Д.Г., Ершов Б.Г., Минаев А.А., Попов И.Б. и др. // «Вопросы Радиационной Безопасности», №1, 2006, стр. 13-19.
9. Минаев А.А., Кузнецов Д.Г., Попов И.Б. и др. // «Вопросы радиационной безопасности». 2002. № 4. С. 24-29.
10. Попов И.Б., Иванов В.В., Минаев А.А., Кузнецов Д.Г. и др. // Химия высоких энергий, 2002, 36, №2, с. 85-88.

ОБРАЩЕНИЕ С ОТРАБОТАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Лаверов Н.П.¹, Юдинцев С.В.¹, Стефановский С.В.^{2,3}

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Старомонетный пер., 35. 119017 Москва. syud@igem.ru

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31. 119071 Москва. profstef@mtu-net.ru

³ ФГУП «РАДОН», 7-й Ростовский пер., 2/14. 119121 Москва.

В докладе рассмотрены подходы к обращению с высокорadioактивными материалами различных топливных циклов – открытого (без регенерации облученного ядерного топлива, ОЯТ) и замкнутого, с его переработкой разными технологиями. Проанализированы главные факторы, влияющие на состав высокоактивных отходов (ВАО) и способы их иммобилизации (Таблица 1): тип исходного топлива; глубина выгорания и длительность хранения ОЯТ до переработки; технологии регенерации ОЯТ и фракционирования ВАО; физико-химические особенности отходов (химический и радионуклидный состав, тепловыделение); структурно-химические свойства матрицы ВАО и технология ее получения, особенности геологического хранилища отвержденных отходов. Охарактеризовано возможное значение трансмутации радионуклидов в снижении их экологической опасности. Отмечены особенности обращения с высокорadioактивными материалами уранового и ториевого ядерного топливного циклов.

Таблица 1. Факторы, влияющие на состав высокоактивных отходов и способы их изоляции.

Исходное топливо	Тип реактора (нейтронный спектр)	Глубина выгорания топлива
ОБЛУЧЕННОЕ ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО (ОЯТ)		
Время предварительной выдержки ОЯТ до его переработки (1–30 лет)	Технология переработки ОЯТ и фракционирования отходов: • экстракционная (PUREX, TRUEX, THOREX и др.) • пирохимическая в расплавах хлоридных солей • газо-фторидная при воздействии фтора и другие	
ВЫСОКОРАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ (ВАО) И ИХ ФРАКЦИИ		
Кондиционирование (добавление инертных матричных компонентов)		Определение оптимальных способов синтеза консервирующей матрицы (ХПС, ГП, ИПХТ)
Выбор среды (глины, соли, кристаллические породы) для хранилища в зависимости от тепловыделения отвержденных ВАО и периодов полураспада радионуклидов		

Важнейшая проблема завершающей стадии ядерного топливного цикла заключается в разработке экономически приемлемых способов изоляции радиоактивных материалов и их удаления из области жизнедеятельности человека. В настоящее время для высокоактивных отходов используется метод остекловывания, однако из-за нестабильности стекол имеются большие сомнения в его надежности. Разогрев повышает растворимость стекол в подземных водах и ведет к их быстрой кристаллизации с изменением свойств матрицы. Для снижения тепловыделения и объема отвержденных ВАО предлагается проводить их фракционирование с отдельными изоляцией и захоронением короткоживущих тепловыделяющих изотопов и наиболее опасных в отдаленной перспективе долгоживущих актинидов и продуктов деления.

Среди критериев отбора матриц для РЗЭ–актинидной фракции выделены структурно-химические, физико-химические и технологические факторы. Изучены свойства материалов в системе $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ [1–5], Ln – смесь лантанидов, близкая к соотношению в РЗЭ–актинидной фракции. По радиационной стойкости и устойчивости в растворах перспективны матрицы на основе пирохлора с отношением $\text{Zr} : \text{Ti}$ около 1 (Рис. 1). Изучено строение двух таких образцов, полученных прессованием – спеканием (ХПС) и индукционным плавлением в холодном тигле (ИПХТ) и кристаллизацией расплава [3–4]. Шихту для ХПС (образец П-1)

готовили из TiO_2 , ZrO_2 и $\text{PЗЭ}_2\text{O}_3$ с учетом формулы $\text{PЗЭ}_2(\text{TiZr})\text{O}_7$. Состав смеси РЗЭ, масс. %: 11.8 La_2O_3 , 23.0 Ce_2O_3 , 10.7 Pr_2O_3 , 38.9 Nd_2O_3 , 8.1 Sm_2O_3 , 1.3 Eu_2O_3 , 1.5 Gd_2O_3 , 4.7 Y_2O_3 (2 РЗЭ = 0.24 La + 0.46 Ce + 0.21 Pr + 0.75 Nd + 0.15 Sm + 0.02 Eu + 0.03 Gd + 0.14 Y). Радиусы Sm^{3+} и Nd^{3+} близки к Am^{3+} и Cm^{3+} , поэтому они служили имитаторами актинидов. Шихту прессовали в таблетки (200 атм.) и помещали в печь на 5 ч при 1400°C . Состав образца П-2 отвечал формуле пирохлора $(\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Gd})(\text{TiZr})\text{O}_7$ (масс. %: 14.6 TiO_2 , 22.4 ZrO_2 , 14.9 La_2O_3 , 15.0 Ce_2O_3 , 33.1 Gd_2O_3), его синтез проводили на лабораторной установке ФГУП «Радон».

Образец «П-1» состоит из изометричных зерен пирохлора (85 – 90 об. %) и кристаллов титаната РЗЭ (10 – 15%) с размером 5 – 15 микрон (Рис. 2). Их составы (Таблица 2) отвечают формулам: для пирохлора – $(\text{Y}_{0.23}\text{La}_{0.23}\text{Ce}_{0.37}\text{Pr}_{0.17}\text{Nd}_{0.53}\text{Sm}_{0.15}\text{Eu}_{0.04}\text{Gd}_{0.04})_{3.76}(\text{Ti}_{0.82}\text{Zr}_{1.18})_{2.0}\text{O}_{6.64}$; титаната РЗЭ – $(\text{Y}_{0.06}\text{La}_{0.63}\text{Ce}_{0.34}\text{Pr}_{0.21}\text{Nd}_{0.58}\text{Sm}_{0.11}\text{Eu}_{0.03}\text{Gd}_{0.02})_{3.98}(\text{Ti}_{1.95}\text{Zr}_{0.05})_{2.0}\text{O}_{6.97}$. Отмечаются меньшие вариации содержаний Ti^{4+} и Zr^{4+} в структуре титаната по сравнению с пирохлором. Образец «П-2» отличается более крупным размером зерен пирохлора (50 – 100 микрон) и их зональным строением (Рис. 1). Пирохлор составляет до 90% объема, остальная часть сложена титанатом РЗЭ и основной массой. Составы фаз в этих образцах имеют общие особенности: пирохлор богаче ZrO_2 и Gd_2O_3 , беднее TiO_2 и La_2O_3 по сравнению с титанатом (Таблица 2).

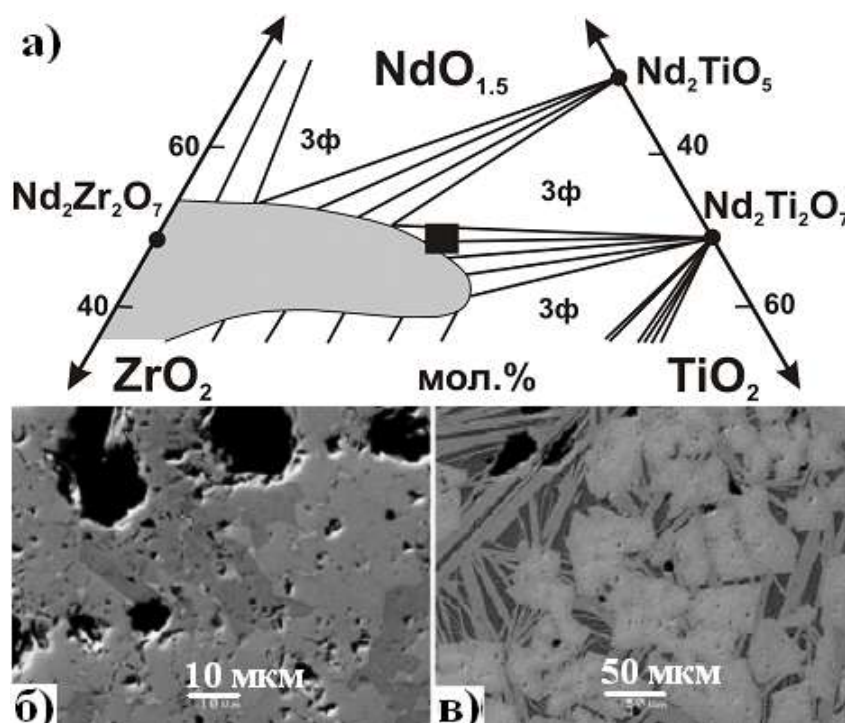


Рис. 1. Фазовое строение центральной части диаграммы: Nd_2O_3 – ZrO_2 – TiO_2 (а), данные [1]. Квадрат – положение составов керамик. Серое – поле пирохлора, заштриховано – двухфазная ассоциация, 3ф – область сосуществования трех фаз. Внизу: изображения образцов П-1 (б) и П-2 (в) в электронном микроскопе. Светлое – пирохлор, серое – титанат РЗЭ, черное – поры.

Таблица 2. Составы фаз (масс. %), данные СЭМ/ЭДС: пир – пирохлор, тит – титанат [3, 4].

Обр. / фаза	TiO_2	ZrO_2	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3
П-1 / пир	13.3	29.5	5.2	7.6	12.3	5.6	18.3	5.2	1.4	1.6
П-1 / тит	31.8	1.5	1.3	20.9	11.6	7.0	20.0	3.9	1.2	0.8
П-2 / пир*	9.2	30.3	-	10.3	11.9	-	-	-	-	38.3
П-2 / тит	32.4	< п.о.	-	25.9	17.4	-	-	-	-	24.3

Прочерк – элемент не вводили, п.о. – предел обнаружения (0.5 мас. %), * – среднее значение.

Другой тип матриц РЗЭ–актинидной фракции – керамики на основе рутила и титаната РЗЭ с ромбической структурой и формулой вида $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ [4]. Имитаторы РЗЭ–актинидной фракции входят только в титанат РЗЭ (Рис. 2, Таблица 3). Дальнейшие задачи – это изучение растворимости матриц в воде, радиационной устойчивости и физико-механических свойств.

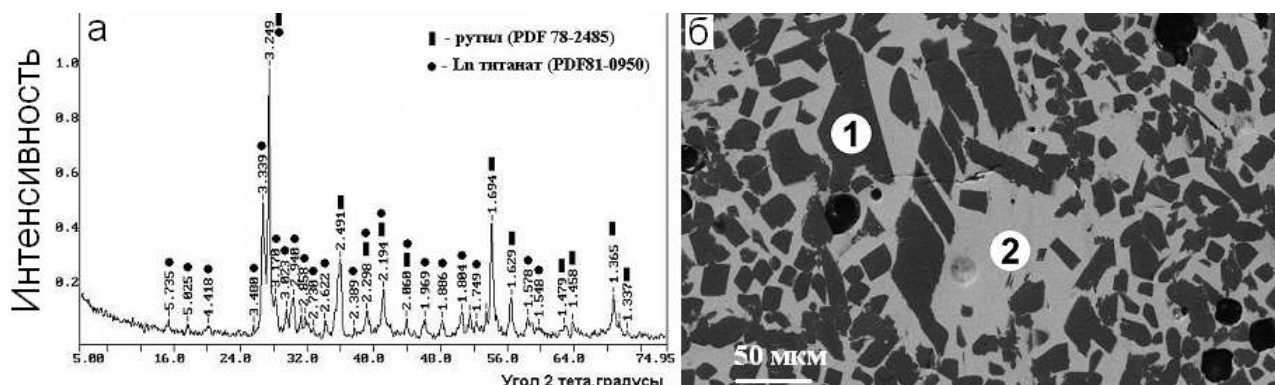


Рис. 2. Рентгенограмма (а) и СЭМ-изображение (б) матрицы: 1 – рутил; 2 – титанат РЗЭ [5]. Образец получен методом индукционного плавления в «холодном» тигле в ОАО ВНИИХТ.

Таблица 3. Составы (масс.%) образца кристаллической матрицы (Рис. 2) и слагающих ее фаз.

Фаза	TiO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
Образец	75.2	5.2	0.4	2.4	4.6	1.8	7.8	1.1	не опр.	0.2
Титанат	51.5	2.9	1.4	5.2	11.4	3.1	20.1	2.4	1.1	0.9
Рутил	92.4	7.6	< п.о.	< п.о.	< п.о.	< п.о.	< п.о.	< п.о.	< п.о.	< п.о.

Проведено обсуждение приемов иммобилизации солевого остатка от пирохимической переработки ОЯТ. Базовая технология обращения с такими отходами – это их конвертация в матрицу «содалит в стекле». Альтернативные ее варианты связаны с разработкой способов низкотемпературного синтеза содалитовой матрицы из растворов, а также дехлорированием отработанного солевого электролита и включением в стекло или кристаллические фазы.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках проекта № 13-05-00085-а.

Литература

1. Shoup S.S., Bamberger C.E., Tyree J.L. // J. Solid State Chemistry. 1996. V. 127. P. 231–239.
2. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Лившиц Т.С. и др. // Геохимия. 2010. № 1. С. 3–16.
3. Стефановский С.В., Князев И.А., Мясоедов Б.Ф. и др. // ФХОМ. 2013. № 3. С. 70–75.
4. Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Никонов Б.С. // Доклады АН. 2013 (в печати).
5. Юдинцев С.В., Готовчиков В.Т., Омеляненко Б.И. // Геоэкология. 2013. № 4. С. 383–392.

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОБОСНОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПУНКТОВ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Линге И.И., Уткин С.С.

*Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН,
Москва, ул. Большая Тульская, 52, uss@ibrae.ac.ru*

Проблеме обоснования безопасности объектов окончательной изоляции РАО в мировом масштабе - около 60 лет [1]. За этот период времени были выработаны и успешно реализуются решения по приповерхностному захоронению НАО и короткоживущих САО; существует также международное согласие в отношении того, что долгоживущие САО, ВАО и, при необходимости, ОЯТ необходимо захоранивать в глубоких геологических формациях [2]. Однако при наличии огромного количества планов и проведенных работ до настоящего времени существуют серьезные трудности с вводом в эксплуатацию объектов окончательной изоляции РАО в глубоких геологических формациях (таблица 1).

Таблица 1. Планируемый ввод в эксплуатацию объектов окончательной изоляции РАО в глубоких геологических формациях [0]

Австрия – нет планов	Германия – 2014 г. (Конрад)
Болгария – нет планов	Италия – вопрос открыт
Чехия – 2065 г.	Литва – дата не определена
Франция – 2025 г.	Румыния – 2049 г.
Венгрия – 2047 г.	Словения – 2066 г.
Япония – 2035 г.	Испания – 2035 г.
Нидерланды – после 2100 г.	Швеция – 2020 г.
Словакия – 2037 г.	Великобритания – 2040 г.
Бельгия – после 2025 г.	Южная Корея – вопрос открыт
Китай – после 2040 г.	Швейцария – 2040 г.
Финляндия – 2020 г.	США – вопрос открыт

Российские позиции по вопросу захоронения РАО обладают рядом принципиальных отличий от международной практики. В первую очередь, это связано с тем, что с начала 1960-х гг. в нашей стране используется технология глубинной закачки ЖРО в подземные горизонты. Это, с одной стороны, позволило локализовать огромные объемы ЖРО, ежегодно образующиеся на ФГУП «ГХК», ОАО «СХК» и ОАО «ГНЦ-НИИАР». С другой стороны, это на многие годы вперед (в том числе и до сих пор) снизило актуальность проблемы отверждения ЖРО.

И если в ряде зарубежных стран подземные лаборатории по захоронению РАО начали работать с конца 1970 гг., то отечественная научная, техническая и законодательная база в отношении захоронения твердых радиоактивных отходов была сформирована лишь сравнительно недавно.

Еще позже стартовали масштабные работы по решению проблем ядерного наследия в части обращения с РАО. В настоящее время в рамках федеральной целевой программы «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2008 год и на период до 2015 года» (ФЦП ЯРБ) реализуется около 80 таких мероприятий с объемом финансирования свыше 4 млрд. руб. В ходе выполнения работ накоплен опыт и получены референции по закрытию поверхностных водоемов-хранилищ ЖРО, извлечению РАО из пунктов хранения для переработки и последующего захоронения, в том числе из непроектных могильников, характеристики извлеченных РАО, сооружению новых пунктов хранения, созданию установок очистки ЖРО. В целом, определены перечень объектов и общие планы действий на ближайшие 15-20

лет. Работы планируется продолжить в ФЦП ЯРБ-2 (2016-2025 гг.). В настоящее время ведется ее формирование. В докладе представлены основные направления новой программы, касающиеся перевода в безопасное состояние объектов, содержащих РАО.

Коренное переосмысление проблемы завершающих стадий обращения с РАО (от долговременного хранения – к захоронению) высветило ряд новых аспектов в задачах по обоснованию безопасности пунктов захоронения. В первую очередь, они касаются детальности проработки всей совокупности вопросов (включая и малозначимые, на первый взгляд), относящиеся к стадии постэксплуатационной безопасности. Эта согласованная позиция международного научного сообщества, с одной стороны, разделяется российским регулятором, с другой же – до сих пор в полном объеме ни разу не была применена на практике в связи с поздним началом работ по захоронению РАО.

Эту ситуацию наглядным образом демонстрируют пока еще предварительные результаты Миссии МАГАТЭ по оценке соответствия российской практики глубинного захоронения ЖРО требованиям по безопасности МАГАТЭ. Даже в этом, наиболее проработанном с точки зрения захоронения РАО вопросе, по мнению независимых международных экспертов существуют пробелы, главным образом относящиеся к полноте и системному пониманию рассматриваемых вопросов, а также демонстрации безопасности.

Примерно в этом же ключе были сформулированы рекомендации межотраслевого семинара «Обоснование безопасности пунктов захоронения радиоактивных отходов на базе современных моделей переноса радионуклидов в геологических формациях и инженерных барьерах», состоявшегося в мае 2011 г. в ИБРАЭ РАН. Семинар при этом показал, что по рассмотренному вопросу имеются и существенные заделы, позволившие по некоторым рекомендациям (в первую очередь, касающимся моделирования), довольно оперативно приступить к активным действиям: в настоящее время разрабатывается расчетный код GeRa, который позволит решать широкий комплекс задач обоснования безопасности пунктов захоронения РАО, связанных с геофильтрацией и геомиграцией радионуклидов.

Между тем необходимо отметить, что вопросы методического сопровождения до сих пор остаются открытыми.

Учитывая, что в ближайшем будущем предстоит построить и ввести в эксплуатацию ряд пунктов приповерхностного захоронения НАО и САО, а также пункт глубинного захоронения ВАО, проект которого будет обсуждаться, в том числе, и на международном уровне, российская методологии обоснования безопасности пунктов захоронения РАО должна быть существенно модернизирована.

Помимо практических работ по безопасности РАО, предусматриваемых проектом ФЦП ЯРБ-2, в настоящем докладе рассматриваются вопросы методического характера: основные ограничения существующих российских подходов к обоснованию безопасности пунктов захоронения РАО, а также проблемы организации междисциплинарных работ в этой области. Предлагаются решения по гармонизации этих аспектов с международной практикой.

Литература

1. The Disposal of Radioactive Waste on Land. Report of the Committee on Waste Disposal of the Division of Earth Sciences. Publication 519. National Academy of Sciences – National Research Council. Washington D.C. September 1957.
2. Proposal for a Council Directive on the management of spent fuel and radioactive waste. Brussels, 3.11.2010. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2010:0618:FIN:EN:PDF>
3. Neil Chapman. The Principles and Concept of Geological Disposal // ITC School of Underground Waste Storage and Disposal: An Introduction to Safety Evaluation of Geological Repositories for Radioactive Wastes. Stockholm, April 4th to 6th 2011.

УСТОЙЧИВОСТЬ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ ПИРОХЛОРОВЫХ И ГРАНАТОВЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНИДОВ

Лившиц Т.С.¹, Джанг Д.²

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017 Москва, Старомонетный пер. 35, lita_232@yahoo.com

²University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109-1005, USA

Фазы со структурами пирохлора (Ewing *et al.*, 2004; Лаверов и др., 2008) и граната (Юдинцев, 2003; Лившиц, 2010) рассматриваются в качестве потенциальных консервирующих матриц РЗЭ и актинидов, выделенных из жидких высокоактивных отходов (ВАО). Радиоактивный распад изотопов вызывает нарушение в структуре матрицы, что со временем приведет к ее аморфизации. Это делает актуальным изучение радиационно-индуцированных процессов разрушения кристаллической решетки фаз и их влияния на изоляционные свойства матриц.

В настоящей работе изучена устойчивость (определены критические дозы и температуры аморфизации) к облучению ускоренными ионами Kr^{2+} искусственных пирохлоров и гранатов различного состава (табл. 1). Образцы синтезированы спеканием спрессованных компонентов исходной шихты при 1300–1350°C за 5 часов. Ионное облучение осуществлено на ускорителе в Аргонской национальной лаборатории (США).

Таблица 1. Рассчитанные формулы пирохлоров (Pyr) и гранатов (G) в образцах.

Образец	Целевая фаза
Pyr-Sn	$(La_{0.26}Ce_{0.50}Pr_{0.21}Nd_{0.75}Sm_{0.17}Eu_{0.11}Gd_{0.08})(U_{0.08}Sn_{1.87})O_7$
Pyr-Sn-Zr	$(La_{0.24}Ce_{0.42}Pr_{0.20}Nd_{0.78}Sm_{0.16}Eu_{0.10}Gd_{0.08})(U_{0.06}ZrSn_{0.97})O_7$
Pyr-Zr	$(La_{0.23}Ce_{0.47}Pr_{0.22}Nd_{0.72}Sm_{0.16}Eu_{0.1}Gd_{0.07})(U_{0.04}Zr_{1.98})O_7$
Sn-1	$(Ca_{1.09}Gd_{1.23}Ce_{0.43})(Sn_{1.16}Fe_{0.84})Fe_{3.0}O_{12}$
G-1	$(Ca_{1.64}Ce_{0.41}Nd_{0.42}La_{0.18}Pr_{0.18}Sm_{0.14}Gd_{0.04})Zr_{1.27}Fe_{3.71}O_{12}$

Увеличение времени (дозы) облучения приводит к изменению картин электронной дифракции искусственных минералов (рис. 1 и 2). На электронограммах исходных образцов (доза облучения равна нулю) имеются все типичные для пирохлоров и гранатов дифракционные максимумы. Дальнейшее облучение приводит к их размыванию и появлению кольцевых отражений, а затем и к полному исчезновению точечных максимумов, что указывает на полную аморфизацию исследуемых фаз.

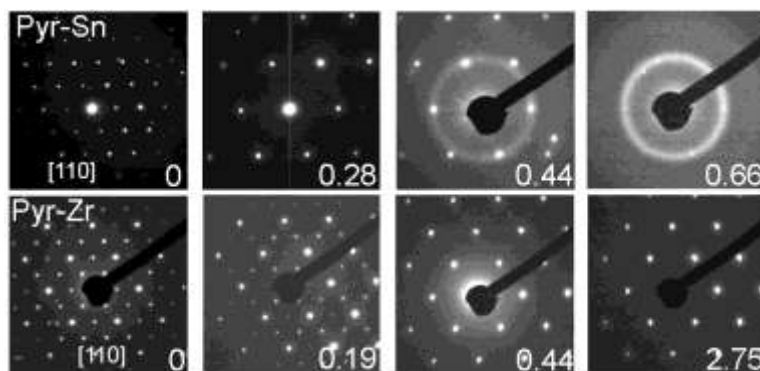


Рис. 1. Изменение картин электронной дифракции по мере облучения пирохлоров образцов Pyr-Sn (25°C) и Pyr-Zr (-223 °C). Здесь и на рис. 2: числа в правом нижнем углу – значения дозы облучения в количестве смещений на атом.

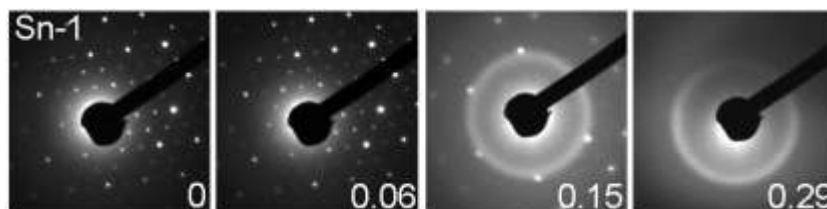


Рис. 2. Изменение картин электронной дифракции граната образца Sn-1.

Для пироксоровых матриц выявлена зависимость радиационной устойчивости от состава: с увеличением содержания Zr возрастает их устойчивость к облучению. Пироксор, в котором октаэдрические позиции полностью заселены ионами Zr^{4+} , не аморфизуется даже при температуре $-223^{\circ}C$ (табл. 2). Для матриц с пироксоровой структурой характерны более высокие критические дозы при $25^{\circ}C$ и более низкие критические температуры аморфизации, чем для гранатов (табл. 2, рис. 3).

Табл. 2. Радиационная устойчивость пироксоров и гранатов при облучении $1MэВ Kr^{2+}$

Образец	Sn-1	G-1	Pyр-Sn	Pyр-Sn-Zr	Pyр-Zr
$d_c (25^{\circ}C)$, смещ/ат	0.29	0.37	0.75	1.3	>2.5
T_c , $^{\circ}C$	600	500	377	207	<-223

Консервирующие матрицы на основе всех изученных фаз, за исключением цирконатного пироксора, будут аморфизованы за время нахождения в геологическом хранилище. В тоже время присутствие в ВАО изотопов с большими периодами полураспада определит меньшую интенсивность повреждающего воздействия на матрицы с реальными актинидами по сравнению с результатами ускоренных экспериментов. Поэтому в подземном хранилище для разрушения структуры пироксоровых и гранатовых матриц потребуются более высокие дозы облучения в сравнении с данными опытов по их ионной бомбардировке.

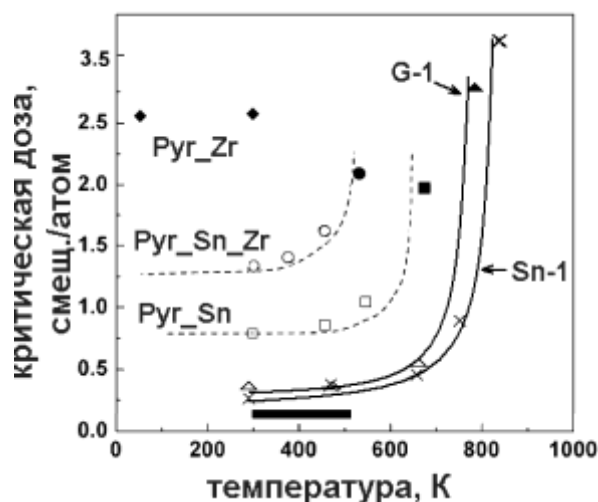


Рис. 3. Зависимость критической дозы облучения от температуры. Закрашенные символы – кристаллическое состояние, незакрашенные – аморфизованные полностью или частично. Горизонтальная черта – вероятный интервал температур в подземном хранилище.

Литература

1. Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. // Journal of applied physics. 2004. V. 95. № 11. P. 5949–5971.
2. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И. и др. М.: ИГЕМ РАН, 2008.
3. Юдинцев С.В. // Геология руд. месторождений. 2003. Т. 45. № 2. С. 172–187.
4. Лившиц Т.С. // Геология руд. месторождений. 2010. Т. 52 № .1 С. 53–64.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ВАО: ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

Логунов М.В.¹, Тананаев И.Г.¹, Мясоедов Б.Ф.²

¹ ФГУП «ПО «Маяк», *cpl@po-mayak.ru*

² ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

В ходе экстракционной переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) образуются жидкие высокоактивные азотнокислые солесодержащие отходы (ВАО), в состав которых входят так называемые «минорные» актиниды - нептуний (если он не был извлечен в PUREX-процессе или был извлечен только частично), америций, кюрий и продукты деления, а также остаточные (следовые) количества урана и плутония. Проблема обращения с ВАО может быть решена двумя путями: отверждение отходов без предварительного кондиционирования совместно с долго-, средне- и короткоживущими излучателями, либо с предварительным фракционированием радионуклидов в соответствии с их химическими свойствами и периодами полураспада.

На наш взгляд, фракционирование с извлечением остатков урана и плутония, «минорных» актинидов, РЗЭ, ⁹⁹Tc, ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs повышает безопасность хранения переработанных отходов, прежде всего, за счет появления возможности отверждения опасных радионуклидов в индивидуальных специфических матрицах в минимальном объеме, а также трансмутации актинидов и ультрадолгоживущих осколочных нуклидов в короткоживущие или стабильные изотопы.

Проблема фракционирования ВАО с выделением долгоживущих радионуклидов, в первую очередь, актинидов стоит перед всеми странами, развивающими ядерную энергетику. За последние 15-20 лет создан и проверен на реальных объектах ряд процессов эффективного извлечения актинидов из ВАО. Процессы на основе алкилфосфорных кислот (АК), фосфиноксидов (ФОР) или карборанов (ХДК) позволяют извлекать актиниды только при ограничении концентрации азотной кислоты в растворе ВАО не выше 0.1-0.5; 1.0 и 1.5 моль/л, соответственно, что требует предварительной нейтрализации или разбавления отходов. Это приводит к существенному увеличению их объема. Резэкстракция осуществляется растворами HNO₃ высокой концентрации, что нежелательно. TRUEX- и DIAMEX- процессы на основе карбамоилфосфиноксидов и диамидов дикарбоновых кислот, соответственно, позволяют работать в широком диапазоне кислотности без корректировки состава ВАО, а резэкстракцию осуществлять слабыми растворами кислот в присутствии комплексонов. По опубликованным данным трудно оценить количество вторичных отходов в процессах и сопоставить различные технологии по этому параметру. Все процессы в большей или меньшей степени нуждаются в доработке [1-3].

АК, диамида, монофункциональные нейтральные фосфорорганические соединения (ФОР) хорошо совместимы с парафиновыми разбавителями, так же, как и их комплексы с металлами. Бифункциональные нейтральные фосфорорганические соединения (БНФОС), как например карбамоилфосфиноксиды, требуют добавления к этим разбавителям солибилизаторов (ТБФ, октанол и др.) для предотвращения образования третьей фазы. АК и ФОР относительно недороги и выпускаются на промышленной основе. Бифункциональные соединения (карбамоилфосфиноксиды, диамида), напротив, являются дорогими реагентами, хотя их стоимость может колебаться в больших пределах в зависимости от их структуры. Ориентировочная стоимость одного из дорогих реагентов для TRUEX-процесса, содержащего в структуре два различных заместителя при атоме фосфора, колеблется от 60 до 100 тыс. \$ за кг, а семейство диамидов - примерно в 10 раз дешевле. Однако высокая стоимость упомянутых реагентов, во многом, связана с тем, что они пока не выпускаются в промышленных масштабах.

Все схемы позволяют в случае необходимости организовать разделение актинидов и лантанидов, а также выделение в отдельные фракции U+Pu+Np и Am +Cm, однако ни одна из технологий не предусматривает наряду с выделением актинидов выделения в отдельные фракции и других долгоживущих радионуклидов в рамках одноэкстрагентной схемы. Только технология на основе ХДК позволяет выделять в одну фракцию одним экстрагентом актиниды, РЗЭ, ^{90}Sr и ^{137}Cs .

Единственной в мире технологией, реализованной в опытно-промышленном масштабе, является схема извлечения цезия и стронция из ВАО органическими растворами ХДК (DCC-процесс), которая была разработана ФГУП «НПО Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» и внедрена на ФГУП «ПО «Маяк» на установке УЭ-35. Экстракция цезия, стронция и других элементов дикарболлидом кобальта, который является анионом с зарядом (-1), происходит в результате извлечения в органическую фазу ионной пары Cs^+B^- (B^- - анион ХДК). Константы экстракционного обмена катиона цезия на протон органического реагента значительно понижается с ростом кислотности водного раствора, что обуславливает возможность эффективной реэкстракции цезия. Стронций извлекается из азотнокислых растворов в 10^3 раз хуже цезия, что связано с различием гидрофильного характера катионов элементов. Извлечение стронция ХДК достигается введением в состав экстракционной системы полиэтиленгликоля (ПЭГ), обладающего синергетическим воздействием и повышающим коэффициент распределения стронция в $\sim 10^3$ раз даже из сильноокислых сред. Цезий экстрагируется смесями ХДК - ПЭГ несколько хуже, чем в отсутствие ПЭГ, однако степень его извлечения достаточна для проведения успешного технологического процесса.

На ФГУП «ПО «Маяк» на момент пуска установки УЭ-35 (1995-1996 гг.) в 13 емкостях-хранилищах находилось 4315 м^3 высокозасоленных старых отходов, практически не подлежащих прямому отверждению. Установка проработала в периодическом режиме до 2007 года, наиболее активная эксплуатация осуществлялась в 1996-2003 годах. Основные результаты работы установки УЭ-35 представлены в табл. 1.

Табл. 1. Результаты промышленных испытаний фракционирования ВАО на «ПО «Маяк»

Год	Продолжительность операций, (в месяцах)	Характеристики переработанных ВАО	
		Объем, м^3	Общая β -активность, кКи
1996	3	210	11886
1998	2,5	95	6539
1999	~1	62	1498
2000-2001	~15	864	26846
2002	6	214	3420
2003	3,5	185	3860
Всего:	31	1630	54049

С 1998 года на участке фракционирования извлекали не только цезий-137 и стронций-90, но и большую часть фракции актинидов и РЗЭ с целью перевода воднохвостовых растворов в разряд среднеактивных отходов. Комплексная переработка ВАО включала следующие технологические процессы: подготовка исходного раствора путем осветления (3-кратное отстаивание и фильтрование через двойной слой зернистых материалов) и разбавления конденсатом до содержания $250 \pm 25 \text{ г/л}$ суммы нитрат-ионов; экстракционное извлечение цезия и стронция в режиме совместной экстракции-реэкстракции на установке УЭ-35 с использованием смеси хлорированного дикарболлида кобальта и полиэтиленгликоля в нитроароматическом разбавителе; разрушение гидразин-нитрата в совместном реэкстракте цезия и стронция и выдача концентрата цезия и стронция на упаривание и остекловывание; переработка рафинатов установки УЭ-35 методом оксалатного осаждения с целью извлечения альфа-активных радионуклидов (америций, кюриев, следы урана и плутония) и бета-активных РЗЭ, выдача декантатов после нейтрализации в водоем-хранилище САО; растворение осадка оксалатов ТПЭ (ТУЭ) и РЗЭ в азотной кислоте при температуре $90-95^\circ\text{C}$ с получением концентрата, направляемого на остекловывание. С 1999 г. часть концентрата стронция и цезия

направлялась на селективное извлечение цезия для осуществления производственных программ по выпуску препарата цезия-137.

Итоговые сбросы цезия и стронция с воднохвостовыми растворами составили менее 2%. Средние потери разбавителя за счет его растворимости в водных средах составили ~2,3 л на 1 м³ суммарных технологических продуктов. Переработка воднохвостовых растворов оксалатным осаждением позволяла удалить до 90% альфа-излучателей и до 70-80% радионуклидов РЗЭ.

Наряду с развитием и эксплуатацией технологии на основе ХДК специалистами ВНИИХТ и ФГУП «ПО «Маяк» с начала 1980-х годов проводилась разработка технологии фракционирования ВАО на основе краун-эфиров. В конце 1980-х годов на ФГУП «ПО «Маяк» прошли опытно-промышленные испытания технологии извлечения стронция-90 в системе, содержащей в качестве активного компонента дициклогексил-18-краун-6. В результате испытаний было переработано 106 м³ ВАО и выделено более 1,5 млн. кюри стронция-90 с кратностью концентрирования от 4 до 7. В 1990-х годах разработка технологии была продолжена в направлении создания комплексной, схемы, позволяющей извлекать не только стронций, но и цезий. Итоговые стендовые испытания технологии на имитационных растворах прошли на ФГУП «ПО «Маяк» в 2001 году. Радиоактивные изотопы цезия и стронция извлекали смесью дециклогексил-18-краун-6 и дибензо-21-краун-7 во фторированном спирте-теломере п³ и синтаноле в динамическом режиме. В оптимизированном режиме работы установок извлечение целевых компонентов в органическую фазу превышало 98%.

Сопоставимость показателей работы технологии на основе ХДК на установке и результатов данных испытаний, принимая во внимание разный масштаб процесса, позволяет прогнозировать, что при эквивалентных показателях глубины извлечения целевых компонентов и соотношениях потоков испытанная система может оказаться экономичней базовой технологии за счет меньших потерь органического реагента, сокращения затрат азотной кислоты и гидразина. Реэкстракция в воду существенно снимает проблемы дальнейшей переработки концентратов.

В 1998-2005 годах на ФГУП "ПО "Маяк" осуществлялись также динамические испытания UNEX-процесса с применением в качестве экстрагентов смеси ХДК и ПЭГ в разбавителе Ф-3 в присутствии БНФОС (карбамоилфосфиноксида) или тетрабутилдипиколиндиамида. Была определена степень извлечения радионуклидов в экстракт, составляющая для Am - 99%, Cs - 99,3%, Sr - 99,5%, Eu - 95%.

В 2011 - 2012 годах на ФГУП «ПО «Маяк» проводились исследования в рамках ФЦП «Ядерные энерготехнологии нового поколения» по обоснованию необходимой глубины фракционирования ВАО и решению задачи оптимизации процесса в граничных условиях минимизации экономического критерия при комплексе ограничений на критерии радиационно-экологической безопасности. Проводились также исследования по выбору базового варианта технологии комплексного фракционирования ВАО и для более тщательной проработки предложен вариант на основе тетраалкидиамидов дигликолевой кислоты в смеси с макроциклическими соединениями или ХДК. Были проведены динамические испытания стартового варианта технологической схемы фракционирования ВАО на основе диамидов. Получено удовлетворительное извлечение из исходного раствора РЗЭ и ТПЭ.

Литература

1. Horwitz E.P., Schulz W.W. / Metal Ion Separation and Preconcentration: Progress and Opportunities, Chapter XX. A.H. Bond, M.L. Dietz, R.D. Rogers, eds. Amer. Nucl. Soc., 1998;
2. Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Ровный С.И. и др. Переработка отработавшего ядерного топлива на комплексе РТ-1: история, проблемы, перспективы // Вопросы радиационной безопасности -1997.- № 2. –С. 3-12;
3. Бабаин В.А., Шадрин А.Ю., Чмутова М.К. и др. Экстракция актинидов из ВАО растворами БНФОС / Тезисы докладов на XI Российской конференции по экстракции. М. -1998.- С.17.

ОПЫТ БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОЛИГОНА ЗАХОРОНЕНИЯ ЖРО НА ФГУП «ГХК»

Мальцев Д.Б., Ровенский С.А.

ФГУП «Горно-химический комбинат», г. Железнодорожск, E-mail: maltsev@mcc.krasnoyarsk.su

Одним из методов утилизации жидких радиоактивных отходов (ЖРО) в мире является глубинная закачка отходов в пласты-коллекторы. Такой метод утилизации используется на предприятиях Госкорпорации «Росатом». Глубинный способ захоронения радиоактивных отходов используется и на ФГУП «ГХК».

Время эксплуатации полигона «Северный» как полигона захоронения жидких радиоактивных отходов, в пласты-коллекторы глубинного залегания составляет более 45 лет.

Пласт-коллектор – это пласт проницаемых горных пород, используемый для захоронения ЖРО, изолированный от выше- и нижележащих горизонтов слабопроницаемыми породами (водоупорами).

Полигон глубинного захоронения ЖРО имеет три пласта-коллектора, отделенных друг от друга пластами водоупоров. Водоупоры состоят из юрских глин. Водоносные горизонты полигона нумеруются от нижележащего к вышележащему, соответственно первый, второй и третий, и представляют собой пласты среднезернистые пески и слабосцементированные песчаники с прослоями глины. Закачка ЖРО производится в первый и второй горизонты.

Закачка ЖРО (в первый и второй горизонт) ведется с 1967 года. Согласно нормативным документам процесс захоронения предусматривает мероприятия по мониторингу распространения отходов в пластах-коллекторах с целью контроля контура распространения компонентов отходов и обеспечения безопасности процесса размещения ЖРО.

Мониторинг распространения компонентов-трассеров основан на контроле контура распространения основных трех: тритий, нитрат-ион, сульфат-ион.

Основной особенностью трития (как трассера) является то, что тритий, являясь изотопом водорода, легко мигрирует в составе молекул воды. При попадании в биосферу тритий легко встраивается в любую биологическую цепочку.

Тритий используется как хороший индикатор-трассер природно-техногенных процессов и выявления возможного взаимодействия подземных вод, загрязненных в результате глубинной закачки ЖРО с поверхностными водами. Комплексные исследования содержания трития в пробах проводились в 2010 году.

Нитрат-ион в свою очередь является анионом соединений, являющихся хорошими электролитами, полностью растворимыми в воде.

Для обеспечения контроля безопасности процесса захоронения отходов на полигоне глубинного захоронения ЖРО была создана сеть из 122 наблюдательных скважин, оборудованных соответственно на первый, второй и третий горизонты.

Установленные направления миграции нитрат-иона и сульфат-иона соответствуют основным направлениям естественного потока подземных вод, установленным на стадии изысканий для первого и второго горизонта. За последний период 2010-2012 гг. наблюдается незначительное увеличение границ контура распространения нитратов для первого и второго горизонтов, что связано с естественным движением подземных вод в пластах.

Для определения миграции β -активных изотопов были проанализированы данные по β -активности для первого и второго горизонтов. Полученная картина свидетельствует о незначительном увеличении границ β -активности за указанный период, что также соответствует установленным закономерностям.

Надежную изоляцию в пластах-коллекторах подтверждает и отсутствие связи между вторым и третьим горизонтом. Во всех скважинах, оборудованных на третий горизонт, отсутствует загрязнение по нитратам, тритию, β -активности и сульфатам.

Среди выводов следует отметить:

- распространение нитратов и сульфатов в пластах-коллекторах соответствуют основным направлениям, установленным на стадии изысканий для первого и второго горизонта;
- распространение β -активных изотопов в пластах-коллекторах происходит с очень малой скоростью, что свидетельствует о присутствии β -активных изотопов в пластах в сорбированном состоянии, что также не может привести к попаданию изотопов в биосферу;
- характеризуя гидрогеохимический режим, можно говорить о слабовыраженном нарушенном геохимическом режиме за пределом нагнетательного контура и на всем протяжении горного отвода полигона захоронения ЖРО;
- с помощью подбора режимов работы нагнетательных и разгрузочных скважин осуществляется регулирование контура распространения отходов в пластах полигона захоронения ЖРО.

Для обеспечения контроля безопасности глубинного захоронения ЖРО необходимо продолжить мониторинг распространения компонентов-трассеров в водах пластов-коллекторов полигона «Северный». Также стоит увеличить площадь мониторинга, включив в нее отбор проб на трассеры из скважин и водоисточников на границе горного отвода для подтверждения отсутствия гидрологической связи между поверхностными и подземными водами.

Литература

1. РБ-036-06 «Мониторинг инженерно-геологических условий размещения объектов ядерного топливного цикла», 2007.
2. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009): Гигиенические нормативы. – М.: Центр санитарно-эпидемиологического нормирования, гигиенической сертификации и экспертизы Минздрава России, 2009 - 116 с.
3. СП 2.1.5.1059-01 «Гигиенические требования к охране подземных вод от загрязнения», 2001.
4. Методические указания по эксплуатации и консервации глубоких хранилищ жидких радиоактивных и химических отходов предприятий атомной промышленности (МУ ЭКГХ 2003), 2003.
5. Санитарные правила и технические условия эксплуатации и консервации глубоких хранилищ жидких радиоактивных и химических отходов предприятий ядерного топливного цикла" (СП и ТУ ЭКХ-93), Москва, 1995.
6. Обоснование продления проектных сроков эксплуатации глубокого хранилища «полигон Северный» ФГУП «Горно-химический комбинат» / А.И. Рыбальченко, В.М. Курочкин и др. – М.: ОАО «ВНИИПромтехнологии», 2009. – 145 с.
7. Отчет о результатах мониторинга полигона «Северный» ФГУП «ГХК» за 2011 год (Арх.№7974 ИХЗ) / В.В. Платонов и др. – Железнодорожск: ФГУП «ГХК», 2012. – 66 с.

РОЛЬ СОСТАВА ГЛИНЯНЫХ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ АЛЮМОФОСФАТНОГО СТЕКЛА ГРУНТОВЫМИ ВОДАМИ

Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Константинова Л.И., Захарова Е.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, mark0s@mail.ru*

Современная концепция захоронения отвержденных ВАО в геологические формации предусматривает создание многобарьерной защиты, состоящей из природного (массив горных пород) и инженерных барьеров. Важнейшим из последних является глиняная засыпка, обеспечивающая противодиффузионную и противомиграционную защиту. В качестве материала для глиняной засыпки используют разные по минеральному и химическому составу глины: бентонитовую и каолиновую. При аварийной ситуации подземные воды в результате контакта с материалом глиняного барьера будут приобретать специфический состав, который может повлиять на выщелачивание радионуклидов.

Основной промышленной технологией отверждения жидких ВАО в нашей стране является их переработка в алюмофосфатное стекло на ПО «Маяк». Химический и радиохимический состав перерабатываемых отходов и основных компонентов стекла приведен в [1]. В соответствии с этим составом была приготовлена шихта (табл. 1), которую плавил в закрытом алундовом тигле при 1000°C в течение 4 час. Стекло не содержало посторонних фаз и структур распада.

Таблица 1. Составы шихты и модельного стекла, %масс.

Компонент	Реагент	Шихта	Стекло	Компонент	Реагент	Шихта	Стекло
P ₂ O ₅	NaPO ₃	53.9	60.6(6)	Cs ₂ O	CsNO ₃	0.5	0.39(7)
Na ₂ O		23.5	24.9(2)	CaO	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1.0	0.57(6)
Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	14.5	8.8(5)	SrO	Sr(NO ₃) ₂	0.5	1.24(7)
Fe ₂ O ₃	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1.4	0.8(1)	La ₂ O ₃	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1.5	0.98(6)
Cr ₂ O ₃	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.2	0.08(6)	Nd ₂ O ₃	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1.5	0.78(8)
NiO	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1.1	0.64(7)	SO ₃	Na ₂ SO ₄	0.4	0.2(1)

Модельную подземную воду (GW), соответствующую по составу глубинной воде участка «Енисейский» ГХК готовили путем растворения в дистиллированной воде реагентов CaCl₂, MgSO₄ и NaHCO₃. «Бентонитовую» (BW) и «каолинитовую» (KW) воду получали при контакте в течение суток модельной подземной воды с глиной при периодическом перемешивании (табл.2).

Таблица 2. Катионный состав и pH растворов для выщелачивания, мг/л

Раствор	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Sr	pH
GW	73	8.5	0	0.38	12	0	11	0	0.007	7.21
KW	73	5.4	0	2.4	14	1.2	20	0	0.091	7.8
BW	220	1.2	0.18	5.2	21	2.2	1.9	0.14	0.025	9.72

Тесты на выщелачивание проводили по ГОСТ Р52126-2003 при 25°C. Смену растворов осуществляли на 1, 3, 8, 14, 28, 56 сутки от начала экспериментов. Количества выщелоченных компонентов находили по разности их концентраций в выщелатах и исходных растворах. Для расчета параметров выщелачивания использовали данные по восьми элементам для «бентонитовой» воды: Na, Al, P, Ca, Fe, Ni, Cs, La+Nd, и по четырем элементам: Al, P, Ni, Cs для «каолинитовой» и подземной воды. Для аппроксимации параметров выщелачивания от

времени (рис. 1) применили квазидиффузионную модель [2], коэффициенты которой (табл. 3) нашли с помощью регрессионного анализа экспериментальных данных. Для всех составов выщелачивающих растворов скорость выщелачивания уменьшается со временем, но для «каолининовой» воды она уменьшается быстрее и к концу экспериментов разница с подземной водой составляет около половины порядка, а с «бентонитовой» водой - почти два порядка. Еще более наглядно различия в выщелачивании стекла разными растворами проявляются для глубины выщелачивания.

Таблица 3. Коэффициенты экстраполяционной модели и показатели выщелачивания алюмофосфатного стекла на момент достижения допустимой по ГОСТ Р50926-96 скорости выщелачивания ^{137}Cs из матричных материалов $R_n=1\cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут)

$L_\tau=\omega\cdot\tau^k$	$\omega, \mu\text{м}$	k	R^2	$R_n=1\cdot 10^{-6}$ г/(см ² ·сут)			
				$\tau, \text{сут}$	$L_\tau, \mu\text{м}$	$m_{\tau}^{Cs}, \text{г/см}^2$	$a_{\tau}^{Cs-137}, \text{Ки/см}^2$
BW	1.9(3)	0.64(5)	0.891	$3.5\cdot 10^6$	$2.7\cdot 10^4$	0.02	1.75
KW	0.029(8)	0.67(8)	0.863	60	0.44	$0.33\cdot 10^{-6}$	$2.9\cdot 10^{-5}$
GW	0.03(1)	0.9(1)	0.838	$7.5\cdot 10^4$	440	$0.33\cdot 10^{-3}$	$2.9\cdot 10^{-2}$

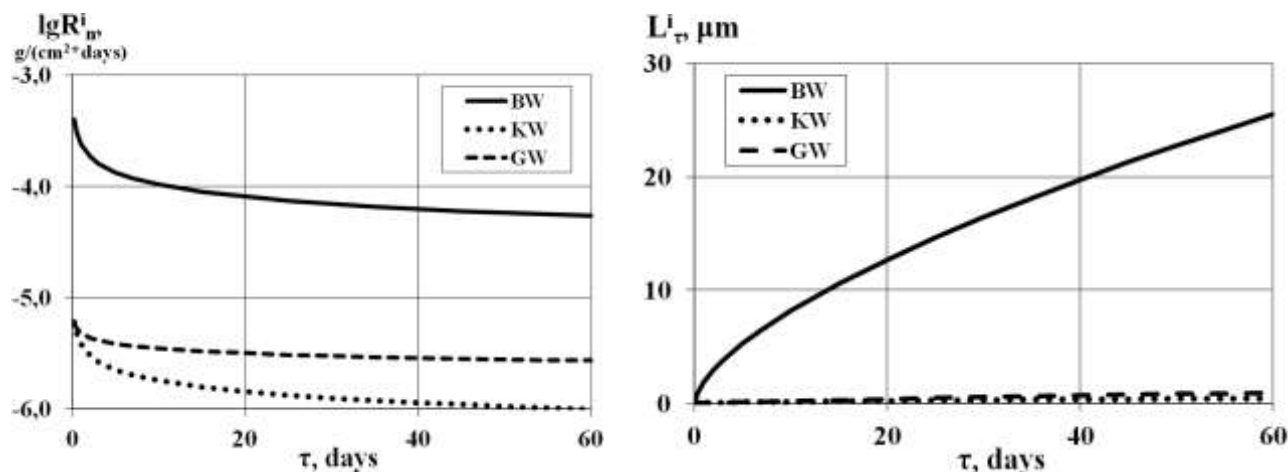


Рис. 1. Расчетные кривые скорости и глубины выщелачивания алюмофосфатного стекла в «бентонитовой» (BW), «каолининовой» (KW) и грунтовой (GW) воде

По ГОСТ Р50926-96 значение допустимой скорости выщелачивания ^{137}Cs составляет $1\cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут). Прогноз по квазидиффузионной модели показывает (табл. 3), что это значение для алюмофосфатного стекла в «бентонитовой» воде будет достигнуто только через 9.6 тыс. лет (без учета радиоактивного распада). За это время глубина выщелачивания стекла составит 2.7 см, а вынос ^{137}Cs при содержании в стекломатрице 3.7 мг/г (0.32 Ки/г) – 1.75 Ки/см². Для подземной воды эти показатели меньше на три порядка, а для «каолининовой» воды - почти на пять порядков.

Таким образом, использование бентонита для создания инженерных защитных барьеров хранилищ представляет потенциальную опасность для захоронения РАО в форме алюмофосфатного стекла из-за существенного ускорения процессов выщелачивания радионуклидов при контакте матрицы с водными растворами в аварийной ситуации. В то же время, каолинит в этом отношении является благоприятным материалом, смягчающим агрессивное химическое воздействие подземных вод на стекломатрицу.

Литература

1. Поляков А.С., Борисов Г.Б. и др. // Атомная энергия. 1994. Т. 76. Вып. 3. С. 183-188.
2. Мартынов К.В. и др. // Тезисы докладов VII Российской конференции по радиохимии "Радиохимия 2012". Димитровград. 15-19 октября 2012 г. С. 252.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ

Назина Т.Н.¹, Захарова Е.В.², Сафонов А.В.², Лукьянова Е.А.¹, Зубков А.А.³,
Калмыков С.Н.⁴, Ершов Б.Г.²

¹ - Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, г. Москва, nazina@inmi.host.ru;

² - Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва;

³ - ОАО «Сибирский химический комбинат», г. Северск;

⁴ - МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

С 60-х годов XX века в России жидкие радиоактивные отходы (РАО) среднего и низкого уровня активности удаляют в глубинные водоносные геологические формации, что привело к образованию глубинных хранилищ (Рыбальченко и соавт., 1994; Адушкин и соавт., 1999; Лаверов и соавт., 2000). Отходы содержат практически весь спектр техногенных радионуклидов, в микроколичествах присутствуют актиниды, сохраняющие потенциальную экологическую опасность в течение сотен и тысяч лет.

Показано, что при температуре и пластовом давлении в хранилищах жидких РАО за счет процессов сорбции и формирования минеральных новообразований, основное количество радионуклидов переходит в твердую фазу и локализуется на незначительном расстоянии от нагнетательных скважин (Рыбальченко и соавт., 1994). В результате уровень активности в межпоровом пространстве пород по мере удаления от нагнетательной скважины (100–150 м) снижается до значений ниже регламентированных для радиоактивных отходов.

Для обоснования безопасности существования хранилищ РАО необходимо прогнозирование миграции радионуклидов, прежде всего долгоживущих изотопов, что, требует достоверной информации о формах нахождения радионуклидов и закономерностях их распространения в глубинных геологических формациях. В настоящее время имеются модели миграции радионуклидов в глубинных хранилищах жидких РАО, однако при моделировании роль микроорганизмов в распространении радионуклидов не принималась во внимание.

Известно, что подземные горизонты населены микроорганизмами. Возможными субстратами для микроорганизмов в глубинных хранилищах жидких РАО могут служить органическое вещество, нитраты и сульфаты, поступающие с отходами, окисленные формы радионуклидов и других металлов (Fe^{3+}), бикарбонат, исходно присутствующий в этой системе, а также молекулярный водород, который может образовываться в радиоактивных растворах за счет радиолиза воды. Микробные популяции могут влиять на функционирование хранилищ РАО в результате их воздействия на геохимические параметры подземного местообитания. Влияние микроорганизмов на состав и миграцию отходов в глубинных хранилищах жидких РАО относительно мало изучено.

Целью настоящей работы было изучение биоразнообразия и геохимической деятельности микроорганизмов в глубинных хранилищах жидких РАО и выяснение роли микроорганизмов в преобразовании токсичных и радиоактивных компонентов жидких отходов с целью создания микробных технологий, направленных на повышение безопасности захоронения РАО в геологических формациях.

Объект исследования. Основными объектами исследования были микроорганизмы подземных вод глубинных хранилищ жидких радиоактивных отходов (РАО) Сибирского химического комбината (СХК, Томская обл.) и Горно-химического комбината (ГХК, Красноярский край). Хранилища содержат различные по составу жидкие РАО, их основным компонентом является NaNO_3 , содержание которого определяет уровень солевого фона поровых вод во всех зонах хранилища. В дальней зоне значение pH поровых вод изменяется от 6.5 до 8.2, а Eh варьирует от -60 до 200 мВ. Значения этих параметров определяются не только степенью разбавления отходов подземными водами, имеющими восстановительную среду, но и изменением минералогического состава пород, в частности, повышенной долей Fe(II) -

содержащих минералов на отдельных участках по глубине и протяженности горизонта, в который удаляют жидкие РАО.

Методы исследования. Экологию, биоразнообразие и геохимическую деятельность микроорганизмов исследовали с использованием современных микробиологических, молекулярно-биологических, радиоизотопных и радиохимических методов (Назина и соавт., 2010; Nazina et al., 2010).

Результаты исследования.

Распространение и активность микроорганизмов в подземных горизонтах глубинных хранилищ жидких РАО. В пластовых водах глубинных хранилищ жидких РАО СХК и ГХК обнаружены аэробные и анаэробные органотрофные бактерии, денитрифицирующие, сульфат- и Fe(III)-редуцирующие и метанобразующие микроорганизмы. Численность микроорганизмов и скорости процессов сульфатредукции и метаногенеза в большинстве проб пластовых вод были низки и возрастали в зоне дисперсии отходов. Впервые из глубинных хранилищ жидких РАО выделено более 50 чистых культур, принадлежащих к родам *Pseudomonas*, *Sphingomonas*, *Stenotrophomonas*, *Acinetobacter*, *Enterobacter*, *Pantoea*, *Klebsiella*, *Microbacterium*, *Kocuria*, *Acidovorax*, *Cellulomonas*, *Shewanella* и *Desulfosporosinus*. Исследовано отношение бактерий к радиоактивным компонентам отходов.

Роль микроорганизмов в сорбции и восстановлении радионуклидов. Микроорганизмы, выделенные из подземных вод, сорбировали актиниды и другие трансурановые элементы (^{238}Pu , ^{237}Np , ^{233}U , ^{241}Am и ^{90}Sr), входящие в состав отходов, и практически не сорбировали ^{137}Cs . С использованием биомассы бактерии *Shewanella putrefaciens* штамм А-4-3 выполнены эксперименты по биосорбции Pu, Np и Am из растворов, содержащих три радионуклида или только один из радионуклидов. Уровень биосорбции радионуклидов из карбонатного раствора, содержащего три радионуклида (Pu, Am и Np), был существенно ниже, чем из растворов индивидуальных радионуклидов (рис. 1).

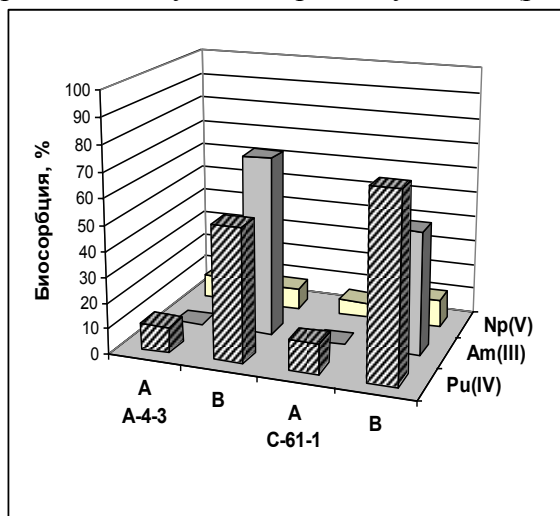


Рис. 1. Конкурентная биосорбция $^{241}\text{Am(III)}$, $^{238}\text{Pu(IV)}$ и $^{237}\text{Np(V)}$ биомассой *S. putrefaciens* А-4-3 и *P. grimonii* С-61-1 из карбонатного раствора, содержащего три радионуклида (А) или один радионуклид (В)

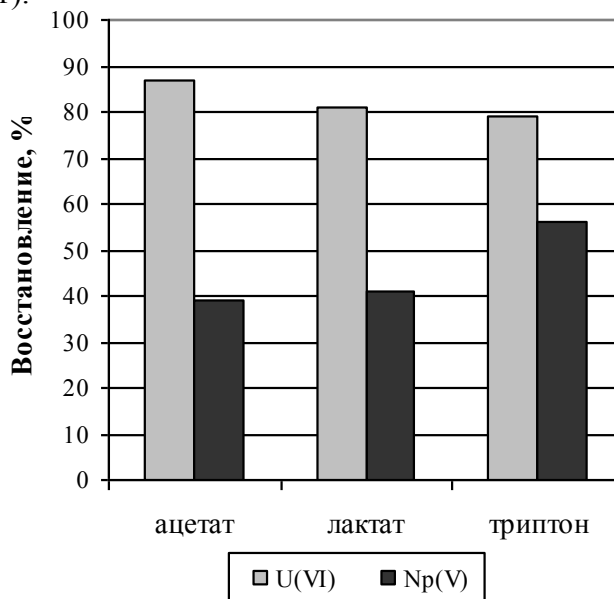


Рис. 2. Удаление окисленного урана (VI) и нептуния (V) из раствора штаммом *S. putrefaciens* А-4-3 при росте на разных органических субстратах

Бактерии рода *Shewanella* и сульфатредуцирующие бактерии, выделенные из подземных вод, восстанавливали $^{233}\text{U(VI)}$ и $^{237}\text{Np(V)}$ в присутствии разных органических субстратов (рис. 2). Добавление песка в среду для культивирования *S. putrefaciens* приводило к осаждению значительной части Np(IV) на микробной биомассе (22%) и песке (36%). В отсутствие бактерии Np(IV) лишь частично сорбировался на SiO_2 (3%). В присутствии нитратов доля восстановленного нептуния, фиксированного на породе, существенно снижалась. Полученные результаты свидетельствуют о возможности биогенного и абиогенного восстановления

Np в глубинных хранилищах жидких радиоактивных отходов, что может способствовать снижению подвижности Np(V). Получены аналогичные результаты по увеличению осаждения урана на породе в присутствии микроорганизмов.

Роль микроорганизмов восстановления нитрат-ионов. Бактерии рода *Pseudomonas* (*P. fluorescens*, *P. gessardii*, *P. marginalis*, *P. putida*, *P. reactans*, *P. veronii*, *P. synxantha*, *P. stutzeri*, *P. rhodesiae*), выделенные из подземных вод, были способны восстанавливать нитрат-ионы до молекулярного азота. Процесс образования N_2 в изолированных пробах подземных вод, из глубинных хранилищ СХК, стимулировался внесением $NaNO_3$ в сочетании с этанолом, метанолом или H_2 . Процесс денитрификации наблюдали в среде с ацетатом натрия при содержании до 10 г $NaNO_3$ /л, что соответствует практически неразбавленным низкоактивным отходам. Обнаружена бактерия *Klebsiella oxytoca*, способная окислять сульфид железа за счет восстановления нитрата до нитрита, и таким образом способствовать растворению малорастворимых соединений металлов и их дальнейшей миграции. Эти результаты свидетельствуют о возможности окисления восстановленных радионуклидов и расширении зоны радионуклидного загрязнения в присутствии нитратов в подземном горизонте.

Таблица 1. Скорость денитрификации в изолированных пробах вод, отобранных вблизи наземного хранилища и из глубинных хранилищ низкоактивных отходов СХК

Номер скважины, проба	NO_3^- , мг/л	NH_4^+ , мг/л	SO_4^{2-} , мг/л	Скорость денитрификации*, мг N_2 /л сут.		
				Без добавок	В присутствии	
					$H_2 + NO_3^-$	Ацетат + NO_3^-
П-7	2157	0,53	392,5	0,05	2,0	0,22
П-8	135,9	0,2	96,8	0	0,32	2,62
Р-23	0,25	0,9	7,5	0	2,25	0,35
А-44	1348	0,1	246	0,05	0,56	2,68
А-46	0,25	0,55	60,7	0,1	0,87	0,2
А-4	856,9	1,26	94,8	0	4,5	0,3
А-6	0,25	1,69	20,9	0	4,0	0,8
А-47	39,4	6,79	63,7	0,05	3,37	3,5

* - среднее из двух повторностей.

Выводы

1. В пластовых водах глубинных хранилищ жидких радиоактивных отходов обитает малочисленное, но метаболически разнообразное микробное сообщество, включающее аэробные органотрофные бактерии, анаэробные бактерии с бродильным типом метаболизма, денитрифицирующие, железо- и сульфатредуцирующие и метанобразующие микроорганизмы.

2. Микроорганизмы, выделенные из глубинного хранилища жидких РАО, способны образовывать газы (N_2 , CH_4 , CO_2 , H_2S) из компонентов отходов (ацетат, сульфат, нитрат $C_{орг}$) и восстанавливать радионуклиды U(VI) и Np(V) в присутствии разных органических субстратов, что свидетельствует о возможности биогенного осаждения и концентрирования радионуклидов в глубинном хранилище жидких РАО.

3. Аэробные бактерии, выделенные из глубинного хранилища жидких РАО, способны сорбировать/аккумулировать актиниды и другие трансурановые элементы в лабораторных условиях, однако в пластовых водах хранилища РАО, содержащих бикарбонат в качестве основного аниона и низкую плотность микробной популяции, вклад биосорбции в концентрирование радионуклидов вряд ли будет значительным.

4. В подземных горизонтах обнаружены денитрифицирующие бактерии, а также микроорганизмы, способные окислять восстановленные металлы за счет восстановления нитратов. Эти результаты свидетельствуют о возможности реокисления восстановленных

радионуклидов и расширении зоны радионуклидного загрязнения в присутствии нитратов в подземном горизонте.

5. Создание биогеохимического барьера для нитрат-ионов путем активации жизнедеятельности денитрифицирующих бактерий в глубинном горизонте или на поверхности земли будет способствовать снижению концентрации нитрат-ионов и миграции радионуклидов и повышению радиоэкологической безопасности глубинных хранилищ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-04-92105).

Литература

1. Адушкин В.В., Сиднева С.Н., Стрелков А.С. // Вопросы радиационной безопасности. 1999. № 3. С. 16-25
2. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И., Петров В.А., Тарасов Н.Н. // Геоэкология. 2000. № 1. С. 3-12.
3. Назина Т.Н., Сафонов А.В., Косарева И.М., Ивойлов В.С., Полтараус А.Б., Ершов Б.Г. // Микробиология. 2010. Т. 79. № 4. С. 551-561.
4. Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П., Балукова В.Д., Носухин А.В., Микерин Е.И., Егоров Н.Н., Каймин Е.П., Косарева И.М., Курочкин В.М. Глубинное захоронение радиоактивных отходов. М.: ИздАТ, 1994, 256 с.
5. Nazina T.N., Luk'yanova E.A., Zakharova E.V., Konstantinova L.I., Kalmykov S.N., Poltaraus A.B., Zubkov A.A. // Geomicrobiol J. 2010. V. 27. Iss. 5. P. 473–486.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПЛАСТА-КОЛЛЕКТОРА И МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ В БЛИЖНЕЙ ЗОНЕ НАГНЕТАТЕЛЬНЫХ СКВАЖИН

Носков М.Д.¹, Кеслер А.Г.¹, Истомин А.Д.¹, Чеглоков А.А.¹, Зубков А.А.², Данилов В.В.²

¹ – *СТИ НИЯУ МИФИ, Томская область, г. Северск,*

пр.Коммунистический, 65, E-mail: istomin@ssti.ru,

² – *ОАО «СХК», Томская область, г. Северск, ул.Курчатова, 1*

Одним из методов обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО), является глубинное захоронение в глубокозалегающие пористые геологические формации (пласты-коллекторы). Удаление ЖРО осуществляется с помощью системы нагнетательных скважин. Для обеспечения безопасности захоронения необходимо контролировать распределение радионуклидов и состояние пласта-коллектора в процессе удаления отходов и после его окончания. Труднодоступность пласта-коллектора для наблюдения, а также сложность рассматриваемой системы приводят к необходимости использования, наряду с натурными методами контроля, методов компьютерного моделирования.

Для долгосрочного прогнозирования загрязнения природных гидрогеологических систем используются региональные модели, описывающие области с горизонтальным размером от нескольких десятков до сотен километров. Большая часть таких моделей достаточно детально описывают гидродинамику и процессы массопереноса, однако учет физико-химических процессов в них сведен к минимуму. Вследствие высокой радиационной и химической активности ЖРО в ближней зоне нагнетательных скважин формируется неравновесная система с высокими значениями активности, температуры и концентраций химически активных реагентов, в которой интенсивно протекает большое количество физико-химических процессов. Для моделирования такой системы необходимо использовать специализированные математические модели, детально описывающие, термодинамические и физико-химические процессы с учетом типа удаляемых ЖРО.

В настоящей работе представлены результаты моделирования состояния пласта-коллектора и миграции радионуклидов в ближней зоне нагнетательных скважин, в которые производилось периодическое захоронение кислых ЖРО. Моделирование осуществлялось с помощью специализированного программного обеспечения, основанного на комплексной физико-математической модели глубинного захоронения кислых ЖРО. Для описания динамики системы кислые ЖРО – подземные воды – вмещающая порода используется подход, основанный на выделении ограниченного числа минералов, компонентов и процессов, описания которых достаточно для моделирования изменения состояния пласта-коллектора и миграции радионуклидов. В модели полагается, что эволюция рассматриваемой системы определяется следующими физико-химическими процессами: конвективным тепло- массопереносом, гидродинамической дисперсией, сорбцией радионуклидов, осаждением-растворением минералов и сопровождающим его изменением фильтрационных характеристик пористой среды, радиоактивным распадом и сопровождающим его энерговыделением, радиационно-химическим и термохимическим разложением азотной и уксусной кислот, теплообменом.

Область моделирования представляла собой цилиндр, с осью соответствующей расположению нагнетательной скважины. В горизонтальной плоскости распределение всех параметров пласта-коллектора считалось однородным. Вдоль вертикальной оси водоносный горизонт описывался как совокупность пропластков с различной проницаемостью. Относительная проницаемость пропластков определялась на основе результатов гамма-каротажей и геофизических данных. Объемы и составы нагнетаемых растворов, а также режим эксплуатации скважин, за весь период, использовались близкие к реальным.

Согласно существующей технологической схеме удаления кислых ЖРО, захоронение отходов происходит отдельными этапами с длительными периодами простоя между ними.

На каждом этапе осуществляется последовательное нагнетание азотнокислого подготовительного раствора с низкой активностью, среднеактивного уксуснокислого раствора и низкоактивного азотнокислого оттесняющего раствора. Результаты моделирования показывают, что благодаря существующей технологической схеме захоронения кислых ЖРО в каждом из высокопроницаемых пропластков происходит образование нескольких различающихся по своим физико-химическим свойствам зон вокруг нагнетательной скважины. Непосредственно возле скважины находится область с низким значением pH, обусловленным повышенной концентрацией азотной кислоты – азотнокислая зона. За азотнокислой зоной находится область с повышенной концентрацией уксусной кислоты и более высоким значением pH – уксуснокислая зона. За уксуснокислой зоной последовательно располагаются зона выноса продуктов реакций и зона смешения.

Длительность периодов простоя приводит к тому, что между двумя последовательными этапами нагнетания происходит существенное увеличение pH раствора вследствие радиационно-химического и термохимического разложения азотной и уксусной кислот, а также их нейтрализации минералами вмещающей породы. Рост pH сопровождается выпадением радионуклидов из раствора на породу. Таким образом, между двумя последовательными этапами нагнетания значительная часть радионуклидов переходит в твердую фазу. Так как удельная активность технологических уксуснокислых растворов значительно выше активности азотнокислых, максимумы активности в каждом из высокопроницаемых пропластков формируются в уксуснокислых зонах. Таким образом, в пласте-коллекторе формируются несколько (по количеству высокопроницаемых пропластков) локальных максимумов мощности энерговыделения, расположенных на различных глубинах и разных расстояниях от нагнетательной скважины. Рост энерговыделения и разогрев пласта в ближней зоне нагнетательных скважин приводит к интенсификации разложения кислот и дальнейшему накоплению радионуклидов. Разогрев пласта и распределение поля температуры определяются активностью закачанных ЖРО, теплоемкостью и теплопроводностью породы, расположением проницаемых пропластков и распределением в них мощности энерговыделения.

Контроль температурного режима и радиационного фона пласта-коллектора осуществляется с помощью наблюдательных скважин, расположенных на расстоянии 10 – 30 м от нагнетательных. Данные измерений температуры и мощности экспозиционной дозы в наблюдательных скважинах были использованы для верификации модели. Хорошее соответствие результатов моделирования с фактическими данными подтверждает адекватность предложенной модели и достоверность проведенных расчетов.

Согласно результатам моделирования при захоронении кислых ЖРО основная масса радионуклидов сосредотачивается в ближней зоне нагнетательных скважин радиусом не более 100 м. Максимальная температура в пласте-коллекторе не достигает температуры образования пара в пластовых условиях и уменьшается после прекращения эксплуатации скважины.

50 ЛЕТ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ – ПРАКТИЧЕСКИЕ И НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

**Пименов М.К.¹, Рыбальченко А.И.¹, Курочкин В.М.¹, Ершов Б.Г.², Захарова Е.В.²,
Косарева И.М.², Зубков А.А.³**

¹ОАО «ВНИПИПромтехнологии, plast@vnipipt.ru; ²ИФХЭ РАН; ³ОАО «СХК»

Работы по захоронению жидких радиоактивных отходов (далее ЖРО) в глубокие геологические горизонты были развёрнуты во второй половине 50-х годов в связи с необходимостью принятия срочных мер по предотвращению воздействия ЖРО предприятий оборонного комплекса на окружающую среду и население. Решением Совмина СССР к решению проблемы были привлечены проектные и научно-исследовательские организации Министерства Среднего машиностроения, Академии наук СССР, Министерства геологии СССР, которому было поручено проведение геологоразведочных работ в районах предприятий. Институт физической химии и электрохимии АН (Академик В.И.Спицын, к.х.н. В.Д. Балукова) выполнял исследование ЖРО, которые предполагалось направлять на захоронение, изучал взаимодействие ЖРО с породами глубоких горизонтов, разрабатывал технологии подготовки ЖРО к захоронению. Институтом ОАО «ВНИПИПромтехнологии» (Главный инженер Е.И.Мальцев) были выполнены расчёты и проектирование схем и конструкций основных сооружений, гидродинамические расчёты и обоснование безопасности захоронения, совместно с ГИ ВНИПИЭТ (нач.отдела М.В.Страхов) проектирование полигонов захоронения в целом.

К решению отдельных вопросов проблемы привлекались различные организации: Институту ВНИИВОДГЕО, Институт Физики Земли РАН, ГЕОХИ РАН, ИБФ Минздрава СССР.

Геологоразведочные работы были начаты в районе Сибирского химического комбината (ранее Томск-7) партией Западно-Сибирского геологического управления, срочно переброшенной по реке Томь со среднего Приобья, где проводились работы по разведке нефтяных месторождений. В последующем партия была передана в ФГУПП «Гидроспецгеология» (К.И.Антоненко), которое проводило все работы по разведке участков для захоронения ЖРО. По результатам геологоразведочных работ была установлена пригодность участка для закачки ЖРО в непосредственной близости от СХК. В разрезе были выделены песчаные пласты-коллекторы, обладающие необходимыми емкостными свойствами для локализации ЖРО, изолированные сверху слоями глинистых пород. Был разработан проект экспериментального полигона и 8 июля 1963 г. была начата закачка ЖРО среднего уровня активности из открытого бассейна-хранилища, уже переполнявшегося в тот период времени.

Экспериментальный полигон включал нагнетательные и наблюдательные скважины, в результате первого этапа закачки было удалено 110 тыс. м³. Результаты наблюдений подтвердили возможность длительной эксплуатации скважин, прогнозы распространения ЖРО в коллекторском горизонте. В дальнейшем эксплуатация экспериментального полигона осуществлялась в опытном режиме, было выполнено бурение дополнительных скважин и с 1975 г. полигон эксплуатируется в промышленном режиме, имеет условное наименование «площадка 18а». Был разработан проект и в 1967 г. введён в эксплуатацию полигон захоронения низкоактивных ЖРО СХК «площадка 18» [1].

Геологоразведочные работы были начаты также в районе Горно-химического комбината (ранее Красноярск-26) и Научно-исследовательского института атомных реакторов (Дмитровград). Были получены положительные результаты, осуществлено обоснование безопасности захоронения, проектирование и строительство полигонов. На ГХК эксплуатация полигона осуществляется с 1967 г. (I горизонт) и с 1969 г. (II горизонт), на НИИАР опытная закачка в скважину Р-3 была начата в 1966г. Геологическое строение полигона ГХК сходно с полигонами СХК, на НИИАР для закачки низко- и среднеактивных отходов исполь-

зуются горизонты песчаных и карбонатных пород, залегающие на глубинах более 1000 м и содержащие высокоминерализованные воды.

Первоначально глубинное захоронение жидких РАО рассматривалась как временная мера на срок до 15 лет, когда должны быть разработаны и внедрены технологии отверждения ЖРО и их захоронения в виде ТРО. Однако трудности решения этой проблемы потребовали продолжения эксплуатации полигонов в течение длительных периодов времени.

По заданиям предприятий и поручениям Минсредмаша были разработаны технологии захоронения новых типов ЖРО СХК и ГХК, не предусмотренных первоначальными проектами: высокоактивных ЖРО и среднеактивных ЖРО – отработавших экстрагентов, что потребовало проведение дополнительных исследований и обоснований.

Наиболее сложно было обосновать возможность захоронения высокоактивных ЖРО из-за их разогрева в результате поглощения энергии радиоактивного распада. Хранение этих отходов в поверхностных сооружениях – емкостях требовало их постоянного охлаждения, а повреждение емкостей или отказы систем охлаждения могли привести к взрывам, аналогичному произошедшему на Южном Урале на предприятии Маяк в 1957 г.

Были разработаны технологии подготовки высокоактивных ЖРО к захоронению с целью уменьшения накопления радиоактивных веществ в породах пласта-коллектора и снижения его разогрева, прогнозы газообразования (ИФХЭ РАН), выполнены прогнозы разогрева пласта, содержащего ЖРО, определены требования к характеристикам ЖРО и режимам их закачки, средствам и методам контроля (ВНИПИпромтехнологии) [1, 2]. Захоронение высокоактивных ЖРО впервые было осуществлено на ГХК в 1972 г. и на СХК в 1975 г. и осуществлялось до 2011 г. – принятия закона об обращении с РАО, запрещающего захоронение высокоактивных ЖРО.

В 1987 г. группе сотрудников ВНИПИпромтехнологии, ИФХЭ РАН, СХК, ГХК, НИИАР, ФГУГП «Гидроспегеология» была присуждена премия Совета Министров СССР за разработку и внедрение технологии захоронения высокоактивных отходов.

Была разработана технология захоронения отработавших экстрагентов (ИФХЭ РАН), успешно применявшаяся на СХК.

Результаты создания и эксплуатации объектов захоронения ЖРО были использованы для проектирования и строительства полигонов захоронения жидких отходов (промстоков) предприятий атомной промышленности, не содержащих радиоактивных веществ или содержащих их в количествах, ниже отнесения промстоков к ЖРО. Это Кирово-Чепецкий химкомбинат (1987 г.), Чепецкий механический завод (1992 г), Калининская атомная станция (2007 г.).

В таблице приведены характеристики полигонов захоронения ЖРО (которые после принятия Федерального закона «Об обращении с РАО ...» № 190 ФЗ от 06.07.2011 г. стали именоваться пунктами глубинного захоронения ЖРО) и полигонов захоронения промстоков предприятий атомной промышленности.

В связи с завершением проектных сроков эксплуатации полигонов глубинного захоронения ЖРО в 90-х годах, принятием новых нормативных документов и повышением требований к безопасности и обоснованности захоронения РАО были выполнены дополнительные исследования условий захоронения ЖРО, включавшие изучение процессов и параметров взаимодействия компонентов ЖРО с породами коллекторских горизонтов, уточнены сорбционные характеристики пород, роль коллоидных форм распространения радионуклидов в поровом пространстве коллекторских горизонтов. По проектам ОАО «ВНИПИпромтехнологии» было осуществлено бурение скважин в зоны насыщения пластов-коллекторов ЖРО СХК [3]. ИФХЭ РАН и СХК проведено изучение образцов, подтверждены высокие изолирующие свойства коллекторских горизонтов песчано-глинистого состава и перекрывающих их водоупорных образований.

На основании опыта эксплуатации и выполненных контрольных наблюдений установлены новые закономерности заполнения коллекторских горизонтов ЖРО, уточнены геологические условия захоронения и модели процессов, выполнены прогнозные расчёты миграции

ЖРО с использованием методов и программ, разработанных в последние годы, подтверждена безопасность захоронения. В результате удалось обосновать возможность продления захоронения ЖРО, получить необходимые лицензии на пользование недрами и вид деятельности [4, 5].

Полигоны (пункты) глубинного захоронения ЖРО и промстоков предприятий атомной промышленности

Предприятие	Вид отходов	Глубина захоронения, м	Начало захоронения, г	Объём, удаленных отходов, млн.м ³
ОАО «Сибирский химический комбинат»	ЖРО	270 – 320 314 – 386	1963	50,0
ФГУП «Горно-химический комбинат»	ЖРО	180 – 280 355 – 500	1967	6,4
ОАО ГНЦ РФ «НИИАР»	ЖРО	1130 – 1410 1440 – 1550	1966	3,13
ОАО «Чепецкий механический завод»	Промстоки ЕРН	1435 – 1600	1992	7,3
ОАО «Кирово-Чепецкий химкомбинат»	Промстоки	1260 – 1440	1987	7,1
Калининская АЭС	Промстоки, тритий	1285 – 1349	2007	0,85

В результате комплексных исследований и практических работ по глубинному захоронению ЖРО в глубокие коллекторские горизонты удалено более 2 млрд. Ки ($>7 \cdot 10^{19}$ Бк) радионуклидов (начальная активность) в объёме более 60 млн. м³. Отходы локализованы в границах горных отводов недр, не оказывают значимого воздействия на окружающую среду и население в районах предприятий. Анализ результатов эксплуатации объектов захоронения, выполненные исследования позволили установить ряд новых закономерностей геологической среды и протекающих в ней процессов. Дальнейшие работы в области глубинного захоронения ЖРО должны быть направлены на разработку технологий вывода из эксплуатации и закрытия объектов захоронения ЖРО.

Литература

1. Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П. и др. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. М, ИздАТ, 1994.
2. Спицын В.И., Пименов М.К., Балукова В.Д. и др. Основные предпосылки и практика использования глубоких водоносных горизонтов для захоронения жидких радиоактивных отходов. Ж. Атомная энергия, том 44, вып.2, 1978.
3. Реконструкция площадок 18 и 18а в связи с продлением сроков эксплуатации глубоких хранилищ жидких радиоактивных отходов федерального государственного унитарного предприятия «Сибирский химический комбинат» (г.Северск, Томская область). Рабочий проект. ОАО «ВНИПИпромтехнологии», Арх. № А-13722 дсп, 2009 г.
4. Обоснование продления проектных сроков эксплуатации глубокого хранилища «Полигон Северный» ФГУП «Горно-химический комбинат» до 2020 г. ОАО «ВНИПИпромтехнологии» Арх. № А- 13757 ДСП, 2010 г.
5. Обоснование продления проектных сроков эксплуатации пункта глубинного захоронения (глубокого хранилища) жидких радиоактивных отходов «Опытно-промышленный полигон» ОАО «ГНЦ Научно-исследовательский институт атомных реакторов» до 2020 г. ОАО ВНИПИпромтехнологии, Арх. № А – 908 -11, 2011 г.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Похитонов Ю.А.¹, Бабаин В.А.¹, Романовский В.Н.¹, Кузнецов Д.Г.²

¹ ФГУП НПО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт_Петербург_ypokh@khlopin.ru

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Одним из наиболее надежных и наименее затратных способов изоляции радиоактивных отходов от окружающей среды является их захоронение в глубоко залегающие геологические формации.

Захоронение жидких радиоактивных отходов (ЖРО) считается безопасным, если в будущем не произойдет их негативного воздействия на человека и окружающую среду, а сами отходы надежно защищены от внешних угроз, в том числе от террористических актов. Требования безопасности захоронения ЖРО определяются законодательными документами и разрабатываемыми на их основе правилами и стандартами в области радиационной и санитарной безопасности.

И одной из проблем при использовании закачки ЖРО в геологические формации является наличие в отходах органических жидкостей, содержание которых превышает допустимые нормы.

Проблема иммобилизации жидких органических отходов заслуживает особого внимания по целому ряду причин. По сравнению с другими радиоактивными отходами, объем образующихся органических отходов значительно меньше, тем не менее, для безопасного обращения с ними, переработки и захоронения требуются специальные технологии.

Жидкие органические радиоактивные отходы образуются на предприятиях ядерного топливного цикла и в центрах ядерных исследований, а также при использовании радиоизотопов в медицине и при исследованиях и разработках, проводимых в других областях.

Выбор наиболее эффективного процесса требует систематического анализа, позволяющего определять в каждом конкретном случае целесообразность хранения или захоронения и намечать наиболее подходящие способы обработки.

При возможности сжигания жидких органических отходов обеспечивается весьма значительное сокращение объемов. В зависимости от активности зольного остатка, он может быть просто упакован для хранения и/или захоронения или же подвергнут дальнейшей обработке с целью иммобилизации.

В то же время, само по себе сжигание не всегда удовлетворяет требованиям переработки органических отходов, т.к. при определенном уровне активности золы может потребоваться проведение дополнительных операций для её иммобилизации.

Оценивая достоинства и недостатки процесса цементирования, надо отметить, что сам по себе портландцемент не эффективен для отверждения любых жидких органических отходов. Как правило, только порядка 12 об. % “грязного” масла (отходы АЭС) может быть включено в цемент с образованием сухого продукта, имеющего низкую прочность на сжатие.

Для решения задачи отверждения органических отходов могут быть использованы полимеры, способные образовать нерастворимые и химически устойчивые продукты [1].

Сравнительно недавно был разработан новый класс полимерных материалов (выпускаемых корпорацией “Ночар” в США), и в течение последних 10–15 лет в США проводятся работы, связанные с использованием этих полимеров для иммобилизации жидких радиоактивных отходов. Исследования, выполненные на радиохимическом заводе в Селлафилде (Великобритания), продемонстрировали возможность использования полимерных материалов для иммобилизации жидких углеводородных отходов в полимерной матрице [2].

Другие примеры успешного использования полимеров с целью иммобилизации различных типов РАО приведены в работах [3–6].

По нашему мнению наиболее эффективным направлением переработки ЖРО, в том числе органических, является использование полимеров в сочетании с другими хорошо изученными процессами.

Целью проведенных нами экспериментов было решение задачи максимального сокращения объема образующихся твердых отходов, которые направляются на длительное контролируемое хранение.

В соответствии с предложенным подходом на первой стадии переработки органических отходов проводится смешение растворов с полимерным материалом и их отверждение.

Если жидкие отходы, помимо органических жидкостей, содержат водную фазу, то используется комбинация различных полимерных материалов, позволяющая провести отверждение всей массы отходов. (Отверждение проводится с добавлением материалов реагирующих с водой в количественном соотношении 1:1 – 1:4 по отношению к массе воды.)

В предлагаемом способе смешение ЖРО с полимерным материалом и отверждение отходов проводится многократно. И после отверждения каждой порции отходов проводится выдержка полученной композиции на воздухе при комнатной или повышенной температуре (20-150°C), при которой не происходит деструкция полимера, а происходит только отгонка легколетучей составной части отходов (например, углеводороды из смеси ТБФ в н-парафинах). В тех случаях, когда в отходах присутствует водная фаза, то в процессе выдержки происходит и удаление воды.

Отдельные результаты проведенных экспериментов представлены на рис.1.



Проба водного раствора с примесями органических веществ из выпарного аппарата ($A_{\Sigma\alpha}$, - $2,5 \cdot 10^6$ Бк/л, $A_{\Sigma\beta}$, - $1,1 \cdot 10^7$ Бк/л)



Внешний вид образца после отверждения отработавшего сцинтиллятора и выдержки на воздухе в течение 1 месяца. β -активность 5,9 МБк/л, в том числе активность Cs-137 - 2,1 МБк/л, Eu-154 - 2,6 МБк/л

Рис. 1. Внешний вид полученных образцов после отверждения жидких органических отходов.

Следующей стадией является операция термической деструкции отвержденной композиции в замкнутом объеме. Масса зольного остатка после проведения процесса в интервале температур 600-800°C не превышает 10 – 15 % от массы жидких отходов (табл. 1.).

На завершающей стадии на поверхность компаунда (зольного остатка после термической деструкции) наносится слой защитного покрытия, обеспечивающего повышенную устойчивость отвержденных отходов по отношению к воде и, таким образом, препятствующего выщелачиванию радионуклидов. Отходы, подготовленные таким образом, помещают в емкости и направляют в хранилище.

Таблица 1. Результаты экспериментов по разрушению отвержденных органических отходов при разных температурах.

Состав отвержденной композиции.	Температура обработки, °С	Масса остатка, %
Полимер 910	450	94,3
Полимер 910 +вакуумное масло) (Т: Ж = 1:5)	450	50,5
Полимер 910 +(30% ТБФ в декаде) (Т: Ж = 1:5)	600	15,6
Полимер 910 +(30% ТБФ + 70% вакуумное масло) (Т: Ж = 1:5)	800	8,7

В тех случаях, когда основная масса ЖРО представлена водными растворами с примесями органических отходов, полимеры могут быть использованы в качестве специфического реагента для удаления органической составляющей.

После проведения такой операции становится возможным закачка ЖРО в геологические формации с соблюдением необходимых норм, лимитирующих содержание органических примесей.

Реализация предлагаемой концепции обращения с жидкими органическими отходами является гарантией экономического эффекта, который достигается за счет резкого сокращения необходимых объемов строящихся хранилищ и снижения затрат на транспортные расходы при перевозке твердых отходов в места захоронения [6].

Необходимым условием для успешного распространения опыта по использованию полимеров является проведение технико-экономических исследований по различным вариантам процессов отверждения ЖРО. (Проведение такого анализа наглядно сможет показать экономический эффект от внедрения предлагаемой технологии в результате сокращения объемов отходов, поступающих в хранилище.)

Литература

1. Technical report series No 289. MANAGEMENT OF LOW AND INTERMEDIATE LEVEL RADIOACTIVE WASTES WITH POLYMERS. International Atomic Energy Agency, Vienna (1988).
2. Helen Cassidy, Dennis Kelley. Oil immobilization program at Sellafield: an innovative approach. Waste Management Conference, 25 Feb – 25 March 1, 2007, Tucson, Arizona, USA.
3. Dennis Kelley, Dennis Campbell, Yuri Pokhitonov, et al. “Innovative Technology for Liquid Radwaste Treatment for Use in Newly Designed Applications”, 10th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, ICEM ‘05, 4–8 September, 2005, Glasgow, Scotland, UK.
4. Bao Liangin, Lin Meiqiong, Dennis Kelley, “China’s Scientific Investigation for Liquid Waste Treatment Solutions”, 15th Pacific Basin Nuclear Conference, 15–20 October, 2006, Sydney, Australia.
5. Yury Pokhitonov, Dennis Kelley “The Polymers for LRW Solidification: a Lost Chapter in the History of Engineering or a Step Forward?” International Conference «Waste Management-2011», Phoenix, Arizona, USA, February 24-28, 2013.
6. V. Babain, Yu. Pokhitonov, M. Alyapyshev “Experience of non-technological waste solidification with polymers at Radium institute”. International Conference «Waste Management-2011», Phoenix, Arizona, USA, February 24-28, 2013.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ, ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ РАО ПРИ ИХ ЗАХОРОНЕНИИ В ГЛИНИСТЫХ ФОРМАЦИЯХ

Румынин В.Г., Никуленков А.М.

Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН, СПб Отделение,

Санкт-Петербургский государственный университет

199004 Санкт-Петербург, Средний пр., 43, оф. 519, rumynin@hgepro.ru

Наряду с соляными пластами и монолитными блоками скальных пород, глины в центре внимания специалистов в области обращения РАО. В этой связи в докладе анализируются результаты изучения глинистых формаций вендского и кембрийского возраста, рассматриваемых в качестве среды для захоронения РАО на Северо-Западе РФ. Глины (средней мощностью около 100 м) в этом регионе картируются вблизи поверхности в пределах полосы к югу от Финского залива и на Карельском полуострове. Они перекрываются кембрийскими и четвертичными обводненными породами. Под ними находятся вендский водоносный комплекс и слабо обводненные архейские породы.

Полученный геологический и экспериментальный материал дает основу для оценки пространственных вариаций разнообразных физико-механических, фильтрационных и миграционных параметров. Они могут быть условно подразделены на две группы:

- параметры, определяющие геотехнические условия строительства и эксплуатации хранилища (прочностные и деформационные свойства пород), и
- параметры, контролирующие безопасность хранилища с точки зрения радиационного воздействия на подземные воды и сопредельные среды (проницаемость глинистых пород, трещиноватость, коэффициенты молекулярной диффузии и адсорбции радионуклидов и некоторые другие).

Предварительные выводы об изменчивости свойств пород по глубине могут быть получены из анализа данных геофизических исследований скважин. Этот анализ позволил однозначно идентифицировать по характерной аномалии сопротивлений границу перехода от глинистой (верхней) пачки котлинского горизонта к породам с высоким содержанием песчаного материала (нижняя пачка – гдовский водоносный комплекс).

Анализ результатов лабораторного исследования керна выявил высокую степень корреляции таких характеристик глин как влажность, плотность и число пластичности, а также прочностных и деформационных свойств с глубиной (рис. 1).

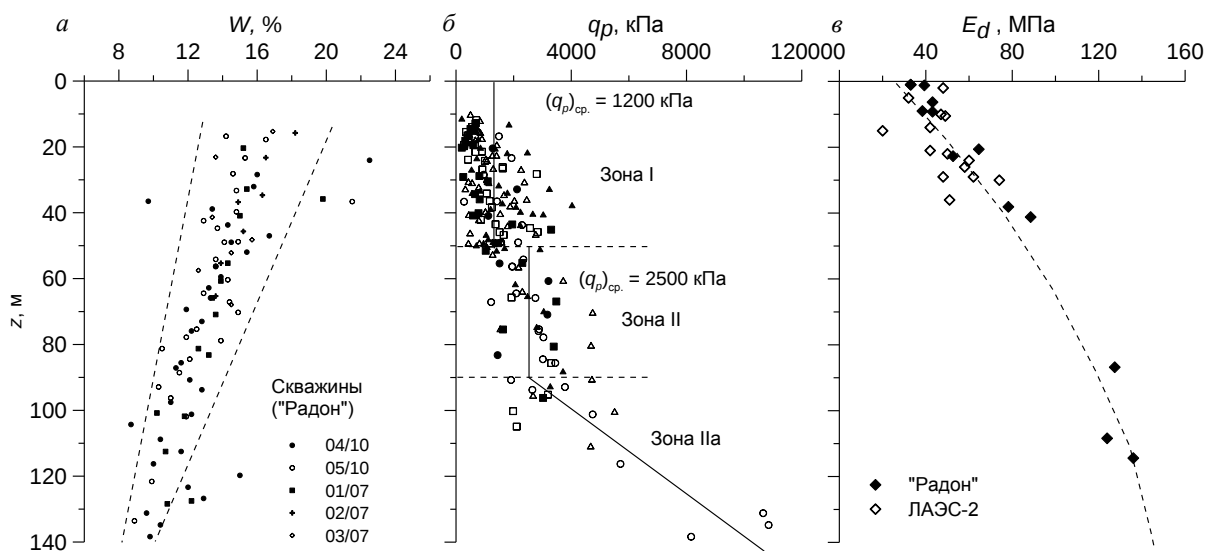


Рис. 1. Изменение влажности (а), девиаторного напряжения (б) и модуля общей деформации (в) по глубине.

Верхняя зона (I) разреза (до глубин 40–50 м) представлена относительно разуплотненными породами, что связано, очевидно, с влиянием физического выветривания и небольшой весовой нагрузкой от вышележающих покровных отложений. Нижняя зона (II) представлена более плотными и менее влажными породами: породы на глубинах свыше 40–50 м были защищены от прямого влияния внешних факторов, таких как ледники и морские трансгрессии; их свойства сформировались под влиянием повышенной естественной нагрузки от веса вышележащих пород. Уменьшение числа пластичности с глубиной указывает на уменьшение с глубиной доли глинистых частиц в единице объема породы.

Анализ данных стабилметрических испытаний выявил явную тенденцию увеличения крепости пород с глубиной, что находит отражение в зависимости пиковой разности максимальных и минимальных напряжений («пиковое девиаторное напряжение») от глубины и влажности породы. Установленная тенденция отвечает случаю глинистой формации, показатели сопротивления на сдвиг которой растут с глубиной. С глубиной также увеличивается модуль деформации, что говорит о снижении степени сжимаемости пород на больших глубинах (зона II) по сравнению с приповерхностной зоной (I).

Фильтрационные свойства глинистых толщ определялись по результатам испытания керна, проводившихся в условиях повышенной нагрузки в модифицированной установке трехосного сжатия. Установлено, что глинистый массив характеризуется заметной анизотропией проницаемости (рис. 2).

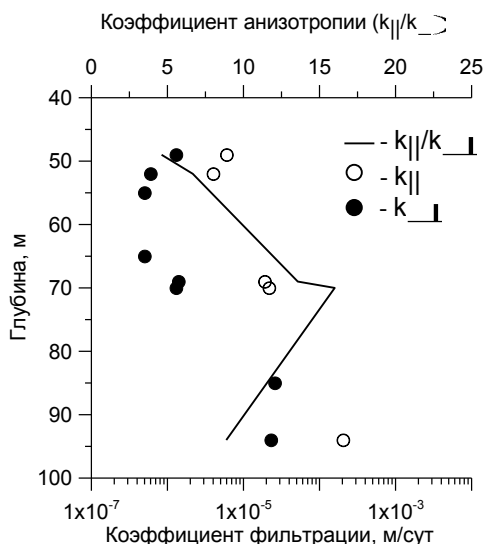


Рис. 2. Изменение коэффициента фильтрации (вертикальная и горизонтальная компоненты) глин по глубине.

При весьма низкой проницаемости изучаемых пород, где конвекция носит подчиненный характер, одним из наиболее значимых процессов, определяющих интенсивность выноса радионуклидов с участков их складирования, становится молекулярная диффузия. Интенсивность диффузионного потока уменьшается за счет адсорбционного взаимодействия радиоактивных растворов с минеральной матрицей породы. Поэтому коэффициенты сорбционного распределения также являются весьма важными показателями, определяющими миграцию радионуклидов в глинах.

Сорбционные и диффузионные эксперименты проводились с образцами пород, отобранными с различных глубин из опорных скважин. Исследовалось поведение четырех радионуклидов: Sr-90, Cs-137, Co-60 и Pu-239,240. Полученные диапазоны изменения коэффициентов сорбционного распределения для различных радионуклидов существенно различаются. Наименее сорбируемым является Sr-90, наиболее – Pu-239,240; Co-60 и Cs-137 занимают промежуточное положение. Явной тенденции закономерного изменения коэффициентов распределения с глубиной в интервале от 0 до 100 м не отмечается.

Молекулярная диффузия изучалась в однокамерных и двухкамерных установках, при этом использовались образцы ненарушенного сложения, характеризующие различные зоны разреза. Монолиты глин использовались также для трехмерных диффузионных экспериментов с сорбируемыми радионуклидами и инертными Cl-36 и H-3 (НТО). В опытах выявлена анизотропия диффузионных свойств глин, связанная с их микрослоистостью (рис. 3). Установлено влияния ионной силы растворов на сорбционную способность глин.

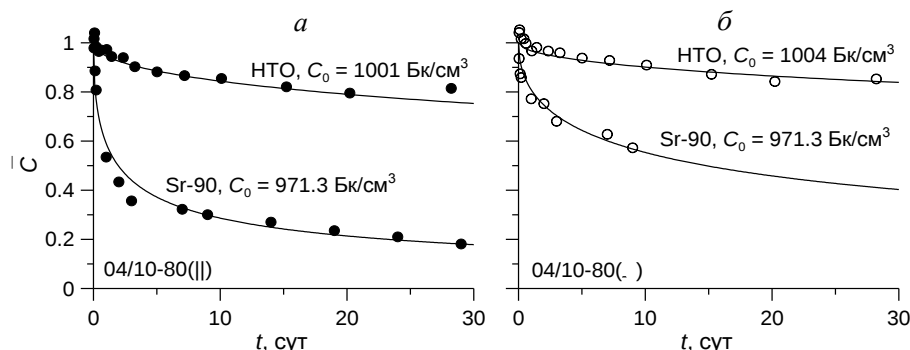


Рис. 3. Влияние анизотропии глин на концентрационные кривые (*a* – опыты по напластованию и *б* – вкрест напластования пород).

Полученные физико-механические и физико-химические характеристики пород дают основу для разработки разноплановых геомеханических, фильтрационных и миграционных моделей, предназначенных для прогнозирования безопасности строительства и эксплуатации планируемого хранилища в толще глинистых пород, находящейся в контакте с водоносными горизонтами. Особое внимание при этом уделялось рассмотрению аварийных сценариев.

В рамках аналитических и численных моделей выполнены геомиграционные оценки по двум характеристикам – максимально возможной длине пути миграции радионуклидов и времени полной реабилитации геологической среды после запроектной аварии. Для прогнозных оценок постулируется два главных сценария развития аварийного высвобождения радионуклидов при запроектных авариях на ПЗРО.

Первый сценарий постулирует диффузионный механизм миграции радионуклидов в поровом пространстве глин, когда высвобождение радионуклидов связано с нарушением исключительно инженерных барьеров без механических изменений свойств вмещающих пород. Второй сценарий – конвективно-дисперсионный перенос радионуклидов в подстилающем водоносном горизонте, когда источником радиоактивных растворов в горизонте служат зоны быстрой фильтрации в трещинах глин, образовавшихся при механическом нарушении сплошности массива в результате сейсмического события или взрывной волны.

Геомеханическое моделирование состояния массива пород, ослабленного выработкой, выполнялось для двух вариантов: для тоннеля на глубине 75 м (сечение основного тоннеля) в однородном глинистом слое, и для наклонного хода на глубине 50 м, пересекающего чередующиеся глинистые слои с разными деформационными и прочностными свойствами. Для этого использовался оригинальный программный комплекс, реализующий численные конечно элементные процедуры, позволяющие моделировать формирование зон ослабления и трещиноватости в массиве пород при развитии деформационных напряжений. Такой подход позволил рассчитать распространение трещин над сводом тоннеля в глинах в случае аварийного обрушения горных выработок и оценить возможность прорыва воды в выработки из верхнего водоносного комплекса.

Таким образом, выполненные исследования позволили дать предварительную оценку выбранной технологии захоронения низко- и среднеактивных РАО в толще глинистых пород. Некоторые результаты имеют фундаментальный характер, например, выявленные связи между показателями анизотропии различных физических свойств глинистых пород (геомеханических, фильтрационных и физико-химических).

МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО В ОБЛАСТИ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Рыбальченко А.И.¹, Курочкин В.М.¹, Верещагин П.М.¹, Захарова Е.В.², Косарева И.М.²

¹ОАО «ВНИПИпромтехнологии», г. Москва, plast@vnipipt.ru.

²ИФХЭ РАН, г. Москва

Обращение с радиоактивными отходами, в том числе их захоронение в геологические формации, являлась одной из тем международного сотрудничества с 60-х годов, что было обусловлено общностью проблемы по безопасному обращению, в том числе захоронению радиоактивных отходов, возникшей перед странами, применяющими или стремящихся применить ядерные материалы и радиоактивные вещества в оборонных и общегражданских целях.

В СССР в 1963 г. на Сибирском химическом комбинате (г. Северск, Томской обл.) впервые в мире было начато захоронение жидких радиоактивных отходов в глубокозалегающие пористые геологические горизонты, основные положения технологии захоронения и первые результаты были доложены на конференции по атомной энергии в Женеве в 1968 г. и представлены в журнале «Атомная энергия» [1, 2]. В 1977 г. также на конференции в Женеве был представлен доклад, в котором освещались результаты захоронения высокоактивных отходов на Сибирском химическом комбинате и Горно-химическом комбинате (г. Железногорск, Красноярского края). Соответствующие публикации были помещены в журнале «Атомная энергия» [3].

Эта информация вызвала большой интерес у учёных и специалистов западных стран, которые, в первую очередь представители Европейских стран, относились с недоверием к подобной технологии обращения с РАО, памятуя неудачные опыты закачки химических отходов в Германии в 20-х годах в бассейне реки Верра, где работы, проводившиеся без достаточного геологического обоснования, привели к загрязнению неглубоких горизонтов, связанных с поверхностными водами.

В 1980 г на конференции по мирному использованию атомной энергии в Отаниеми (Финляндия) были рассмотрены вопросы обоснования безопасности захоронения жидких РАО, вероятностных оценок возможных осложнений и аварийных ситуаций [4].

Широкое международное сотрудничество по проблеме захоронения жидких РАО было начато после 1990 г. В 1994 г была выпущена монография по глубинному захоронению жидких РАО, подготовленная авторским коллективом в составе ОАО «ВНИПИпромтехнологии», ИФХЭ РАН (современные названия), представителей Министерства по атомной энергии и Горно-химического комбината [5]. В 1996 г. книга в английском переводе была издана в США [6].

В 1992-1994 гг. ОАО «ВНИПИпромтехнологии» и ИФХЭ РАН был выполнен проект МНТЦ № 599 по анализу безопасности захоронения жидких радиоактивных отходов. Основной финансирующей стороной являлась Япония. Японская сторона проявила большой интерес к полученным результатам и была готова продолжить сотрудничество при условии доступа на объекты захоронения жидких РАО и участия в проведении исследований. Однако соответствующих разрешений не было получено.

В 1994 г началось сотрудничество с отделом наук о Земле национальной лаборатории в Беркли, Калифорния, США. На международном симпозиуме были представлены доклады ОАО «ВНИПИпромтехнологии», ИФХЭ РАН и Горно-химического комбината по опыту захоронения жидких РАО в России [7]. Серия аналогичных докладов была представлена на следующем международном симпозиуме в 2003 г. [8]. К докладам был проявлен значительный интерес со стороны американских специалистов, поскольку в США технология глубинного захоронения нерадиоактивных отходов (промстоков) находит широкое применение в различных отраслях промышленности.

В 90-х годах было выполнено два важных международных проекта Европейской комиссии по анализу возможных последствий глубинного захоронения жидких РАО Сибирского химического комбината, Горно-химического комбината, Научно-исследовательского института атомных реакторов [9,10]. В выполнении проектов принимали участие с Российской стороны ОАО «ВНИПИпромтехнологии», ИФХЭ РАН, Горно-химический комбинат, Научно-исследовательский институт атомных реакторов (Димитровград). Со стороны Европейской Комиссии C&E, Германия, SCK - SEN (Бельгия), АЕА “Technology” (Великобритания). Работы включали сбор и анализ исходных данных по геологическому строению участков захоронения жидких РАО и, истории его осуществления, обоснование геомиграционных моделей и прогнозные расчёты возможного воздействия захоронения жидких РАО на окружающую среду и население, включая длительные периоды времени после окончания захоронения. В результате было установлено, что отходы будут находиться в местах захоронения в течение тысяч лет, а ожидаемые дозы облучения населения, как следствия захоронения жидких РАО, будут значительно ниже значений, установленных нормативными документами.

В 1995 - 1999 г.г. был выполнен проект Международного института прикладного системного анализа, находящегося в Лаксенбурге, Австрия. Научным руководителем проекта являлся Ф.Паркер, профессор Вандербильского университета, США. С Российской стороны в работах принимали участие ИГЕМ РАН и ОАО «ВНИПИпромтехнологии, Горно-химический комбинат. Были рассмотрены также последствия возможных ошибочных решений по захоронению РАО, в том числе перетекание отходов через Правобережное тектоническое нарушение, проведение горных работ в области локализации РАО. Подтверждены низкие значения доз облучения населения как следствия захоронения РАО и низкая вероятность переоблучения вследствие контакта с отходами. [11].

2000-2002 гг. выполнен проект Европейской комиссии «Укрепление доверия к глубинному захоронению жидких радиоактивных отходов в Красноярске-26 и Томске-7». Исполнителями проекта с Российской стороны являлись ОАО «ВНИПИпромтехнологии», ИФХЭ РАН, Сибирский химический комбинат, со стороны Европейской комиссии Galson Science Ltd, Nirex Ltd. (Великобритания), SCK - SEN (Бельгия), FZK, FZR (Германия) и другие. В состав проекта проводились исследования закономерностей миграции радионуклидов с учётом процессов задержки в результате взаимодействия с породами коллекторских горизонтов, фильтрационной неоднородности горизонтов и её влияние на миграцию отходов и другие важные вопросы. Представители Европейских организация участвовали в отборе проб подземных вод из наблюдательных скважин и в их исследованиях [12].

В 2002 г и в 2008 гг. в международных обзорах по проблеме обращения с РАО, подготовленных национальной лабораторией США в Беркли, были представлены разделы по опыту захоронения жидких РАО в России [13, 14].

В 1991 – 2000 г. в рамках сотрудничества с США был создан «Координационный комитет по реабилитации окружающей среды и обращению с отходами(JCCEM). В период 1991 – 2000 г. ОАО «ВНИПИпромтехнологии» совместно с Сибирском химическом комбинатом, Физико-энергетическим институтом, ИФХЭ РАН были проведены исследования возможного воздействия захоронения жидких РАО Сибирского химического комбината на окружающую среду и другие объекты недр- и водопользования. Была разработана 3-х мерная модель геологической среды, которая использовалась при прогнозировании последствий захоронения и поверхностного хранения жидких РАО [15].

Некоторые итоги международного сотрудничества были подведены на конференции по захоронению жидких РАО в Димитровграде в 2005 г., в которой приняли участие представители различных предприятий России, заинтересованных в решении проблемы обращения не только с РАО, но и нерадиоактивными промстоками, представитель национальной лаборатории в Беркли, США. [16].

В связи с работами по обоснованию технологии вывода из эксплуатации и закрытию объектов захоронения жидких РАО были начаты исследования материалов, необходимых

для тампонирувания скважин. Часть исследований и испытаний была проведена в исследовательском центре GRS mbH в Брауншвайг, Германия [17].

Результаты международного сотрудничества в области захоронения жидких РАО в России имели большое значение для подтверждения безопасности захоронения жидких РАО и целесообразности применения этой технологии в дальнейшем, были использованы при обосновании возможности продолжения эксплуатации действующих пунктов глубинного захоронения Горно-химического комбината и Научно-исследовательского института атомных реакторов до начала 20-х годов. К настоящему времени получены лицензии на пользования недрами в целях захоронения жидких РАО указанных предприятий.

Вместе с тем имеются определённые трудности в признании этой технологии приемлемой и безопасной ввиду формального несоответствия требованиям МАГАТЭ [18]. Основные из этих требований и несоответствий – различия в толковании понятий барьеров в геологической среде и требование об обязательном отверждении отходов перед захоронением. Хотя требования МАГАТЭ отражают условия обращения с РАО прежде всего в Европейских странах и носят декларативный характер, имеющей целью убедить население этих стран в безопасности обращения с РАО и атомной энергетики в целом, наблюдается тенденция слепо следовать этим требованиям к каким либо сложностям и необоснованным затратам они не приводили.

Литература

1. Юдин Ф.П., Пименов М.К. и др. Опыт захоронения жидких радиоактивных отходов в глубокие геологические формации. Ж. Атомная энергия, №.2, 1968.
2. Спицын В.И., Пименов М.К. и др. Научное обоснование и практика захоронения жидких радиоактивных отходов в геологические формации. Труды IV международной конференции ООН по использованию атомной энергии в мирных целях, 1971.
3. Спицын В.И., Пименов М.К. и др. Основные предпосылки и практика использования глубоких водоносных горизонтов для захоронения жидких радиоактивных отходов. Ж. Атомная энергия, том 44, вып.2, 1978.
4. Кедровский О.Л., Пименов М.К. и др. «Принципы оценки надёжности подземного захоронения радиоактивных жидких отходов в глубокие геологические формации и пути её повышения. В кн. Underground disposal of Radioactive Waste/ I.A.E.A.. Vienna. 1980).
5. Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Балуква В.Д. и др. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. М., ИздАТ, 1994
6. Deep Injection Disposal of Liquid Radioactive Waste in Russia. Battelle Press, Columbus, Richland, 1996.
7. First International Symposium May 04 – 08 1994, Berkeley. California: “Deep Injection Disposal of Hazardous and Industrial Waste. Scientific and Engineering aspects”. Academic Press, San Diego, 1996.
8. Second International Symposium October 22 – 25. 2003 Berkeley. California:: “Underground Injection. Science and Technology”, Elsevier, Amsterdam. 2005.
9. Measurements, Modeling of Migration and Possible Radiological Consequences at Deep-Well Injection Sites for Liquid Radioactive Waste in Russia. Final report. EUR 17626 EN, 1997.
10. Measurements, Modeling of Migration and Possible Radiological Consequences at Deep-Well Injection Sites for . Evaluation of the Radiological Impact Resulting from Injection operations in Tomsk-7 and Krasnoyarsk-26. Final report, European Commission, EUR 18189 EN, 1999г
11. Deep well injection of liquid radioactive waste at Krasnoyarsk-26. Book, International Institute for Applied Analysis. PR-00-1, 2000.

12. Building confidence in deep disposal: The borehole injection sites at Krasnoyarsk-26 and Tomsk-7. Report. European Commission project, EUR 20615. 2003.
13. Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation. Third Worldwide Review, December 2001, Berkeley, California
14. Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation. Fourth Worldwide Review. Berkeley National Laboratory. University of California, 94720 USA. April 2006.
15. 10 Years of U.S. Russian Cooperation in the Area of Environmental Restoration and Waste Management. The Ministry of Atomic Energy of the Russian Federation & The United States Department of Energy 2000.
16. Рыбальченко, А.И, Поляков В.И.Решение международного научно-технического семинара «Опыт эксплуатации полигонов глубинной изоляции (захоронения) промышленных стоков и жидких радиоактивных отходов «Атом – пресса», Газета Федерального агентства по атомной энергии, № 38, сентябрь 2005,
17. Верещагин П.М. «Разработка коррозионностойких тампонажных материалов для надежного обеспечения экологической безопасности при сооружении и ликвидации скважин полигонов захоронения жидких радиоактивных отходов» // Кандидатская диссертация, ОАО «ВНИПИпромтехнологии», 2010.
18. Серия изданий МАГАТЭ по нормам безопасности. № SSP-5, Захоронение радиоактивных отходов. Конкретные требования безопасности. МАГАТЭ, Вена, 2011 г.

ЗАХОРОНЕНИЕ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ И ПРОМСТОКОВ В ГЛУБОКИЕ ГОРИЗОНТЫ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД – ОСОБЕННОСТИ И НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Рыбальченко А.И.¹, Верещагин П.М.¹, Байдарико Е.А.¹, Улюшкин А.М.²

¹ОАО «ВНИПИПромтехнологии», Москва, 115409, Каширское ш., 33; plast@vnipipt.ru

²ОАО «ГНЦ НИИАР», Димитровград 10 Ульяновской обл., 433510, niiar@niiar.ru

Классический способ глубинного или подземного захоронения жидких отходов различного происхождения, применяемый в различных странах, в том числе и в Российской Федерации, базируется на использовании глубоких горизонтов высокоминерализованных вод. Такие горизонты залегают на глубинах, как правило, более 1000 м, изолированы от поверхностных и неглубокозалегающих пресных подземных вод мощными выдержанными толщами слабопроницаемых пород (региональными водоупорами) и буферным водоносным комплексом. В Российской Федерации в настоящее время действуют 3 полигона захоронения отходов (ПГЗ) предприятий Госкорпорации «Росатом» в глубокие горизонты высокоминерализованных вод: ОАО «Государственный научный центр Научно-исследовательский институт атомных реакторов» (г.Димитровград Ульяновской области), ОАО «Чепецкий механический завод» (г. Глазов, Удмуртская республика), Калининская атомная станция, (г.Удомля Тверской области). Полигон захоронения нерадиоактивных отходов (промстоков) был создан и эксплуатируется на Кирово-Чепецком химкомбинате (г.Кирово-Чепецк Кировской области), ранее входившим в атомную промышленность. Аналогичные полигоны созданы для захоронения нерадиоактивных отходов различного происхождения в Тамбове, Новомосковске, Волжске, Астрахани, Оренбурге, Западной Сибири.

В Димитровграде осуществляется захоронение жидких радиоактивных отходов (РАО), активность радионуклидов в захораниваемых отходах Чепецкого механического завода и Калининской АЭС ниже предельных для отнесения отходов к радиоактивным.

Использование для захоронения отходов глубоких поглощающих горизонтов, вмещающих небезопасные для человека рассолы, имеет неоспоримые преимущества перед использованием для этих целей горизонтов пресных вод, подобных тем, которые используются для захоронения жидких РАО на Сибирском химическом комбинате (г.Северск, Томской области) и Горно-химическом комбинате (г.Железногорск, Красноярского края). Так, глубокие горизонты в отличие от неглубокозалегающих водоносных горизонтов пресных вод не являются потенциальным источником хозяйственно - питьевого водоснабжения и характеризуются замедленным водообменом; области возможной взаимосвязи рассолов глубоких горизонтов с пресными подземными и поверхностными водами (области разгрузки) удалены на сотни и тысячи километров от участков захоронения. По своему происхождению высокоминерализованные воды в большинстве случаев являются седиментогенными (образовавшимися одновременно с осадками в древних морях и океанах) и эллизионными (отжатыми из древних осадков при их уплотнении в результате увеличения литостатического давления), а по содержанию ряда химических веществ и обобщенных показателей — вредной жидкостью по сравнению с пресными водами. Возраст рассолов оценивается десятками и сотнями миллионов лет, скорости естественного движения — доли метра в год /1, 2/. В результате захоронения в глубоких горизонтах образуются «искусственные залежи» отходов, подобные природным залежам жидких и газообразных полезных ископаемых.

В результате проведенных исследований и анализа материалов по действующим полигонам захоронения отходов в глубокие горизонты, включая полигон (пункт глубинного захоронения по последней классификации) в Димитровграде, был установлен ряд

особенностей геологического строения и закономерностей гидродинамического режима глубоких горизонтов как вместилищ жидких РАО и промстоков.

Уточнено возможное влияние разрывных тектонических нарушений фундамента на изолирующие свойства вышележающих осадочных образований, включающих коллекторские горизонты, используемые для захоронения отходов. Так, считалось и неоднократно декларировалось оппонентами технологии глубинного захоронения, что тектоническое нарушение по оси Усть-Черемшанского прогиба, в прибортовой части которого расположен пункт глубинного захоронения жидких РАО в Димитровграде, является возможным каналом связи глубоких горизонтов, содержащих радиоактивные отходы, с поверхностью. Однако из данных сейсмических исследований, выполненных в последние годы, следует, что тектонические нарушения в районе Мелекесской впадины имеют разрывной характер в Архее - Протерозое и в осадочных образованиях до низов франского яруса верхнего Девона /3/. Выше по разрезу, в том числе в интервале глубин залегания каменноугольных отложений, включающих III проницаемую зону (1440м – 1550м) и IV проницаемую зону (1130-1410 м), которые содержат захороненные РАО, тектонические структуры характеризуются пликативным залеганием осадочных пород, т.е. без нарушения сплошности слоёв, что обеспечивает изоляцию глубоких горизонтов каменноугольных отложений от неглубокозалегающих горизонтов пресных вод и поверхности.

В районе пункта глубинного захоронения (ПГЗ) жидких РАО в Димитровграде были открыты и разрабатываются нефтяные месторождения, залегающие в отложениях верхнего девона, в нижне- и средне-каменноугольных отложениях, включая бобриковский (яснополянский) и башкирско-окский горизонты, используемые для захоронения жидких РАО и условно обозначаемые как III и IV проницаемые зоны. Факт образования и сохранения нефтяных залежей свидетельствует о высокой изолирующей способности глубоких горизонтов. Общее количество месторождений в радиусе ~30 км от пункта захоронения – 13. Выполненные прогнозные расчёты показали, что при существующей схеме и режимах разработки месторождений значимого взаимовлияния закачки жидких РАО и добычи нефти ожидать не следует. Вместе с тем, данные мониторинга свидетельствуют об изменении положения уровней подземных вод в нижнем пласте-коллекторе – III проницаемой зоне. Эти изменения не могут быть объяснены только закачкой отходов или её прекращением. Возможная причина этих явлений — рост темпа нефтедобычи из горизонтов, соответствующих III проницаемой зоне (яснополянский или бобриковский горизонт), которая использовалась для захоронения РАО в 1966 – 1983 гг.

Полученный и проанализированный опыт захоронения отходов в Димитровграде позволил сделать два основных вывода: 1) на участках ПГЗ с подобными природно-техническими условиями мониторинг состояния недр должен выполняться не только в районе полигона захоронения (в пределах горного отвода недр), но также и в его окружении до ближних участков разработок нефтяных месторождений; 2) период постэксплуатационного мониторинга в районе ПГЗ должен определяться с учётом использования недр в других целях – добычи полезных ископаемых.

При анализе результатов наблюдений за состоянием подземных вод на полигонах захоронения отходов Чепецкого механического завода и Калининской АЭС была выявлена новая закономерность поведения отходов, солесодержание и плотность которых меньше чем природных пластовых вод. В соответствии с общими представлениями в этих условиях должна происходить плотностная дифференциация отходов – «всплытие отходов» к кровле коллекторского горизонта, в который закачиваются отходы. Но данные многолетних режимных наблюдений указывают, что отходы не поднимаются вверх по разрезу пластов, а мигрируют преимущественно в горизонтальном направлении в средней части пластов по интервалам повышенной проницаемости и пористости. Подобное «всплытие» должно было бы проявиться и в наблюдательной скважине (учитывая значительный плотностной градиент), в фильтровой зоне которой находятся отходы или их фильтрат. Фактически этого не происходит и зона «легкого» фильтрата отходов годами сохраняется в фильтровой зоне

скважины под «тяжёлыми» природными пластовыми водами. Размыв зоны раздела фильтрата отходов и пластовых вод в скважине происходит постепенно и очень медленно, в результате диффузии. Подобные явления объясняются теорией равновесия разноплотностных жидкостей в каналах малого диаметра, описываемой уравнением Релея-Тэйлора, и зависимостью физических характеристик воды от давления /4/. Это ещё один факт в пользу захоронения жидких радиоактивных отходов в глубокие горизонты минерализованных вод, поскольку процессы гравитационной дифференциации отходов и пластовых вод практически не будут приводить к «всплытию» отходов по направлению к дневной поверхности земли.

При захоронении жидких радиоактивных отходов и промстоков в глубокие коллекторские горизонты, сложенные карбонатными породами (известняки, доломиты), в том числе при эксплуатации пункта захоронения жидких РАО в Димитровграде, было установлено, что часть отходов мигрирует с повышенной скоростью по высокопористым трещинно-кавернозным зонам малой мощности (толщины), и, что наблюдаемая картина распространения отходов заметно отличается от прогнозной. Эти зоны не были обнаружены при проведении геологоразведочных работ и учтены при прогнозировании и проектировании, что обусловило необходимость корректировки проектных решений при осуществлении захоронения. В то же время трещинно-кавернозный и карстовый характер глубокозалегающих карбонатных коллекторов позволяет направлять на захоронение отходы в достаточно больших объемах и с высоким содержанием взвешенных веществ (до 1 г/л).

В настоящее время в соответствии с действующим законодательством захоронение жидких радиоактивных отходов ограничено эксплуатируемыми пунктами глубинного захоронения, однако предпринимаются попытки снять это ограничение. Подобная инициатива была проявлена Калининской АЭС, по просьбе которой Концерном «Росэнергоатом» было направлено письмо в Госкорпорацию «Росатом» с просьбой рассмотреть вопрос о применении технологии глубинного захоронения жидких РАО на Калининской АЭС и о внесении изменений в действующий закон об обращении с РАО.

Если удастся изменить существующее положение и будет принято решение о возможности применения технологии глубинного захоронения жидких РАО и на других объектах, то при создании новых полигонов (или пунктов) захоронения будут использоваться именно глубокозалегающие горизонты высокоминерализованных вод, широко распространённые на территории Российской Федерации.

Литература

1. М.П. Логинова, К.А. Маврин. Гидрогеодинамические условия основных нефтегазоводоносных комплексов Волго-Уральской провинции. // Известия Саратовского университета. 2009. Т. 9. Сер. Науки о Земле, вып. 2. С. 52-58.
2. Боровский Л.В. Гидродинамические особенности глубокозалегающих водоносных горизонтов. Изучение и оценка ресурсов минеральных, термальных и промышленных вод (Сб. науч. тр.) ВНИИ гидрогеологии и инж. геологии. М.: ВСЕГИНГЕНО, 1989.
3. Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности Мелекесской впадины и Серноводско-Абдулинского авлакогена. Л.Ф.Горюнова (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина) Геология нефти и газа, 1-2008.
4. Байдарико Е.А., Загвозкин А.Л., Рыбальченко А.И. Мониторинг захоронения промстоков в глубокие геологические горизонты, содержащие высокоминерализованные воды. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2009. № 2. С. 154-160.

ОБОСНОВАНИЕ ДОПУСТИМОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИДОВ В СОСТАВЕ ЗАХОРАНИВАЕМЫХ КИСЛЫХ РАО

Савушкина М.К.¹, Шалунова И.С.¹, Лазарева Н.М.¹, Рябов А.С.², Терентьев С.Г.², Чернышов Д.В.²

¹ИФХЭ РАН, г. Москва, e-mail: Savushkina@ipc.rssi.ru

²ОАО «СХК», г. Северск

Расширение номенклатуры кислых РАО, включаемых в схему захоронения на пл.18 ОАО «СХК», сопровождается появлением в их составе фторидов, которые являются весьма агрессивными компонентами относительно алюмосиликатных минералов. Поскольку породы, слагающие глубинное хранилище и перекрывающие его глинистые водоупоры, являются основными барьерами, изолирующими его от других водоносных горизонтов, сохранение их целостности является необходимым условием для обеспечения безопасных режимов эксплуатации.

При проведении данной работы в качестве критерия оценки была выбрана химическая устойчивость пород, слагающих хранилище, которая в присутствии фторидов не должна ухудшаться по сравнению с действием растворов азотной кислоты (~0,2М), используемой в технологии захоронения.

В результате проведенных исследований были определены «безопасные» (предельные) уровни выщелачивания основных породообразующих элементов: кремния (IV) и алюминия (III) при контакте реальных образцов пород с растворами азотной кислоты (рис.1). В присутствии фторидов аналогичное выщелачивание имеет место, если содержание фторидов $[F] \leq 0,15$ г/л и $pH \sim 2$. При кислотности, рекомендованной для фторидсодержащих отходов - $pH \sim 1$, допустимая концентрация снижается до $[F] \leq 0,05$ г/л.

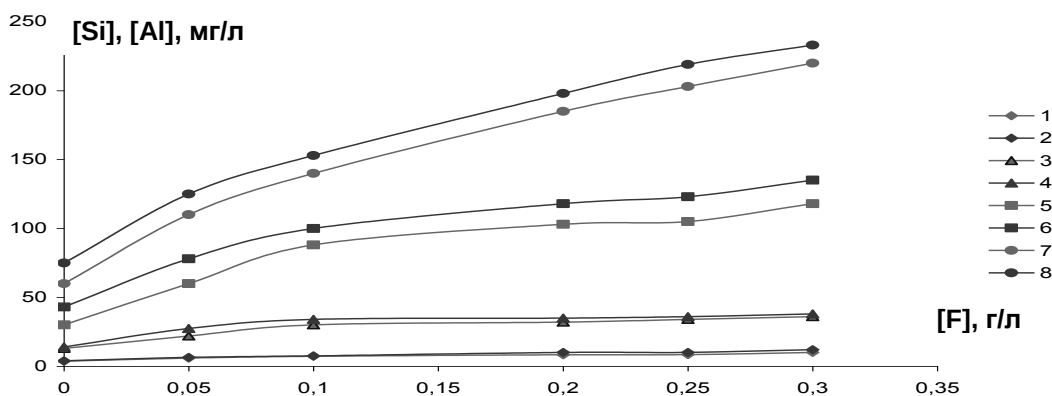


Рис. 1. Выщелачивание Si(IV) (темные кривые) и Al(III) (светлые кривые) из пород глубинного хранилища азотнокислыми растворами с различным содержанием фторидов.

1 и 2 - $pH \sim 3,0$; 3 и 4 - $pH \sim 2,0$; 5 и 6 - $pH \sim 1$; 7 и 8 - $[HNO_3] = 0,2M$.

Достижение указанного показателя требует значительного разбавления РАО перед захоронением, что не всегда экономически оправдано. Исходя из этого, обоснование условий, направленных на увеличение допустимого содержания фторидов в захораниваемых кислых РАО, является на данном этапе весьма актуальным.

В условиях кислой среды ($pH \sim 1,0$) степень диссоциации HF менее $\sim 1\%$, т.е. фториды существуют в молекулярной форме - $[HF]$, которая и проявляет химическую активность относительно алюмосиликатов. Известно, что в присутствии Fe(III), способного связывать фториды в комплексные соединения, степень диссоциации фтористоводородной кислоты увеличивается, а, значит, уменьшается концентрация активной формы - $[HF]$.

На первом этапе было исследовано состояния фторидов в системе $\text{Fe} - \text{F} - \text{HNO}_3$, в частности, проведена оценка содержания в них недиссоциированной HF . Было установлено, что форма существования фторидов определяется молярным соотношением $[\text{Fe}]:[\text{F}]$ и кислотностью. При $\text{pH} \sim 2,0$ концентрация недиссоциированной HF в присутствии Fe(III) (молярное соотношение $[\text{Fe}]:[\text{F}] = 1:1$) уменьшается с $\sim 84\%$ до $\sim 7\%$ от общего содержания фторидов. Увеличение кислотности до $[\text{HNO}_3] = 0,1\text{M}$ препятствует диссоциации HF : остаточное содержание $[\text{HF}]$ при указанной выше концентрации Fe(III) составляет уже $\sim 50\%$ и снижается до $\sim 27\%$ только при 4-х кратном молярном избытке.

Чтобы оценить влияние присутствия Fe(III) во фторсодержащих кислых растворах на устойчивость пород глубинного хранилища, были проведены серии экспериментов по взаимодействию пород с растворами, содержащими $[\text{F}] = 0,05 - 0,35\text{г/л}$ при молярном соотношении $[\text{Fe}]:[\text{F}] = 1:4 : 1$ и $\text{pH} \sim 1,0$.

На основании полученных данных была построена зависимость предельного содержания фторидов в захораниваемых кислых РАО ($\text{pH} \sim 1$) от молярного соотношения $[\text{Fe}]:[\text{F}]$, на которой выделено два участка, аппроксимируемых линейной функцией (рис.2). В области молярных соотношений $[\text{Fe}]:[\text{F}] \leq 2:1$ концентрация фторидов рассчитывается по уравнению (1):

$$(1) \quad y = 0,025x + 0,05,$$

в условиях большего избытка железа - по уравнению (2):

$$(2) \quad y = 0,05x, \text{ где}$$

y – концентрация фторидов, г/л; x – соотношение $[\text{Fe}]:[\text{F}]$, М.

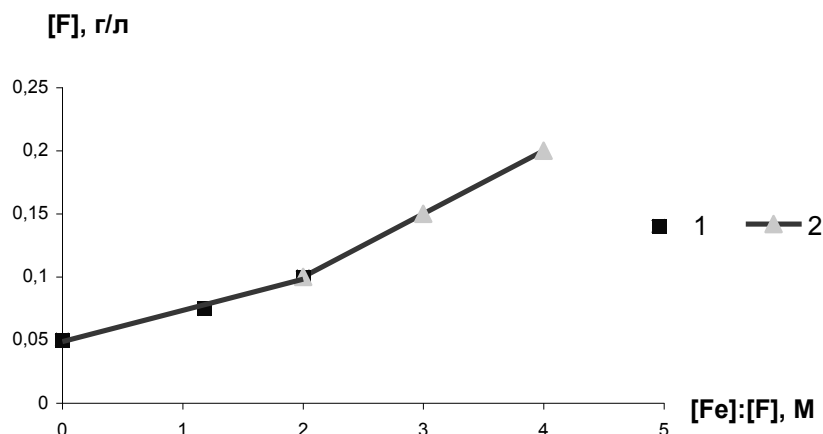


Рис.2 Зависимость допустимой концентрации фторидов от молярного соотношения $[\text{Fe}]:[\text{F}]$ ($\text{pH} \sim 1$).

Таким образом, существует, по крайней мере, 2 способа увеличения допустимого содержания фторидов в захораниваемых РАО: снижение кислотности до $\text{pH} \sim 2$, либо включение в схему переработки железосодержащих отходов. Выбор приемлемого варианта определяется составом отходов.

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ОТХОДОВ, НАПРАВЛЕННОЙ НА ПРЕКРАЩЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ БАССЕЙНА Б-25 ОАО «СХК»

Савушкина М.К.¹, Шалунова И.С.¹, Рябов А.С.², Терентьев С.Г.², Чернышов Д.В.²,
Кочетов В.Г.², Габбасов Р.М.², Селявский В.Ю.²

¹ИФХЭ РАН, г. Москва, e-mail: Savushkina@ipc.rssi.ru

²ОАО «СХК», г. Северск

Действующая схема обращения с жидкими РАО на Сибирском химическом комбинате (ОАО «СХК») предусматривает эксплуатацию бассейна Б-25. Согласно концепции, реализуемой на предприятиях Росатома, поверхностные хранилища, являющиеся объектами повышенной экологической опасности, подлежат консервации (ликвидации). Очевидным условием вывода из эксплуатации любого хранилища является прекращение поступления отходов. Существование и успешная эксплуатация полигона глубинного захоронения (пл.18а) предопределило выбор именно этого метода в качестве основной альтернативы сбросу в открытое хранилище.

В бассейн Б-25 направляются отходы в виде водно-хвостовых растворов (ВХР) уранового и плутониевого производства. Поскольку по статистическим данным на долю ВХР урана приходится значительный объём вод, очевидно, что захоронение именно этого отхода позволит в значительной степени приблизиться к решению поставленной задачи.

Для ВХР урана была проведена идентификация макро- и радионуклидного состава на основании анализа по 43 показателям. Полученные данные позволили выделить основные компоненты, определяющие химическую подготовку отходов, их поведение в пласте-хранилище, существующий интервал концентраций, а также усредненные показатели.

Сопоставление параметров ВХР урана с регламентными нормами на захораниваемые отходы показало, что содержание α -нуклидов укладывается в регламентные ограничения. Присутствующая в составе азотная кислота требует нейтрализации, тогда как для обеспечения гомогенности гидролизующихся катионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} можно рассматривать существующую ацетатную технологию.

Поскольку содержание продуктов коррозии в ВХР урана достаточно низкое, применимость ацетатной технологии к ВХР урана предусматривала определение минимальной концентрации ацетат-ионов, обеспечивающей сохранение фазовой устойчивости до $\text{pH} \sim 3,0$. При использовании модельных систем, содержащих максимальное количество макрокомпонентов, методами потенциометрического и нефелометрического титрования был установлен показатель $[\text{Ac}] \geq 0,12\text{M}$.

Особенностью макросостава ВХР урана является присутствие фторидов, которые ранее не поступали в глубинное хранилище. Согласно литературным данным в условиях кислой среды фториды являются достаточно «агрессивными» компонентами относительно алюмосиликатных пород. Поскольку алюмосиликатные породы являются основным барьером, изолирующим хранилище от других водоносных горизонтов, сохранение их целостности является необходимым условием для обеспечения безопасных режимов эксплуатации глубинного хранилища. Исходя из этого, концентрация фторидов в составе захораниваемых отходов должна быть ограничена.

Используя многолетний положительный опыт, который предусматривает нагнетание кислотных отходов ($[\text{HNO}_3] \sim 0,1\text{M}$), в качестве предельно-допустимой степени растворения пород было принято выщелачивание породообразующих элементов растворами азотной кислоты указанной концентрации из реальных образцов.

Исследование влияния фторидов на химическую устойчивость алюмосиликатных пород, показало, что при заданной кислотности, допустимая степень выщелачивания соответствует содержанию фторидов $[\text{F}] \leq 0,05 \text{ г/л}$. Именно эта величина и была принята в качестве предельного показателя на начальном этапе захоронения.

На основании проведенных исследований была разработана технология подготовки и захоронения ВХР урана, включая обеспечение условий гомогенности в выделенной области рН, нормирование допустимого уровня фтор-ионов и т.д. Промышленному внедрению технологии предшествовали 4 этапа опытно-промышленных испытаний на специально созданном технологическом участке. Результаты испытаний показали возможность реализации двух вариантов подготовки ВХР урана: индивидуально и совместно с захораниваемыми в настоящее время САО РХЗ при условии соблюдения определенных требований на параметры отдельных технологических стадий.

Контроль за режимом нагнетания (приемистость скважины), температурой вблизи нагнетательной скважины не выявил негативного влияния присутствующего в потоке РАО ВХР урана.

Внедрение технологии в производство обеспечило прекращение поступления основной части жидких РАО в бассейн Б-25.

Изучение состава другого отхода – ВХР плутония – показало, что с точки зрения возможности подземного захоронения, требуется не только корректировка кислотности и концентрации фторидов, которая может до пяти раз превышать показатель, характерный для ВХР урана, но и уменьшение содержания α -излучателей, представленных, главным образом, Am-241. В качестве метода очистки было выбрано осаждение трудно растворимых оксалатных соединений.

Экспериментальное изучение процесса оксалатной очистки на модельных и реальных пробах ВХР плутония позволило выявить оптимальные параметры, обеспечивающие извлечение до ~99% Am-241. Полученные данные были использованы при создании на ХМЗ промышленной установки, на которой в настоящее время успешно проводятся производственные испытания.

Следующим этапом в решении проблемы прекращения сброса в бассейн Б-25 явилась разработка способов подготовки и захоронения ВХР плутония после извлечения α -нуклидов.

Промышленная реализация глубинного захоронения ВХР урана, включая контроль за состоянием глубинного хранилища, свидетельствует о возможности расширения перечня захораниваемых фторсодержащих РАО, в частности, включение в схему указанных ВХР плутония.

По аналогии с ВХР урана были определены параметры подготовки очищенных ВХР плутония как индивидуально, так и совместно с ВХР урана и (или) САО.

Чтобы исключить значительное разбавление отходов при корректировке содержания фторидов, были предложены два варианта. При концентрации $[F] > 0,6$ г/л проводить предварительное осаждение фторидов в виде натриевых солей до оксалатной очистки. Для этого достаточно нейтрализовать высокую кислотность, характерную для ВХР плутония, что приведет к накоплению в растворе нитрата натрия и, как следствие, снижение растворимости фторида натрия. При меньшем содержании фторидов можно снизить кислотность захораниваемых отходов с $pH \sim 1$ до $pH \sim 2$, что позволит ограничить содержание фторидов до значения $[F] \leq 0,15$ г/л вместо 0,05 г/л (2-ой вариант).

Полученные результаты были рекомендованы для проведения опытно-промышленных испытаний метода подготовки и захоронения очищенного ВХР плутония, которые проводятся в настоящее время на СХК.

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ОКСАЛАТНОЙ ОЧИСТКИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ОТХОДАМ ПЛУТОНИЕВОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Савушкина М.К.¹, Шалунова И.С.¹, Кочетов В.Г.², Жидков С.А.², Селявский В.Ю.²

¹ИФХЭ РАН, г. Москва, e-mail: Savushkina@ipc.rssi.ru

²ОАО «СХК», г. Северск

Окончательное прекращение эксплуатации бассейна Б-25 (ОАО «СХК») требует разработки альтернативных способов обращения с отходами плутониевого производства (ВХР-Пу). Указанная категория отходов характеризуется высоким содержанием ТУЭ, которое значительно превышает существующие нормативные ограничения для захораниваемых отходов. Учитывая высокую радиотоксичность долгоживущих ТУЭ (НРБ-99), снижение их концентрации путем разбавления крайне нежелательно, поскольку приведет к увеличению ореола распространения в глубинном хранилище. Исходя из этого, необходимым условием включения ВХР-Пу в существующую схему глубинного захоронения является снижение концентрации α -нуклидов, представленных, главным образом, америцием. В качестве приоритетного был выбран способ очистки, основанный на осаждении оксалата кальция.

В докладе представлены результаты исследования физико-химических параметров процесса оксалатного осаждения, которые были использованы при оценке эффективности очистки реальных отходов от америция.

В процессе эксперимента было установлено, что накопление нитрата натрия (до 5 моль/дм³), сопровождающее нейтрализацию ВХР-Пу после введения щавелевой кислоты, приводит к образованию осадков в виде ограниченно растворенных натриевых солей, причем, в области pH до 3,5 осаждается менее растворимая кислая соль NaHC_2O_4 , при $\text{pH} \geq 3,5$ в твердой фазе появляется и средняя соль $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

На следующем этапе работы были определены условия максимального осаждения оксалата кальция. Для этого в исследуемые системы вводился нитрат кальция до содержания $[\text{Ca}^{2+}] = 1\text{--}20$ г/л. Было показано, что при pH 2-3 для полного осаждения Ca^{2+} достаточно обеспечить незначительный мольный избыток щавелевой кислоты: $n = 1,2 \div 1,5$. При меньшей кислотности ($\text{pH} \leq 1$) осаждение Ca^{2+} происходит в условиях $n \geq 3$.

Полученные результаты позволили минимизировать расход используемых реагентов, а также рекомендовать проведение процесса оксалатного осаждения в две стадии: при образовании оксалатов натрия (1-я стадия) и кальция (2-я стадия).

На рис.1 приведены данные по очистке проб ВХР-Пу от америция при осаждении оксалата натрия в условиях остаточной кислотности $\sim 0,1$ моль/дм³ и разной концентрации щавелевой кислоты.

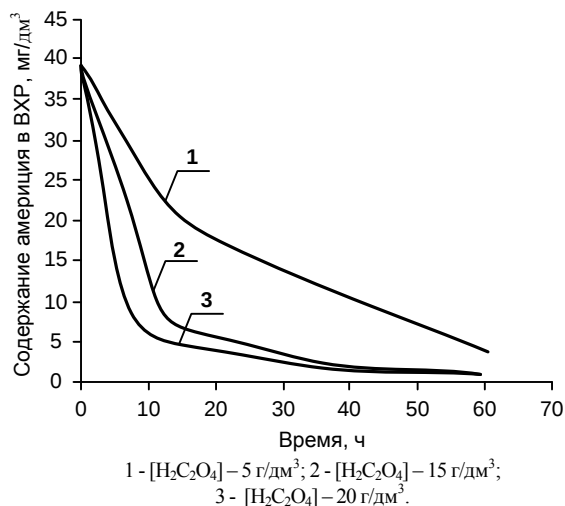


Рис.1 Кинетика осаждения америция в зависимости от концентрации щавелевой кислоты

В результате проведенных исследований установлено, что для извлечения америция от 89 до 97% от исходного содержания на оксалате натрия потребуется ~ 60 часов. Коэффициент очистки в зависимости от количества введенной щавелевой кислоты (кр.1-3) равен 9, 34 и 35 соответственно.

Растворы, полученные в ходе проведения предыдущих исследований, отделяли от осадков, отбирали необходимый объем и вводили нитрат кальция (до концентрации кальция 1,3, 5, 10 и 20 г/дм³) без дополнительного введения щавелевой кислоты. Систему выдерживали в течении ~1 суток и анализировали на остаточное содержание америция в жидкой фазе (рис.2).

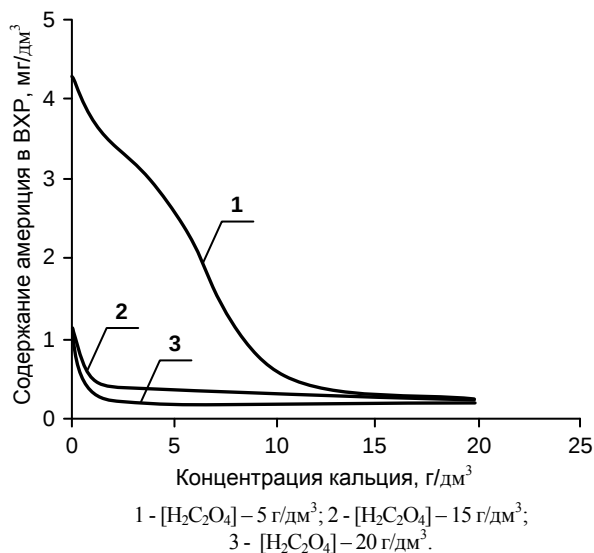


Рис.2 Зависимость остаточного содержания америция от концентрации кальция.

Можно видеть (рис.2), что в результате дополнительного извлечения на оксалате кальция уменьшение содержания америция составило 91 - 99% от исходного. Согласно полученным результатам (рис.2), для максимального извлечения америция (~99%) необходимо полное осаждение введенного Ca^{2+} , условия которого (кислотность, мольное соотношение ионов оксалата и кальция) соответствуют определенным выше на модельных системах.

Предложенный и апробированный на реальных пробах ВХР-Ри двух стадийный вариант очистки отличается высокой экономичностью и значительно упрощает обращение с образовавшимися твердыми фазами:

- извлечение основного количества америция будет происходить на оксалате натрия, который хорошо растворим в воде, что упрощает процесс концентрирования америция и существенно облегчает его последующую утилизацию;
- появляется возможность повторного использования оксалат-ионов в качестве осадкообразователей;
- уменьшается расход дополнительного реагента - кальциевой соли.

Полученные результаты были положены в основу рекомендаций для проведения опытно-промышленных испытаний метода оксалатной очистки ВХР-Ри от америция.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРАТ-ИОНОВ В ГЛУБИННЫХ ХРАНИЛИЩАХ ЖИДКИХ РАО

Сафонов А.В., Гордеев А.В., Ершов Б.Г.

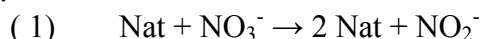
Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН

Поскольку основным макрокомпонентом в составе РАО являются нитратные соли в концентрации до 200 г/л, изучение особенностей превращения и миграции стабильных компонентов на длительный промежуток времени остается важным и актуальным вопросом. Миграция нитратных солей, как наиболее мобильных и токсичных макрокомпонентов РАО за пределы хранилища после консервации полигонов может привести к их попаданию в открытую гидросеть и экологической катастрофе.

Данное исследование актуально для условий захоронения отходов среднего уровня активности (САО), и для захоронения низкоактивных отходов (НАО). При захоронении САО (активность $3,7 \cdot 10^5$ до $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк/л, концентрация нитрат-ионов до 300 г/л и ацетат ионов ~15 г/л) в зоне концентрирования радионуклидов доминирующим будет протекание радиолитических процессов, однако в зоне смешения отходов с пластовой жидкостью, где значение дозовых нагрузок невелико, наиболее вероятно протекание микробиологических процессов распада нитрат-ионов и продуктов радиолитического распада их водных растворов. При захоронении НАО (активность $3,7 \cdot 10^5$ Бк/л, концентрация нитрат-ионов до 10 г/л) доминирующими будут именно микробиологические процессы. Особенно стоит отметить, что объем образующихся НАО на несколько порядков превышает остальные группы отходов.

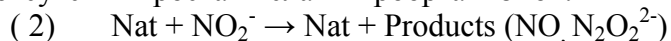
Ранее при проведении микробиологического мониторинга хранилища «Северный» ГХК была установлена корреляция увеличения численности денитрифицирующих бактерий в зонах смешения отходов с пластовой жидкостью и повышения содержания денитрифицирующих бактерий [1]. В случае захоронения САО процессы превращения нитрат-ионов изучены подробно [2] и основными продуктами такого окисления будут CO_2 , N_2 , H_2 , NO_2^- , N_2O , O_2 , H_2O_2 , NO , которые распространяясь по пласту могут влиять на жизнедеятельность денитрифицирующих бактерий.

Для исследования биологической трансформации нитрат-ионов, из пластовой жидкости первого и второго горизонтов полигона глубинного захоронения РАО «Северный» были выделены различные денитрифицирующие организмы и изучены в лабораторных условиях. Для моделирования процесса роста и размножения микроорганизмов были использованы аналогичные представления формальной кинетики, в частности химические реакции описывающие процессы автокатализа. При описании процесса денитрификации, сопровождающегося ростом числа микроорганизмов культуры Nat в питательной среде и при условии избытка всех её компонентов, была использована следующая автокаталитическая химическая реакция:



Эта реакция, при всей условности, моделирует основные наблюдаемые черты поведения системы, а именно задержку расходования нитрата (Рис. 1 кривая 1) и роста популяции на начальном этапе (Рис. 1 кривая 2), экспоненциальное увеличение популяции в процессе роста и ограничение этого роста при исчезновении одного из мультипликативного фактора питательной среды - NO_3^- в конце процесса.

Для описания расходования накапливающегося нитрит-иона (Рис. 1 кривая 3), наиболее подходящим является использования каталитического механизма. Использование этого механизма позволяет смоделировать наблюдаемое уменьшение общей концентрации нитрит-иона, в отсутствие роста числа микроорганизмов:



Эта реакция формально описывает начальную стадию процесса дыхания микроорганизмов с использованием NO_2^- . В результате её протекания в системе, в зависимости от кислотности среды, появляются оксид азота (NO) или гипонитриты ($\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$), а также расходуется эквивалентное количество восстановителя в виде ацетата или водорода либо образуется $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$.

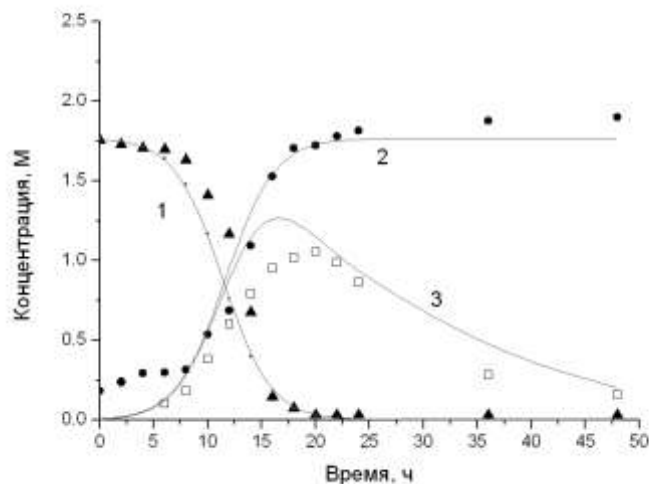


Рис 1 . Моделирование кинетики роста микроорганизмов культуры Nat. (●) - прирост микроорганизмов; (▲)- удаление нитрата; (□) - образование и потребление нитрита. Кривые 1, 2, 3 – расчёт.

Таким образом, попадающие в пласт-коллектор нитрат-ионы в отсутствии радиолитических процессов могут подвергаться микробиологической денитрификации до молекулярного азота, который, ввиду повышенной растворимости в пластовых условиях будет перераспределяться в пластовом пространстве в растворенном виде [3]. Разработанная кинетическая модель удовлетворительно описывает процесс денитрификации, сопровождающимся разложением нитратов и ростом числа микроорганизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г. (Госконтракт № 8347 от 24 08 2012 г.) и гранта РФФИ № 12-08-31274.

Литература

1. Назина Т.Н., Сафонов А.В., Косарева И.М. и др. Микробиологические процессы в глубинном хранилище жидких радиоактивных отходов "Северный" // Микробиология, -2010, -Т. 79. -№4. -С. 551-561.
2. А. В. Гордеев, Б. Г. Ершов. Моделирование радиационно-химических превращений водных растворов оксида азота и нитритов. // Химия высоких энергий. -2011. -Т. 45, № 3. -С. 219-226.
3. А.В. Сафонов, И.М.Косарева, Б.Г.Ершов, О.А.Горбунова, С.Е.Винокуров. Влияние денитрифицирующих микроорганизмов на безопасность длительного хранения радиоактивных отходов. // Вопросы радиационной безопасности. -2011. -№3. –С. 3-12.

ПОДХОДЫ К ВЫБОРУ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАО: НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

Стефановский С.В.^{1,2}, Мясоедов Б.Ф.¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп. 31, 119071 Москва, profstef@mtu-net.ru

²ФГУП «РАДОН», 7-й Ростовский пер. 2/14, 119121 Москва

Радиоактивные отходы (РАО) перед их временным хранением или окончательным удалением в геологические формации должны быть переведены в твердую стабильную химически устойчивую форму. Для высокоактивных отходов (ВАО), помимо высокой химической и радиационной устойчивости и механической прочности, окончательная форма должна обладать необходимой теплопроводностью и быть совместимой с материалом геологической среды хранилища, а распределение компонентов ВАО, особенно делящихся материалов, в ней должно быть гомогенным [1]. Этим требованиям удовлетворяют некоторые виды керамик, стеклокерамик и стекол. Для средне- (САО) и низкоактивных отходов (НАО) требования менее жесткие и в качестве форм РАО могут применяться цементные, полимерные и, в ряде случаев, битумные материалы. Еще одним важным требованием является простота, надежность, проработанность и экономическая эффективность технологии и оборудования. В конечном итоге, выбор формы РАО зависит, прежде всего, от химического и радионуклидного состава конкретных РАО.

До настоящего времени нет единого мнения не только о том, нужно ли предварительно фракционировать ВАО или отверждать их непосредственно после выделения урана и плутония из отработанного ядерного топлива (ОЯТ), но и о необходимости переработки ОЯТ вообще. Большинство стран с развитой ядерной энергетикой, в том числе Россия, Франция, Япония, придерживаются концепции замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ) с переработкой ОЯТ, в то время США и Швеция до последнего времени ОЯТ не перерабатывали. Состав ВАО сильно варьирует в зависимости от способа переработки ОЯТ. Кроме того, в мире (главным образом, в России и США) накоплены большие объемы «исторических» ВАО от производства оружейного урана и плутония. Все эти ВАО имеют очень сложный состав (порядка 50 химических элементов) и в качестве формы ВАО было выбрано стекло, которое имеет такие достоинства, как иммобилизации компонентов ВАО на атомарном или ионном уровне, гибкость структурной сетки, позволяющая инкорпорировать ионы различного заряда и размера, и хорошо проработанная технология его производства. Исходя из необходимости умеренных температур варки (до 1200 °С), во избежание потерь летучих радионуклидов (Cs, Ru, Tc) и достаточно низких значений вязкости расплавов (3-8 Па·с) при температурах варки, а для эффективной электроварки – также и определенных значений удельного электросопротивления (или электропроводности), были выбраны боросиликатные (Франция, США, Великобритания, Япония, Германия, Канада, Индия) и алюмофосфатные стекла (Россия) [1]. В качестве плавителя наиболее эффективной была признана электрическая ванная печь прямого нагрева (керамический плавитель Джоулева нагрева – КПДН).

Для ВАО от переработки ОЯТ энергетических реакторов разработано большое число составов боросиликатных стекол, в которые для улучшения химической устойчивости и технологических свойств добавлены оксиды лития, натрия, цинка, магния, марганца и др. Химическая и радиационная устойчивость стекол обоих типов примерно одинаковы. Стекла на фосфатной основе более «короткие», более коррозионно-агрессивные по отношению к обычным огнеупорам, менее стойкие к кристаллизации, чем боросиликатные, но имеют и ряд преимуществ над боросиликатными: более низкие температуры варки (850-1000 °С), меньшая вязкость при этих температурах и более высокая растворимость высших оксидов элементов VI и VII групп Периодической Системы (S, Se, Cr, Mo, Tc, Re) и галогенидов, а также оксидов железа. По этим причинам, хотя для отверждения ВАО везде, кроме России,

применяют боросиликатные стекла, интерес к стеклам на фосфатной основе никогда не пропал. В середине 1980-х гг активно изучались свинцово-железо-фосфатные стекла [2], а с середины 1990-х – железо-фосфатные (последние, во многих случаях, являются алюмо-железо-фосфатными [3] и мало чем отличаются от стекол ПО «Маяк» [1]).

В качестве альтернативы боросиликатному стеклу для отверждения нефракционированных ВАО коммерческих энергетических реакторов был разработан материал Synroc, который представляет собой титанатную керамику, состоящую из фаз цирконолита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, перовскита CaTiO_3 , голландита $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ и рутила TiO_2 [4]. В отличие от стекла, для его получения были разработаны методы горячего прессования в одноосном или изостатическом вариантах и холодного прессования и спекания [4]. Однако из-за проблем, связанных с необходимостью тщательной подготовки шихты, сложностью оборудования и многостадийностью процесса, данная технология не вышла из стадии создания демонстрационной установки на имитаторах ВАО, хотя в последнее время ее собираются применять для омоноличивания кальцинатов завода в Айдахо [5]. Были разработаны различные модификации Synroc для военных отходов Саванна Риверского полигона, ОЯТ и керамики на основе отдельных фаз Synroc: перовскит-голландитовая для иммобилизации Cs/Sr фракции ВАО, цирконолитовая и пироксоловая для лантанид-актинидной (Ln/An), актинидной (An) фракции ВАО и избыточного оружейного плутония [6]. Все эти проекты также не были реализованы. В 1990-х гг нами была показана возможность получения Synroc и материалов на основе его отдельных фаз методом индукционного плавления в холодном тигле (ИПХТ) [6].

В конце 2000-х гг в США начали рассматривать концепцию Перспективного ядерного топливного цикла (ПЯТЦ), по сути аналогичную концепции замкнутого цикла, предлагавшейся в бывшем СССР и России и частично реализованной в ПО «Маяк» в середине 1990-х гг [7]. В рамках этой концепции в России предполагалось фракционировать ВАО с выделением Cs/Sr и Ln/An, или отдельно Ln и An фракций и остаточной фракции CAO. Cs/Sr фракцию предполагается или разделять и использовать для изготовления источников ионизирующих излучений (ИИИ) или включать в боросиликатное стекло или перовскит-голландитовую керамику, Ln/An или Ln и An фракции – в керамику на основе цирконолита, титанатного или титанатно-цирконатного пироксолова или муратаита, причем в качестве базовой технологии использовать ИПХТ. Были проведены успешные эксперименты на различных имитаторах. Однако, в новых планах ПО «Маяк» фракционирование не предусматривается [9]. Реализация ПЯТЦ предполагается на ОДЦ ГХК. Для иммобилизации выделенной Ln/An и Ln и An фракции наиболее подходящей формой представляется титанатно-цирконатная плавленная керамика с соотношением $\text{Ti:Zr} = 1 \pm 0.2$, получаемая методом ИПХТ [8].

В США при фракционировании ВАО предполагалось выделять 3 главных потока: Cs/Ln и Cs/Ln/TM (TM – переходные металлы) с высоким содержанием или молибдена или благородных металлов. Разработка форм для этих ВАО была начата, но о результатах не сообщалось.

Согласно новой концепции обращения с РАО ПО «Маяк», новый комплекс остекловывания должен состоять из двух цепочек: 1) остекловывание ВАО от переработки ОЯТ энергетических реакторов в демонтируемом керамическом плавителе с производительностью 50 кг/ч с получением боросиликатного стекла, и 2) 1-й поток – остекловывание ВАО от переработки других видов ОЯТ (АМБ и др.), альфа-содержащих отходов и растворов (декантата) из пульпохранилищ в керамических плавителях производительностью до 35 кг/ч с получением алюмофосфатного стекла, 2-й поток – остекловывание осадков и суспензий из пульпохранилищ и перлитных пульп в холодном тигле с производительностью около 15 кг/ч и получением алюмофосфатного стекла [9]. Мы полагаем, что, как осадки пульпохранилищ, так и перлитные пульпы преимущественно алюмосиликатного состава, более подходят для включения в алюмо(боро)силикатные стекла, хотя для определенных партий отходов алюможелезофосфатные стекла также должны быть рассмотрены как формы этих ВАО.

В настоящее время в России разрабатываются технологии обращения с различными РАО от переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах. Отработанный хлоридный элек-

тролит и осадок РЗЭ от пирохимической переработки ОЯТ предполагается включать в стекло на фосфатной основе [10], хотя последний можно включать в монацитовую, пироклорую или муратаитовую керамику в зависимости от технологии отверждения – холодное или горячее прессование или ИПХТ. Для иммобилизации сорбентов, насыщенных щелочными и щелочноземельными металлами наиболее подходящими формами являются боросиликатные стекла, которые могут быть получены по технологии ИПХТ. Проектом предусматривается разработка технологии отверждения различных фракций: Cs/Sr, Am, Cm, Mo/Zr, Tc в минералоподобные матрицы на централизованном заводе. Как уже указывалось, матрицами для Cs/Sr фракции могут быть боросиликатное стекло или голландит-перовскитовая керамика, а также поллуцит и некоторые другие силикатные и титанатные фазы. Am и Cm легко включаются в пироклор и муратаит, как с помощью холодного прессования и спекания, так и плавления с последующей кристаллизацией [11]. В отношении форм для фракций Mo/Zr и Tc предлагаются различные варианты их иммобилизации в боросиликатные и железофосфатные стекла и керамические матрицы.

В США разрабатывается процесс парового реформинга в псевдооживленном слое каолиновой глины, в результате которого получается гранулированный или монолитный продукт, состоящий из нефелина/карнегиеита, содалита и/или нозеана с примесью кварца и TiO_2 . Химическая устойчивость продукта такая же, как и у стекла [12].

САО и НАО в настоящее время включают, главным образом, в цементные матрицы. Обычно это портландцемент [13], но проводятся широкие исследования, как по усовершенствованию существующих цементных форм, так и разработке новых перспективных матриц на основе низкотемпературных магнезиальных [14] и железофосфатных керамик [15] геоцементов (геополимеров) [16], металлургических, топливных и синтетических шлаков [17], и других дешевых недефицитных природных материалов и промышленных отходов, позволяющих получать композиты с САО и НАО с приемлемой химической устойчивостью и механической прочностью.

Литература

1. S.V. Stefanovsky et al., in: *Energy, Waste and the Environment: A Geological Perspective*. Geological Society, London. 236 (2004) 37-63.
2. B.S. Sales, L.A. Boatner, in: *Radioactive Waste Forms for the Future*, Elsevier (1988) 193-231.
3. D.E. Day et al., *Waste Management 2012 Conf.* (2012) 12240.
4. A.E. Ringwood et al., in: *Radioactive Waste Forms for the Future*, Elsevier (1988) 233-334.
5. E.R. Vance et al., *Adv. Sci. Technol.* 73 (2010) 130-135.
6. S.V. Yudintsev et al., in: *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds*, Elsevier, Amsterdam (2007) 457-490.
7. Ю.В. Глаголенко и др. *Вопр. радиац. безоп.* [2] (1996) 3-10.
8. С.В. Стефановский и др. *Физ. хим. обраб. матер.* [3] (2013) 70-75.
9. П.В. Козлов. Доклад на КНТС Росатома 17-21.06.2013. Озерск, 2013.
10. Ю.Г. Лавринович, А.В. Бычков. *Обращение с отходами неводных методов переработки отработавшего ядерного топлива*, Димитровград (2012).
11. S.V. Yudintsev et al., *J. Nucl. Mater.* 385 (2009) 200-203.
12. B. Evans et al., *Proc. Waste Management 2012 Conf. Phoenix* (2012) 12306.
13. И.А. Соболев, Л.М. Хомчик. *Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах*. М.: Энергоатомиздат (1983).
14. С.Е. Винокуров и др. *Радиохимия* 51 (2009) 56-62.
15. A.S. Aloy et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 932 (2006) 713-719.
16. M.G. Blackford et al., *J. Amer. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1193-1199.
17. C. Langton et al., *Proc. Waste Management 2013 Conf. Phoenix* (2013) 13352.

СИНТЕЗ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ БЕЗОПАСНОГО ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ФОРМАЦИЯХ ЗЕМЛИ

Суворова В.А., Ковальский А.М., Котельников А.Р., Тихомирова В.И.

ИЭМ РАН, г.Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4, e-mail: lera@iem.ac.ru

Проблема утилизации радиоактивных отходов (РАО) озадачивает человечество с начала промышленного использования ядерной энергии. За прошедшие более чем полстолетия разработаны различные методы переработки и дальнейшего хранения РАО. Методы промышленной переработки отработанного ядерного топлива с иммобилизацией радионуклидов в стекольные матрицы уже более 50 лет применяются в ядерной промышленности. Однако стекла являются метастабильной фазой и в условиях размещения в земной коре девитрифицируются с выносом компонентов РАО в окружающую среду.

Для захоронения РАО в породах земной коры более перспективны минералы (твердые растворы), показавшие свою совместимость с биосферой в течение длительного по геологическим масштабам времени ($> 10^8$ лет). Эти идеи были использованы при разработке керамического материала Синрок - синтетической горной породы, состоящей из смеси титанатов и цирконатов, устойчивость которой значительно выше, чем у стекольных матриц [1]. Однако Синрок далеко не полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к матричным материалам, что стимулировало поиск новых керамических материалов для фиксации радиоактивных отходов.

Разработанная концепция фазового и химического соответствия в системе матрица – раствор – вмещающая порода (ФХС) [2] подтвердила перспективность использования твердых растворов пороодообразующих и акцессорных минералов в качестве матриц для иммобилизации радионуклидов. В ходе экспериментов было показано [3], что для иммобилизации радионуклидов групп щелочных и щелочноземельных элементов лучше подходят главные пороодообразующие минералы, в то время как для фиксации радиоизотопов редких земель и трансуранов можно рекомендовать применение акцессорных минералов (фосфатов, титанатов и титано-цирконатов).

В наших работах разработаны методики фиксации йода в керамические матричные материалы для их дальнейшего надежного захоронения [4, 5]. Полученный йод-содалит имеет плотность 2-2.2 г/см³, что существенно сокращает объем отходов. Кроме того, опробован метод иммобилизации йода в углеродсодержащих породах (шунгитах) [6].

Также разработан способ иммобилизации радионуклидов редкоземельных элементов - синтез ортофосфатов (La, Ce), находящихся в гранитных или туфовых матрицах [7], близких по своему фазовому и химическому составу к вмещающим породам полигонов захоронения РАО, что позволяет минимизировать процессы выщелачивания радионуклидов в окружающую среду.

Нами разработан способ сорбции радионуклидов щелочных и щелочноземельных элементов - Cs и Sr на различных цеолитах с дальнейшей их фазовой трансформацией в высокоустойчивые алюмосиликаты. Фазовая трансформация цеолитов может осуществляться либо их отжигом при 950°C, либо горячим прессованием образцов при 800-850°C. Таким способом получены минеральные композиции Cs- и Sr- содержащих полевых шпатов и фельдшпатоидов [8].

В работе [9] запатентован способ создания матриц для иммобилизации отходов групп щелочноземельных и редкоземельных элементов на примере синтеза ортофосфатов Sr и Ce. Способ основан на метасоматических реакциях замещения по схеме «мокрого процесса», включающей распыление шихты. Для проведения реакций замещения растворы нитратов Sr (Ce) фильтруются через колонки, заполненные смесью зерен измельченного гранита и ортофосфата натрия. Процесс заключается в замене кристаллического фосфата натрия малорастворимым фосфатом Sr (Ce). Таким способом получены полиминеральные керамические

композиции, состоящие из полевого шпата, кварца и фосфатов Sr (рис.1) или Се (рис. 2). Дополнительная пропитка полученных минеральных композиций жидким силикатом Na перед их отжигом способствует снижению температуры спекания матриц и повышению их плотности. Принудительное разрежение на выходе из колонки повышало скорость протекания жидкого стекла через смеси лейкогранита с фосфатом Na.

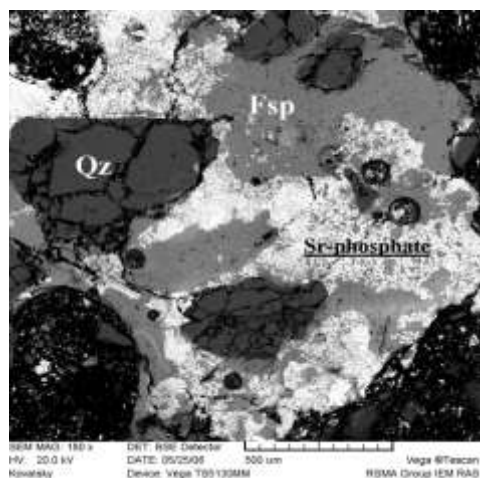


Рис. 1. Минеральная матрица для фиксации Sr, содержащая б-фосфат стронция $Sr_3(PO_4)_2$

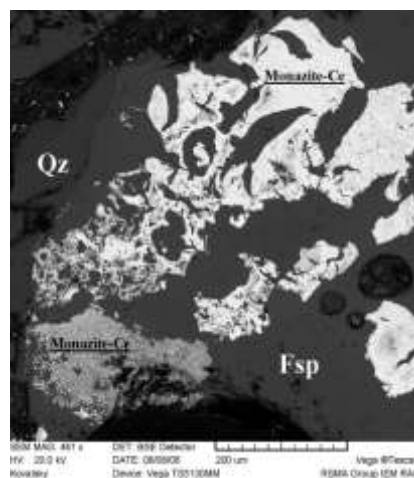


Рис. 2. Минеральная матрица для фиксации Се, содержащая Се-монацит

Результаты тестов по определению скоростей выщелачивания элементов из полученных перечисленными способами минеральных матричных материалов в сравнении с другими известными к настоящему времени матрицами [3] свидетельствуют о высокой перспективности использования твердых растворов минералов для захоронения РАО в породах земной коры.

Литература

1. Ringwood A.E., Kesson S.E., Reeve K.D., Levins D.M., Ramm E.J. Radioactive waste forms for the future. // SYNROC. Elsevier Science Publishers V. N., 1988. Ch. 4. 324 p.
2. Котельников А.Р., Зырянов В.Н., Эпельбаум М.Б. Концепция фазового и химического соответствия при размещении высокоактивных отходов в породах земной коры. // Геохимические проблемы захоронения радиоактивных отходов. Миасс.:ОИ «Ильменский заповедник» УрО РАН, 1994. С. 83-103.
3. Котельников А.Р., Суворова В.А., Тихомирова В.И. и др. Минеральные матричные материалы для иммобилизации радионуклидов. // В сб.: Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий. М.: Наука. 2004. Т. 2. С. 209-240.
4. Суворова В.А., Зырянов В.Н., Котельников А.Р. Способ иммобилизации радиоактивного йода в керамическую матрицу. Патент на изобретение № 2145451 от 10 февраля 2000г.
5. Suvorova V.A., Samohvalova O.L., Tikhomirova V.I. Immobilization of Iodine Radionuclides by Ceramic Produced from Copper-Bearing Zeolites // Geoch. Intern. 2005. V. 43. N 8. P. 821-826.
6. Тихомирова В.И., Десятова Т.А. Изучение сорбции иодид-ионов на порфирите и шунгите как барьерных породах при захоронении ВАО // Геохимия. 1998. № 2. С. 202-208.
7. Суворова В.А., Котельников А.Р., Величкин В.И., Ахмеджанова Г.М. Способ керамизации концентрата редкоземельных элементов. Патент на изобретение № 2128377 от 27 марта 1999 г.
8. Суворова В.А., Котельников А.Р., Ахмеджанова Г.М. Фазовая трансформация в керамику цеолитов, насыщенных щелочными и (или) щелочноземельными элементами. // Тезисы докладов Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ЕСЭМПГ-2002 Москва, ГЕОХИ РАН, 16-17 апреля 2002 г., С. 37.
9. Суворова В.А., Ковальский А.М., Котельников А.Р., Ахмеджанова Г.М. Способ иммобилизации радионуклидов щелочноземельных и редкоземельных элементов в минеральной матрице. Патент на изобретение № 2444800 от 10 марта 2012 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ REE (La, Ce), Sr, Cs, Ti ИЗ БОРОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ НЕСМЕСИМОСТИ

Сук Н.И.¹, Белоусова Е.О.², Котельников А.Р.¹

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, геол. ф-т
sukni@iem.ac.ru; yeldog@mail.ru; kotelnik@iem.ac.ru

Экспериментальное исследование проводилось в связи с проблемой переработки боросиликатных стекол, используемых в качестве матрицы для захоронения радиоактивных отходов. Оно было основано на избирательной концентрации элементов расплавами различного состава в процессе возникновения в них жидкостной несмеси. В качестве расплаво-концентраторов использовали фосфатные и алюмофторидные фазы.

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления в платиновых ампулах. Исходным веществом служили модельные боросиликатные стекла, близкие по составу матричным материалам, содержащие REE (La, Ce), Sr, Cs, Li, Ti, предварительно наплавленные при $T = 1200^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ кбар в течение 3 час. на установке высокого газового давления или в КО-14 при $T = 1200^{\circ}\text{C}$, и реактивы NaPO_3 и $(\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5})_3\text{AlF}_6$. Состав боросиликатного стекла (масс.%): $\text{SiO}_2 - 51.54$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 15.70$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.60$; $\text{Li}_2\text{O} - 3.64$; $\text{Na}_2\text{O} - 9.04$; $\text{MgO} - 1.97$; $\text{CaO} - 4.16$; $\text{TiO}_2 - 1.35$; $\text{SrO} - 1.02$; $\text{Cs}_2\text{O} - 3.65$; $\text{La}_2\text{O}_3 - 1.21$; $\text{CeO}_2 - 4.12$. Продукты опытов анализировались на микрозонде Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия).

Система боросиликатное стекло – фосфатная фаза.

Эксперименты проводились при $T = 1200^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ кбар продолжительностью 3 часа на установке высокого газового давления в платиновых ампулах в «сухих» условиях.

В процессе экспериментов возникала жидкостная несмесь между боросиликатным и фосфатным расплавами, которые могут образовывать как слои, так и капли одного расплава в другом (рис. 1). При этом происходило разделение элементов между фазами.

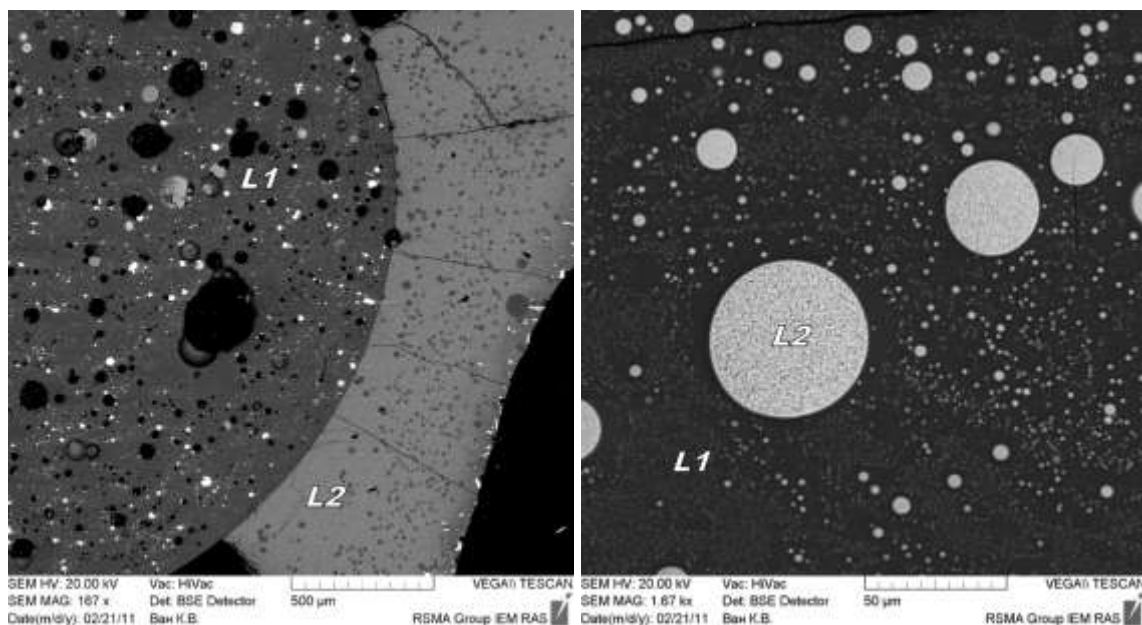


Рис. 1. Жидкостная несмесь между боросиликатным и фосфатным расплавами. L1 – боросиликатный расплав, L2 – фосфатный расплав.

Полученные данные показывают, что Si и Al обогащают фазу боросиликатного стекла, а Ti, Mg, Ca, Na, P – фосфатную фазу. Наиболее контрастное распределение наблюдается для Si, Mg, Ca, Na, Ti, P. Из элементов-имитаторов РАО стронций, лантан и церий обогащают фосфатную фазу, а цезий концентрируется в боросиликатном стекле.

Система боросиликатное стекло – алюмофторидная фаза.

Эксперименты проводились при $T=800^{\circ}\text{C}$, $P=1.5$ кбар продолжительностью 7 дней на установке высокого газового давления в платиновых ампулах в «сухих» условиях и в присутствии 10 мас.% H_2O .

В результате экспериментов получена жидкостная несмесимость между боросиликатным и алюмофторидным расплавами (рис. 2), а также разделение элементов между фазами.

Полученные данные показывают, что Si, Ti, Al, K обогащают фазу боросиликатного стекла относительно алюмофторидной фазы, а Mg, Ca, Na, (F) перераспределяются в алюмофторидную фазу. Наиболее контрастное распределение наблюдается для Si, Mg, Ca, F, наименее контрастное – для Na, Ti, Al, K. Из элементов-имитаторов РАО стронций, лантан и церий обогащают алюмофторидную фазу, а цезий концентрируется в боросиликатном стекле.

Добавление в систему воды картину межфазового распределения элементов практически не меняет. Концентрация фтора в боросиликатном стекле с добавлением воды в систему уменьшается от 4.74 до 2.26 мас.%.

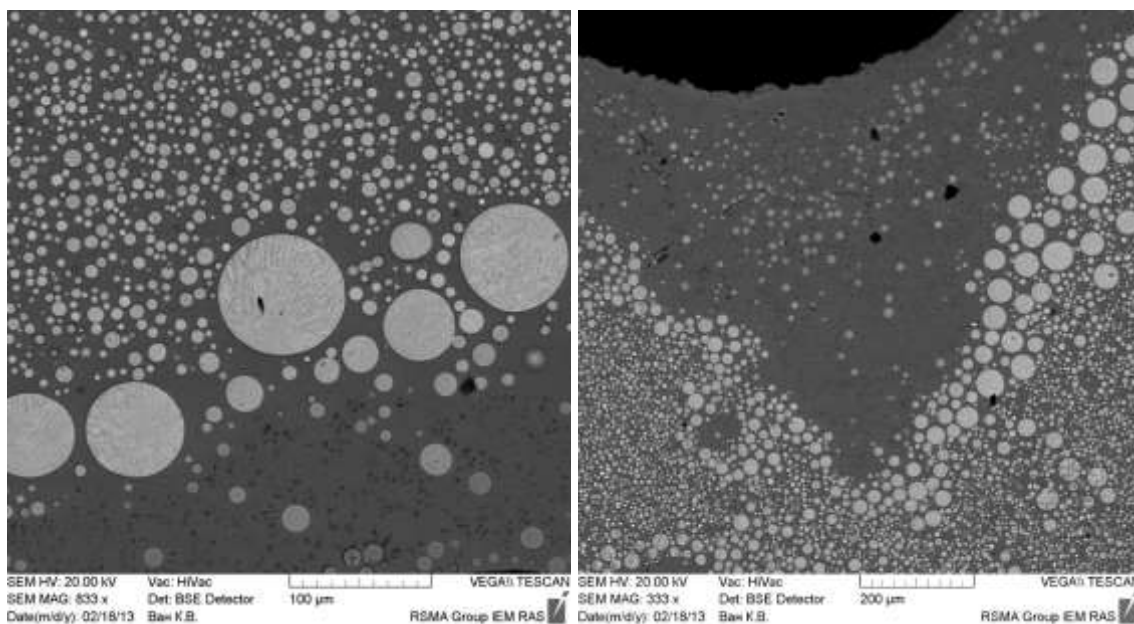


Рис. 2. Жидкостная несмесимость между боросиликатным (темное) и алюмофторидным (светлое) расплавами.

ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО ДАТИРОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ДЛЯ ПРОГНОЗА БЕЗОПАСНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ РАО В ГЕОЛОГИЧЕСКОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Токарев И.В.¹, Зубков А.А.², Озерский А.Ю.³, Глинский М.Л.⁴

¹Санкт-Петербургское отделение Института геоэкологии РАН, СПб, В.О., Средний пр. 41, оф. 519, tokarevigor@gmail.com; ²ОАО «СХК»; ³ОАО «Красноярскгеология»;

⁴ФГУГП «Гидроспецгеология»

Общепринятая концепция размещения РАО в подземном пространстве, предполагает, что геологическая среда является последним, а при захоронении РАО, содержащих долгоживущие радионуклиды, – главным барьером на пути распространения загрязнения от источников опасности к защищаемым объектам. Согласно нормативам МАГАТЭ, предельная научно обоснованная длительность прогноза распространения техногенных нуклидов в геологической среде, составляет около 10 тыс. лет. При этом полная требуемая длительность прогноза развития геологической среды вблизи пункта захоронения достигает 1,3 млн. лет при наличии трансурановых нуклидов в составе РАО.

Как правило, прогноз безопасности размещения хранилищ или полигонов закачки РАО на нормативно заданный промежуток времени обосновывается «проигрыванием» на численных моделях гипотетических сценариев выхода нуклидов в геологическую среду. Поэтому надежность оценки условий формирования природных вод, влияния техногенных растворов на качество подземных вод и, в целом, прогноз пригодности выбранного участка для подземного размещения РАО определяется качеством информационного обеспечения гидрогеологических моделей. Ключевое место здесь занимают а) данные о геометрии области фильтрации, граничных условиях и фильтрационных параметрах пород; б) сведения об условиях формирования химического состава подземных вод, а также механизмах и параметрах миграции потенциального радиоактивного загрязнения.

Принятая в Российской Федерации система прогноза безопасности размещения поверхностных и заглубленных хранилищ РАО различного типа, а также полигонов закачки жидких РАО опирается на инженерную оценку миграции нейтрального трассера. Работы обычно включают две основные стадии. Первая направлена на изучение условий питания подземных вод, оценку фильтрационных и миграционных параметров геологической среды с помощью полевых опытно-фильтрационных работ и лабораторных (реже полевых) миграционных экспериментов. Фильтрационные свойства слабопроницаемых пород, как правило, изучаются в лабораторных условиях. Вторая стадия – опытно-эксплуатационный мониторинг геологической среды, на основании которого выполняют текущие корректировки первоначальных прогнозов. Недостатком такого подхода, что вполне очевидно для долгосрочных прогнозов, является невозможность учета изменений условий питания водоносных горизонтов вследствие глобальных вариаций климата (главным образом, вследствие становления и деградации мерзлоты), трудность прогноза перетекания через глинистые толщи, а также необходимость обоснования масштабных коэффициентов при переносе результатов лабораторных экспериментов на натурные условия.

Мировая практика исследований, направленных на создание долговременных прогнозов миграции РАО в гидрогеологических системах, связана с обоснованием строительства подземных хранилищ РАО в США, Франции, Германии, Бельгии, Швейцарии и других странах. Опыт этих исследований, показывает, что надежность долговременных прогнозов значительного повышается при использовании изотопных методов датирования и изотопно-геохимической индикации условий формирования подземных вод.

Для изотопного датирования и изотопно-геохимической индикации в разное время было предложено большое количество методик. В области датирования в настоящее время наиболее надежными считаются:

– оценка темпов (действительной скорости) региональной фильтрации на базе радиоуглеродного (¹⁴C), уран-торий/гелиевого (U-Th/He), хлор-36 (³⁶Cl) и криптон-81 (⁸¹Kr) датиро-

вания подземных вод с возрастом свыше 300–500 лет (верхний предел датирования зависит от выбранной изотопной системы и составляет обычно около пяти периодов полураспада радиоактивного изотопа, достигая нескольких миллионов лет для U-Th/He);

– оценка темпов локальной фильтрации на основе тритиевого (^3H), тритий/гелий-3 ($^3\text{H}/^3\text{He}$) и криптон-85 (^{85}Kr) датирования подземных вод с возрастом менее 100 лет;

Индикация условий формирования подземных вод наиболее достоверно выполняется по данным об изотопном составе воды – содержаниях дейтерия (^2H) и кислорода-18 (^{18}O) в молекуле воды. Применения стабильных ^2H и ^{18}O полезно также тем, что при закачке жидких РАО они маркируют передний фронт вытеснения природных вод техногенными растворами, в отличие от трития, который формирует квазистационарные ореолы распределения из-за распада. Совместное использование результатов мониторинга ^2H , ^{18}O , ^3H , входящих в молекулу воды, и растворенных нуклидов позволяет оценить *in situ* такой важный обобщенный миграционный параметр, как фактор задержки (коэффициент замедления).

Оценка качества опробования, например, диагностика поступления поверхностных или грунтовых вод вдоль ствола скважин к опробуемому интервалу может быть выполнена по данным о составе благородных газов, содержаниях бериллия-7, радона-222.

Применение изотопно-геохимических видов опробования и датирования позволяет в значительной мере компенсировать отсутствие полноценной буровой сети и слабую обеспеченность работ данными мониторинга на этапе выбора участка размещения хранилища или полигона закачки. Более того, и в дальнейшем, фактически только изотопные данные дают количественные критерии для верификации и калибровки численных гидрогеологических моделей, которые используются при обосновании долговременного прогноза безопасности размещения РАО в подземном пространстве.

В РФ в последние годы наиболее полный комплекс изотопных исследований, направленных на обоснование безопасности размещения РАО в подземном пространстве, выполнен на полигоне закачки жидких отходов ОАО «Сибирский химический комбинат». По изотопным характеристикам (^2H , ^{18}O , $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, Ar, Kr, Xe и ^3H) было показано, что природные воды в пластах-коллекторах РАО представляют собой воду, образовавшуюся в результате таяния мерзлоты. Датирование U-Th/He методом позволило оценить возраст воды в этих горизонтах интервалом 7–14 тыс. лет. Таким образом, изотопные исследования указывают на безопасность выбранной схемы захоронения РАО СХК. В настоящее время исследования в районе полигона захоронения РАО СХК продолжаются и направлены на оконтуривание фронта распространения техногенных растворов по данным о ^2H и ^{18}O .

В пределах Нижнеканского гранитоидного массива на участке «Енисейский» по заказу Национального оператора «РосРАО» силами ОАО «Красноярсгеология» для разведки под хранилище РАО ГХК выполнено поинтервальное опробование скважин до глубин 700 м с датированием по ^{14}C , оценкой распространенности ^3H , ^2H и ^{18}O , а также изучением химического состава подземных вод. Полученные данные позволили определить, что в пределах массива действуют, по-видимому, разобщенные системы трещиноватости, приводящие к проникновению современных вод на глубину до 600 м. При этом в интервалах 100–250 и 450–550 м обнаруживаются воды с существенным (до ~6 тыс. лет) радиоуглеродным возрастом, свободные от трития, а соотношения между дейтерием и кислородом-18, позволяют предположить существование здесь мерзлоты в прошлом.

Для обоснования возможности захоронения промстоков ПО «Маяк» в Теча-Бродской структуре по заказу ФГУП «Гидроспецгеология» исследованы скважины, использованные для экспериментов 1958–1963 гг. Показано, что вблизи участка закачки на глубинах 1300–1900 м сохранились техногенные растворы, содержащие ^3H и характеризующиеся пренебрежимо малым U-Th/He и ^{14}C возрастом. В скважинах, удаленных от участка закачки, тритий на этих глубинах исчезает, меняются содержания ^2H и ^{18}O , а изотопный возраст воды достигает 12–30 тыс. лет. Последнее означает, что изученный участок перспективен для захоронения промстоков ПО «Маяк», хотя глубокие горизонты Теча-Бродской структуры и не являются гидродинамически изолированными от зоны активного водообмена.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ В СЛАБОПРОНИЦАЕМЫХ БЛОКАХ ПОРОД В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ПОСТАНОВКЕ С УЧЕТОМ МАССООБМЕНА

Федорова Ю.В., Лехов А.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии,
119991, г. Москва, Ленинские горы, 1

Введение. Применение традиционных аналитических моделей при расчете миграции концентрированных растворов сложного компонентного состава (таких, как радиоактивные стоки) зачастую приводит к результатам, далеким от реальности для нормируемых компонентов. В работе приводится модель взаимозависимой диффузионной миграции ионов – компонентов подземных вод. На примере полигона закачки в г. Томск показаны эффекты, возникающие при такой миграции, отличающиеся от получаемых на модели взаимонезависимой диффузии.

Теоретическое обоснование. Диффузия i -ого компонента раствора (иона) в слабопроницаемом блоке пород описывается дифференциальным уравнением вида:

$$\left(1 + \frac{\gamma N_i}{\partial c_i}\right) \frac{\partial n c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi \sum_{k=1}^N D_{ik} \frac{\partial c_k}{\partial x} \right); \quad (1)$$

где c_i – молярность иона i , N_i – его концентрация в твердой фазе, N – количество ионов в системе, D_{ik} – коэффициент «ионной» диффузии, n – пористость блока, ϕ – коэффициент эффективности диффузии в пористой среде, являющийся степенной функцией пористости.

Согласно теории Онзагера, движущей силой диффузии является термодинамическая сила, в общем случае равная сумме градиентов химического и электростатического потенциалов. Также движущей силой можно полагать градиент концентрации:

$$j_i = - \sum_{k=1}^N L_{ik} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x} + z_k F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = - \sum_{k=1}^N D_{ik} \frac{\partial c_k}{\partial x}; \quad (2)$$

где L_{ik} – феноменологический коэффициент, μ_k – химический потенциал, ϕ – электростатический потенциал, z_k – заряд, F – постоянная Фарадея. Учитывая электронейтральность раствора, можно найти выражение для коэффициента диффузии [Felmy and Weare, 1991]:

$$D_{ij} = \frac{RT}{c_0 M_0} \left\{ \sum_{k=1}^N L_{ik} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} \right) - \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^N L_{ik} z_k z_m L_{mn} \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial c_j} \right) / \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N z_m z_n L_{mn} \right\}; \quad (3)$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, M – молярная масса, индекс 0 означает растворитель.

Для расчета феноменологических коэффициентов L_{ik} рассматриваются бинарные и тройные системы, возможные в пределах выбранной многокомпонентной системы [Miller et al., 1984]. Производные химического потенциала определяются при фиксации концентраций остальных компонентов. Коэффициенты активности, электропроводности и мольные объемы ионов корректируются в зависимости от ионной силы раствора.

Результаты моделирования. В модели рассматривается диффузия щелочного промстока от границы «блок-канал» внутрь слабопроницаемого блока. Подземные воды пресные, промсток имеет минерализацию около 120 г/л, основным компонентом является NaNO_3 , остальные компоненты (радионуклиды, металлы) находятся в значительно меньших концентрациях [Рыбальченко и др., 1994]. Моделирование производилось на оригинальной компьютерной программе. Для численного решения дифференциальных уравнений (1) используется неявная схема с переменным шагом по длине и по времени. На данной стадии моделирования осуществлен расчет химических равновесий (осаждение и растворение минералов), гомовалентный ионный обмен (XCaNO_3 , XNa и т.д.) и учет комплексообразования с помощью модуля Gibbs программы HCh (автор – Ю.В. Шваров, каф. геохимии МГУ). Пористость блока

корректируется с учетом осаждения-растворения по мольному объему минералов. Принята изотермическая система ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Полученная модель диффузии 9-компонентного раствора представляет достаточно сложную картину распределения микрокомпонентов в блоке. Макрокомпоненты (Na^+ , NO_3^-) показывают ожидаемую картину миграции, близкую к аналитическим решениям. Важным результатом является подтверждение гипотезы о выпадении карбонатных минералов на границе блок-канал (рис. 1), что приводит к снижению проницаемости данной зоны и снижению диффузионного потока в блок. Ближайший этап развития модели – учет изотопной диффузии и термодиффузии. Впоследствии модель планируется развить для пластовой системы, и сравнить полученные результаты с натурными данными по полигону.

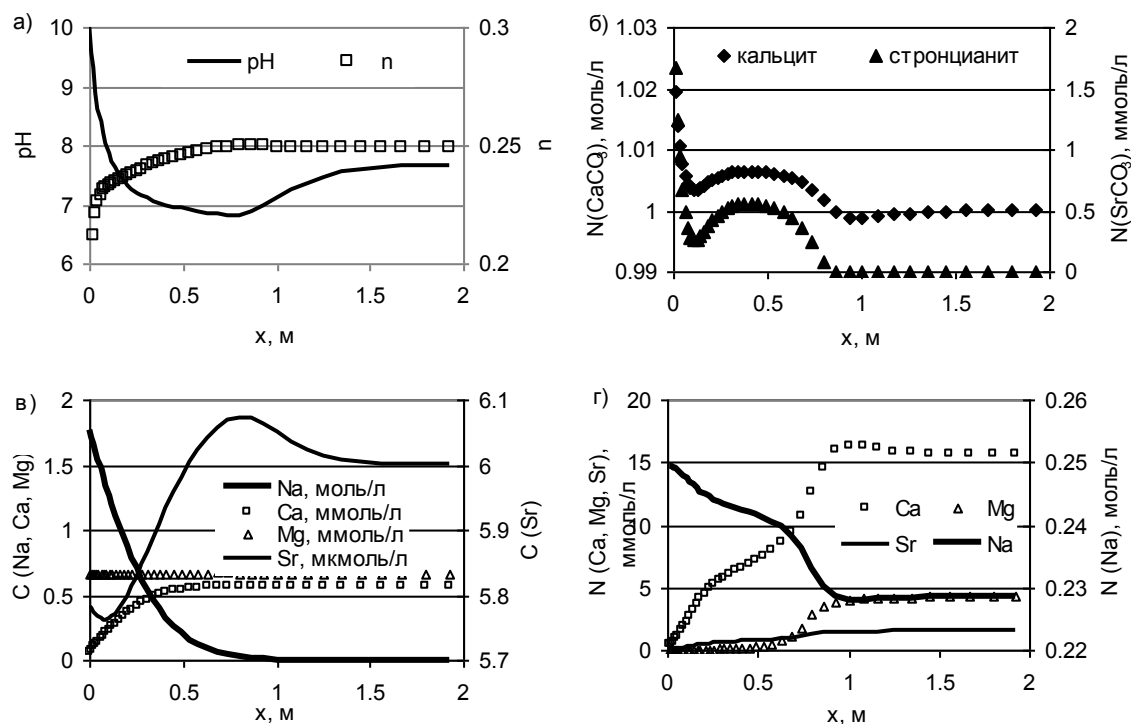


Рис. 1. Модельные распределения характеристик по длине пути миграции: а) pH и пористости; б) минералов; в) валовых концентраций в воде; г) валовых концентраций в обменном комплексе

Литература

1. Felmy A. R. and Weare J. H. Calculation of multicomponent ionic diffusion from zero to high concentration: I. The system Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, № 1, 1991a, p. 113-131.
2. Miller D.G., Rard J.A., Eppstein L.B., Albright J.G. Mutual diffusion coefficients and ionic transport coefficients l_{ij} of $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 25 °C. *J. Phys. Chem.*, 1984, № 88, p. 5739-5748
3. Рыбальченко А. И., Пименов М. К., Костин П. П., и др. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. – М.: ИздАТ, 1994, 256 с.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ «ИСТОРИЧЕСКИХ» ХРАНИЛИЩ РАО ПРИПОВЕРХНОСТНОГО ТИПА

Хахунова М.М.¹, Горбунова О.А.¹, Прозоров Л.Б.²

¹ФГУП «РАДОН», olg-gorbunova@yandex.ru

²ФГУПП «Гидроспецгеология», mmhahunova@mail.ru

В первое время освоения ядерной энергии в военных и мирных целях захоронение радиоактивных отходов (РАО) вообще не предусматривалось, отсутствовала общая концепция полного цикла обращения с отходами. В 60-х годах прошлого столетия на территории бывшего СССР были созданы специализированные комбинаты для утилизации РАО низкой и средней активности с проектным сроком эксплуатации до 300 лет (из расчета не менее 10 периодов полураспада цезия и стронция – основных радионуклидов НАО и САО). За полувековой период накоплен значительный опыт по эксплуатации хранилищ РАО. Имеющиеся научные и технологические данные представляют несомненный интерес для рассмотрения перспектив развития способов захоронения РАО.

В докладе обозначены основные проблемы, возникающие на современном этапе эксплуатации так называемых «исторических» хранилищ, сооруженных в начальный период изоляции РАО. Первая состоит в том, что суммарная активность захороненных отходов значительно превысила первоначально запланированные величины, вторая заключается в частичном нарушении герметичности хранилищ и миграции радионуклидов за их пределы.

Решение этих проблем может быть осуществлено двумя путями: перемещение РАО из старых хранилищ в новые, отвечающие всем современным требованиям по надежности и долговременности, или восстановление защитных функций старых систем обеспечения экологической безопасности. Наилучшим вариантом было бы перемещение РАО в новые, но при этом следует учитывать тот факт, что хранилища проектировались и сооружались как могильники, и перемещение отходов в новые современные хранилища будет связано со значительными техническими и экономическими трудностями. Возможность воплощения изъятия и повторного кондиционирования РАО сдерживается также отсутствием как альтернативных сооружений, так и региональных хранилищ для перемещения накопленных и вновь образующиеся институциональных РАО. Требуется продолжение эксплуатации действующих предприятий, а зачастую – их расширение. Для этого необходимо обоснование возможности дальнейшей эксплуатации сооружений, которое включает оценку безопасности влияния полигонов хранения РАО на окружающую среду.

Достоверную оценку безопасности хранилищ РАО обеспечивают данные геомониторинга. На большинстве предприятий в начале эксплуатации «исторических» хранилищ РАО проводились разрозненные наблюдения за безопасностью хранилищ, условиями изоляции РАО и в целом за состоянием полигона. Впоследствии исследования углублялись и расширялись. Для проведения развернутого мониторинга в конце 90-х годов прошлого столетия на полигоне хранения РАО была пробурена сеть геомониторинговых скважин, часть из которых прошла через массив цементированных радиоактивных отходов. С помощью специально разработанной конструкции, обеспечивающей безопасность и нераспространение радионуклидов, некоторые скважины бурились ниже основания хранилищ. Сеть скважин позволила впервые изучить состояние РАО в натурных условиях, а не при лабораторном моделировании. Керновый материал и сами скважины являются объектами геомониторинговых исследований: геологических, гидрогеологических, гидрохимических, геофизических, геотермических, радиохимических, физико-химических, микроструктурных, микробиологических.

По многолетним результатам геомониторинга определены масштабы разрушения инженерных барьеров, величины возможной горизонтальной и вертикальной миграции радионуклидов [1,2], внедрены необходимые инженерно-технологические мероприятия по продлению сроков эксплуатации «исторических» хранилищ РАО.

Литература:

1. Прозоров Л.Б., Хахунова М.М. Исследования гидрохимической зональности при оценке геоэкологической безопасности хранилищ РАО приповерхностного типа //Радиохимия, 2009, № 4. - С. 375-378.
2. Прозоров Л.Б., Хахунова М.М. Прогнозирование вертикальной миграции радионуклидов из хранилищ РАО приповерхностного типа // Вестник Московского государственного строительного университета, № 1, 2010. - С. 267-269.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ МЕРОПРИЯТИЙ ПРОДЛЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ «ИСТОРИЧЕСКИХ» ХРАНИЛИЩ РАО ПО ДАННЫМ ГЕОМОНИТОРИНГА

Хахунова М.М.¹, Прозоров Л.Б.²

¹ФГУП «РАДОН»,

²ФГУПП «Гидроспецгеология», mmhahunova@mail.ru

Большинство так называемых «исторических» хранилищ НАО и САО приповерхностного типа 1960-1980 годов консервации располагаются в зонах значительного колебания сезонных температур и большого количества атмосферных осадков. Процессы промерзания-оттаивания приводят к образованию микротрещин, создавая условия для водонасыщения как техногенных инженерных барьеров, так и массива зацементированных РАО [1]. Температурно-влажностный фактор деструкции усиливается микробиологическим, когда развивающиеся микроорганизмы усваивают нитраты и сульфаты, органические соединения из материалов РАО, выделяя кислые вещества, разрушающие гидроизолирующие составляющие конструкций хранилищ [2,3].

Как показали данные комплексных исследований, выполненные по программе геомониторинга [4], практически во всех обследованных хранилищах нарушена герметичность и происходит миграция радионуклидов в грунты приконтурной зоны. Это вызвано тем, что в течение почти всего года уровень воды в хранилищах превышает уровень воды в их приконтурных зонах. Установлено также, что массив РАО в хранилищах до глубины промерзания разрушен, из этих зон происходит выщелачивание отходов за счет инфильтрации атмосферных осадков. В таких условиях наиболее рациональным способом восстановления защитных функций барьеров существующих систем обеспечения экологической безопасности хранилищ является повторное омоноличивание РАО [5] с применением цементного раствора с высокой подвижностью и проникающей способностью, дополнительно содержащего биоцидные, упрочняющие и сорбирующие радионуклиды добавки.

Однако повторное омоноличивание массива РАО в «исторических» хранилищах не предотвращает отрицательного воздействия на массив кондиционированных РАО основного климатического фактора «оттаивание-промерзание» при дальнейшей эксплуатации, в повторно омоноличенном массиве со временем вновь могут развиваться деструкционные процессы, обуславливающие в конечном случае миграцию радионуклидов в приконтурные зоны хранилищ.

В этой связи определение срока эффективного действия технологии повторного омоноличивания приобретает важную технико-экономическую значимость. Обоснование этого срока определяет максимально допустимый временной промежуток между осуществлением повторного омоноличивания РАО и созданием условий поддержания положительных температур в хранилищах. Этот технологический перерыв довольно четко фиксируется данными радиометрического контроля воды по ^{137}Cs в приконтурной зоне хранилища. На рис. 1 представлен детальный график зависимости изменения концентрации ^{137}Cs в воде приконтурной зоны хранилища твердых отходов по годам.

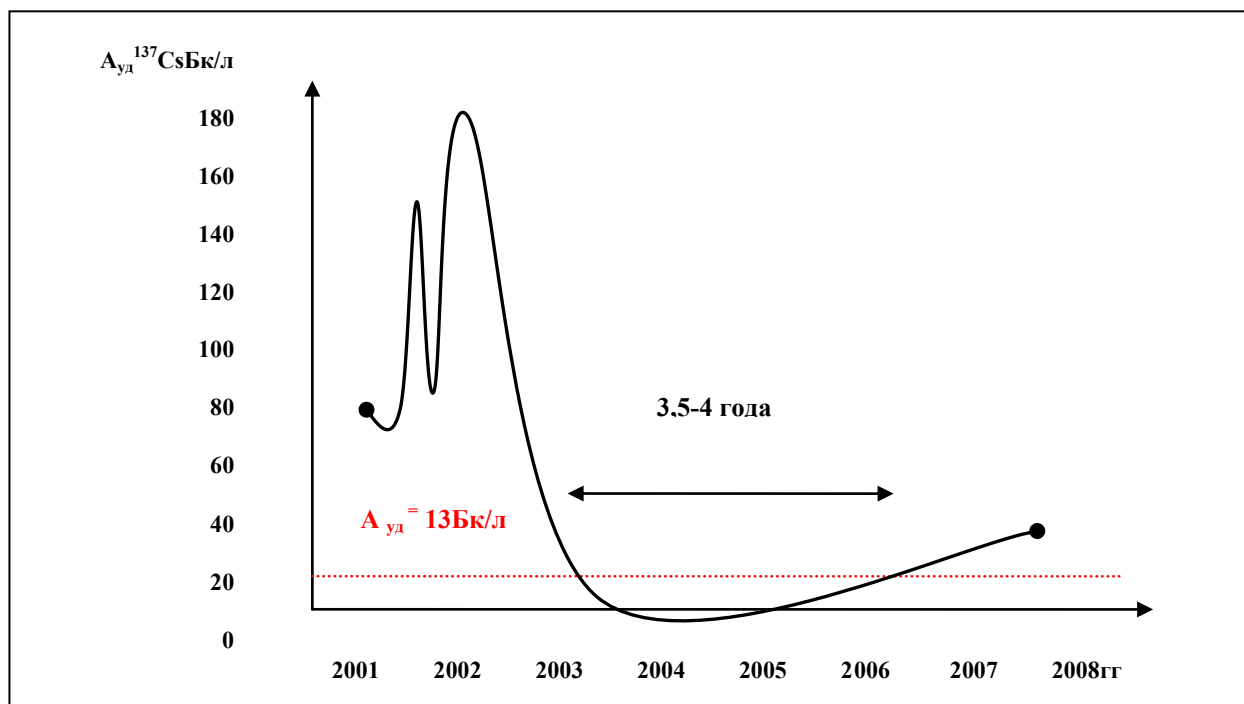


Рис. 1. Временная зависимость концентрации ^{137}Cs в воде приконтурной зоны хранилища твердых отходов

Литература:

3. Веселов Е.И. Научное обоснование комплексной оценки и обеспечения геоэкологической безопасности хранилищ приповерхностного типа: Автореферат дисс. на соискание уч. ст. д.т.н. по спец. 25.00.36. / ГУП МосНПО «Радон», гриф ДСП.- М., 2012.- 43 с.
4. Горбунова О.А. Влияние микробиологической деструкции цементной матрицы на безопасность длительного хранения кондиционированных радиоактивных отходов //Физика и химия обработки материалов, 2011, №4. – С. 98-106
5. Горбунова О.А. Предотвращение биогенной деструкции и повышение качества цементной матрицы, иммобилизирующей радиоактивные отходы: Автореферат дисс. на соискание уч. ст. д.т.н. по спец. 05.17.11 и 25.00.36 / ГУП МосНПО «Радон». - М., 2012.- 32 с.
6. Хахунова М.М. Геоэкологические исследования воздействия на окружающую среду «исторических» хранилищ радиоактивных отходов приповерхностного типа: Автореферат дисс. на соискание уч. ст. к.т.н. по спец. 25.00.36 / ГУП МосНПО «Радон», гриф ДСП. - М., 2011.- 23 с.
7. Баринов А.С., Веселов Е.И., Прозоров Л.Б., Флит В.Ю. Восстановление герметичности «исторических» хранилищ // Безопасность окружающей среды, №2, 2006.- С.38-41.

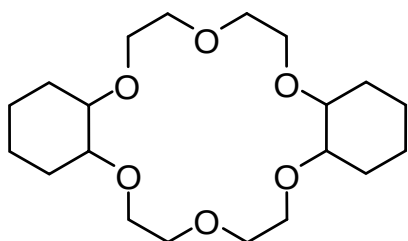
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ КАК АСПЕКТА БЕЗОПАСНОГО ЗАХОРОНЕНИЯ РАО

Царенко Н.А., Стрельникова А.М.

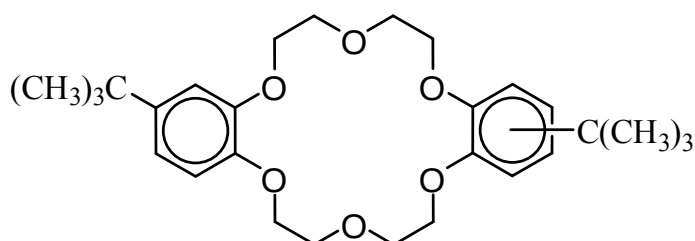
ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»,
г. Москва, nadatsar@gmail.com

Переработка радиоактивных отходов (РАО), их концентрирование и захоронение являются на сегодняшний день одной из важнейших задач атомной промышленности. При эксплуатации предприятий ядерного топливного цикла, ядерных энергетических установок образуется большое количество жидких радиоактивных отходов (ЖРО) высокого и среднего уровня активности. Одной из основных операций обращения с ЖРО является селективная очистка от долгоживущих радионуклидов цезия и стронция методом жидкостной экстракции. В связи с этим актуален поиск экстракционных систем, которые позволили бы проводить извлечение и разделение при меньшем числе ступеней, на более компактных установках с меньшими объемами реагентов и уменьшенным временем контакта экстрагента с радиоактивными материалами. Всем выше изложенным требованиям отвечают перспективные экстрагенты нового поколения макроциклические полиэфиры или краун-эфиры.

Ранее нами было установлено, что наиболее эффективным экстрагентом для извлечения цезия является 4,4'(5')-ди-трет-бутилдибензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6), а по отношению к стронцию – дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) [1].



ДЦГ18К6



ДТБДБ18К6

В данной работе представлены результаты исследований по совместному извлечению цезия и стронция из азотнокислых растворов смесью указанных выше краун-эфиров. В качестве растворителей использованы 1,1,7-тригидрододекафторгептанол (ФГ), хлорированные углеводороды, а также их смеси.

Опыты проводили с применением модельных растворов, содержащих по 100 мг/л Cs и Sr и 1 – 3 моль/л HNO_3 , и растворов, имитирующих отходы от переработки отработанного ядерного топлива с концентрацией азотной кислоты 2 моль/л.

В результате проведенных исследований установлено, что возможно совместное извлечение цезия и стронция смесью ДТБДБ18К6 и ДЦГ18К6 с достаточно высокими коэффициентами распределения (D_M). Так, например, при экстракции смесью 0,1 М ДТБДБ18К6 и 0,1 М ДЦГ18К6 в ФГ из модельного раствора с концентрацией 2 моль/л HNO_3 $D_{Cs} = 14,0$; $D_{Sr} = 3,7$, а для имитационного раствора $D_{Cs} = 9,8$; $D_{Sr} = 2,3$. При увеличении в экстракционной системе концентрации ДЦГ18К6 при использовании модельного раствора D_{Sr} повышается до 26,7 при 0,4 М ДЦГ18К6, а D_{Cs} заметно снижается. Аналогичная картина наблюдается при экстракции из имитационного раствора.

При применении в качестве растворителей хлорированных углеводородов наблюдается снижение D_{Cs} и заметное увеличение D_{Sr} в зависимости от строения хлоруглеводорода. При использовании смеси растворителей ФГ и хлорированного углеводорода цезий и стронций

экстрагируются с достаточно высокими и близкими по значению коэффициентами распределения.

Полученные данные показывают, что для совместного извлечения цезия и стронция может быть перспективна экстракционная система, состоящая из ДТБДБ18К6 и ДЦГ18К6 в смеси ФГ и хлорированного углеводорода.

Литература

1. Якшин В.В., Царенко Н.А., Стрельникова А.М. и др. // Тезисы 7-ой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2012». 2012. С. 461.

ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХРАНИЛИЩА В КАМЕННОЙ СОЛИ ДЛЯ МАЛОИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРОДУКТОВ ЯТЦ

Шабалев С.И., Савоненков В.Г., Смирнов И.В.

ФГУП «НПО «Радиовый институт им. В. Г. Хлопина», *s.shabalev@khlopin.ru*

Основным по массе продуктом ядерного топливного цикла (ЯТЦ) является обедненный уран, образующийся при производстве ядерного топлива. В России его накопилось уже несколько сотен тысяч тонн. В замкнутом топливном цикле, реализуемом в России, обедненный уран рассматривается не как отход, а как ценное сырье, например для производства МОКС-топлива. Но в обозримом будущем все накопленные запасы обедненного урана не будут вовлечены в топливный цикл. В связи с этим возрастает потребность в технологиях длительного безопасного и экономичного хранения обедненного урана. Использование для этих целей обычных хранилищ радиоактивных веществ приведет к существенному росту затрат, как по причине больших объемов обеднённого урана, так и по причине неопределенно большого срока хранения. В связи с этим мы предлагаем осуществлять длительное хранение обедненного урана в виде техногенных урановых месторождений. Основные требования к таким месторождениям: простота создания, надежность хранения и легкость извлечения при необходимости. Исходя из этих требований оптимальной геологической средой для создания техногенных урановых месторождений, по нашему мнению, является каменная соль.

Каменная соль обладает специфическими свойствами, по которым она отличается от преобладающих среди геологических формаций горных пород. Свойства каменной соли могут рассматриваться различным образом, выделяя позитивное или негативное качество, влияющее на условия безопасной изоляции или длительного хранения радиоактивных, в том числе сырьевых отходов.

Каменная соль хорошо растворяется в воде и широкое развитие соляных формаций в водонасыщенной части земной коры требует особых условия их сохранения. Защиту соляных пород обеспечивают насыщенные плотные рассолы, образующиеся при растворении каменной соли. Рассолы создают устойчивую гравитационную систему вертикальной и боковой закрытости соляных массивов в течение сотен миллионов лет.

Хорошая растворимость и прочностные свойства каменной соли позволяет создавать в них методом размыва подземные полости-хранилища различной формы и объемом более 1,5 млн. м³. Наиболее распространенным методом, отвечающим технико-экономическим и экологическим требованиям является подземное растворение каменной соли через буровые скважины.

Проходка горных выработок в каменной соли требует меньших затрат по сравнению с другими горными породами. Создание крупных камер сечением 900 м² и протяженностью 100 м, трудно реализуемое для других горных сред, в каменной соли не является проблемой. Камерная система добычи без крепежа позволяет эффективно применять различные технологии и современные методы горнопроходческих работ. В отличие от других горных пород в каменной соли после проведения подземных ядерных взрывов сохраняются полости, объемом более 200 тыс. м³.

Выработанные подземные пространства соляных шахт сохраняются в течение сотен лет. В отечественной и мировой практике накоплен богатый опыт строительства и эксплуатации в соляных толщах подземных сооружений различного целевого назначения - хранилищ жидких углеводородов, химических продуктов, газов, разнообразных складских помещений, лечебных учреждений и пр.

Высокая пластичность солей при их небольшой плотности (2,1-2,2 г/см³) определяет широкое проявление пластических деформаций этих пород в земной коре. Типичная осадочная порода – каменная соль может активно внедряться в перекрывающие её пласты с образо-

ванием структур, характерных для магматических пород. Солянокупольные структуры широко развиты на различных континентах Земли.

Пластичность соляных пород может отрицательно сказаться на сохранности подземных выработок, их затеканию (конвергенции) со временем, вплоть до полного исчезновения пустых пространств. Однако, благодаря этому свойству в соляных массивах отсутствуют разломы и системы трещиноватости. Кроме того, способная к течению в твердом состоянии вмещающая среда может со временем запечатывать и надежно изолировать подземные хранилища радиоактивных отходов.

Важным положительным свойством соляных пород является их низкая проницаемость, благодаря чему специфические структуры каменной соли являются «ловушками» для жидких и газообразных углеводородов – нефти, газа, газоконденсата. Результаты экспериментальных испытаний показали, что по мере роста давления проницаемость каменной соли снижается и при давлении 200 атм. приближается к нулю. В соляных массивах такое давление создается на глубине ~ 900 м. Высокие изолирующие свойства залежей каменной соли позволяют осуществить хранение в подземных полостях гелия – газа с исключительно высокой миграционной способностью.

В каменной соли миграция радионуклидов происходит в основном по межкристаллическим газово-жидким включениям – объемной системе микроканалов и полостей сложной формы, сечением 10^{-3} - 10^{-5} мм², заполненных растворами и газами. Миграция радионуклидов реализуется преимущественно медленными диффузионными механизмами.

Высокие изолирующие свойства залежей каменной соли позволяют осуществить хранение в подземных полостях гелия – газа с исключительно высокой миграционной способностью.

В одной из полостей на солянокупольной структуре Большой Азгир на глубине ~ 1000 м реализовано захоронение радиоактивных отходов, образовавшихся при извлечении и исследовании новообразованных радиоактивных продуктов.

Существенное значение при подземной изоляции тепловыделяющих отходов имеет высокая теплопроводность каменной соли, максимальная по сравнению с другими породами (каменная соль – 6,1, гранитоиды – 2-4, глины – 1,7 Вт·м⁻¹·°C⁻¹).

Каменная соль – первая, и пока единственная, геологическая формация, которая была реально использована для подземной изоляции радиоактивных отходов (Морслебен в Германии, WIPP в США). В Германии (Ассе II и Горлебен) и Соединенных Штатах (WIPP), для доказательства безопасности подземной изоляции РАО в каменной соли проведены многочисленные комплексные исследования и длительные натурные испытания. Многолетние исследования показали, что каменная соль является надежной геологической средой для захоронения радиоактивных отходов.

Заключение

1. Для решения задачи хранения неиспользуемых в настоящий момент продуктов ЯТЦ в качестве вмещающей геологической среды могут использоваться залежи каменной соли.
2. Хранение обедненного урана удобно производить в полостях-хранилищах, созданных в каменной соли методом размыва.
3. Для создания пилотной установки хранения обедненного урана целесообразно провести переговоры с ОАО «Газпром», которое планирует создание 16 емкостей на Городищенской площадке (Приволжская моноклиналь между городами Волгоград и Камышин).
4. Горно-технические и механические свойства каменной соли позволяют легко вскрыть хранилище и извлечь сырьевой материал. Существует опыт извлечения радиоактивных материалов из полости взрыва, используя гидродобывающую систему эрлифт.
5. Длительные сроки хранения требуют включения объекта в систему регионального радиоэкологического мониторинга и гарантии сохранения информации о начальном состоянии техногенного месторождения обедненного урана.

ОПЫТ ФГУП «ГХК» ПО ВЫБОРУ И ОБОСНОВАНИЮ УЧАСТКА ДЛЯ ОКОНЧАТЕЛЬНОЙ ИЗОЛЯЦИИ РАО В НЕДРАХ НИЖНЕ-КАНСКОГО МАССИВА

Шевченко И.В., Сабаев Ю.И., Шрамко И.В.

ФГУП «Горно-химический комбинат», г. Железногорск, E-mail: shiv@mcc.krasnoyarsk.su

В настоящее время во всем мире для изоляции отвержденных радиоактивных отходов (РАО) от биосферы рассматриваются способы их размещения в подземных сооружениях глубокого заложения.

Строительству глубоких хранилищ размещения РАО в геологических формациях, как правило, предшествует строительство подземных исследовательских лабораторий (ПИЛ) с целью подтверждения пригодности геолого-гидрогеологических условий выбранной площадки требованиям подземной изоляции РАО.

Выбор участка для размещения исследовательской лаборатории и пункта подземной изоляции РАО являлся одной из наиболее важных задач группы исследователей, представляющих Госкорпорацию «Росатом» (ГХК, НПО РИ, ВНИПИпромтехнологии, КГПИИ «ВНИПИЭТ»), Миннауки (геологический факультет С-ПбГУ, НИФТИ КГУ), Российской АН (Геологический институт, ИГЕМ) и ряд организаций Красноярского края (Комитет природных ресурсов, КНИИГиМС, КФ ГЦ «Природа», ГП «Красноярскгеолсъемка»). Эти работы были начаты в 1992 году. Методом экспертных оценок по ряду социально-экономических, геологических и физико-тектонических критериев были выбраны 18 перспективных участков, по которым была изучена совокупность всех имеющихся сведений. В результате комплексной оценки было выбрано два наиболее перспективных участка – «Верхне-Итатский» и «Енисейский». В 1992 – 2000 гг. выполнялись комплексные исследования на участке «Верхне-Итатском» [1, 2]. Основное направление работ – изучение геологии, петрографии, геоморфологии, неотектоники, мегатрещиноватости и глубинной структуры северной части Нижне-Канского массива. В составе «Верхне-Итатского» участка были выделены и исследованы площадки «Итатский» и «Каменный». Результаты исследований показали, что площадки фактически являются обособленными (по региональному разлому) блоками Нижне-Канского гранитоидного массива, что четко фиксируется разновысотными поверхностями выравнивания и, что более важно, разным составом блоков гранитоидного массива в пределах каждой площадки. Эта разобщенность «Верхне-Итатского» участка не позволила рассматривать его площадь как технологически единую для размещения объекта окончательной изоляции РАО [3].

В 2002 – 2005 гг. были выполнены комплексные геофизические исследования на участке «Енисейский» – вначале на площади 70 км², затем более детальные – на площади 25 км², а также геологоразведочные работы с бурением трех картировочных скважин глубиной 100 м и одной структурной – глубиной 600 м.

Участок «Енисейский» расположен в Красноярском крае на правом берегу Енисея, в пределах промплощадки ФГУП «ГХК» ЗАТО г. Железногорск. Участок относится к Средне-Сибирскому плоскогорью. Площадка располагается в пределах крупного положительного структурного элемента рельефа. Участок располагается на расстоянии 4,5-5,5 км от русла реки Енисея, причем подземное сооружение предполагается разместить на 50-100 м ниже русла.

В 2006 – 2007 гг. ОАО «ВНИПИпромтехнологии» выполнен анализ результатов натурных и лабораторных исследований и рекомендована площадь для проведения дальнейших изысканий с целью обоснования площадки для строительства ПИЛ – как первой очереди объекта окончательной подземной изоляции РАО.

В 2008 г. была разработана актуализированная «Декларация о намерениях» (ДОН) строительства первоочередных объектов окончательной изоляции РАО, в том числе подзем-

ной лаборатории [4]. Подземная лаборатория предназначена для отработки технологии закладочных работ, оптимизации технических решений, экспериментальных работ по созданию системы геомониторинга подземных сооружений.

Предварительно для глубокого захоронения предназначены следующие основные виды РАО: долгоживущие высоко- и среднерадиоактивные отходы (ВАО и САО) с небольшим тепловыделением; короткоживущие ВАО с высоким тепловыделением; долгоживущие ВАО с высоким тепловыделением.

Согласно ДОН перед ФГУП «ГХК» в рамках Федеральной целевой программы «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2008 год и на период до 2015 года» (утв. Постановлением Правительства РФ от 13.07.2007 № 444) была поставлена задача: организовать и выполнить геологические исследования по выбору и обоснованию участка для строительства первоочередных объектов окончательной изоляции РАО (Красноярский край, Нижне-Канский массив). К выполнению буровых работ ФГУП «ГХК» привлек на договорной основе Открытое акционерное общество «Красноярская горно-геологическая компания» (ОАО «Красноярскгеология»). В 2009 г. было выполнено бурение разведочных скважин глубиной 600-700 м с полным комплексом геофизических исследований.

Сооружение глубоких скважин позволило получить и изучить:

- геологический разрез и структуру скального массива в районе размещения планируемых подземных выработок;
- геологические данные и гидрогеологические характеристики площади на глубине горизонта 500 м и на 150-200 м ниже, в подстилающем массиве.

Целевой интервал расположен на глубине 450-475 м в массиве водонепроницаемых гнейсов, обладающих высокой прочностью, крепостью и сорбционной емкостью.

В 2009-2010 гг. на участке «Енисейский» Нижне-Канского массива были выполнены геологические исследования поисковой стадии. В 2011 г. выполнены геологические исследования оценочной [5] стадии. Работы выполнялись согласно техническим (геологическим) заданиям, согласованным с Управлением по недропользованию по Красноярскому краю. Результаты работ соответственно стадиям представлялись в ФБУ «Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых» (ФБУ «ГКЗ») Роснедра. Принципы и методы поисковых и оценочных исследований основывались на требованиях Ростехнадзора НП-055-04 (2004 г.) с учетом методических рекомендаций ФБУ «ГКЗ» (2007 г.) и Рекомендаций МАГАТЭ (1994 г.).

В процессе изучения участка недр, планируемого для размещения объектов окончательной изоляции РАО, было пробурено 10 разведочных скважин до глубины 700 м (ниже уровня заложения планируемого объекта), 4 гидрогеологических скважин, глубиной по 200 м. Выполнен геофизический комплекс работ, поинтервальные (через 50 м) опытно-фильтрационные работы в скважинах, отбор монолитов горных пород и проб воды. Изучен в шлифах минералогический состав пород, химический и радиохимический составы пород, агрохимические показатели пород, их теплофизические характеристики, активная пористость и газопроницаемость. Так же в процессе работ был изучен химический состав подземных вод, выполнен анализ физико-механических свойств горных пород, исследовано напряженное ультразвуковым методом состояние пород. Основная масса лабораторных исследований выполнена лабораториями ОАО «Красноярскгеология».

С привлечением ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН выполнены лабораторные исследования сорбционных свойств пород из зон трещиноватости скального массива по отношению к изотопам урана, нептуния, плутония и америция. Условия формирования и темпов водообмена на площадке участка «Енисейского» оценены изотопными методами Санкт-Петербургским отделением Института геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН РФ.

На поверхности участка «Енисейский» были проведены площадные геофизические работы, сейсморазведка методом МОГТ-3D, вертикальное электрическое зондирование и магнитная разведка. Создана сеть долговременных GPS-ГЛОНАСС-наблюдений, по которой Геофизическим центром РАН выполнены и проанализированы два цикла наблюдений.

Сейсморазведка подтвердила отсутствие мощных бесспорных и активных тектонических разрывов в массиве пород Енисейского участка и на его ближайшей периферии и позволила выявить нижнюю границу атамановской метасерии архея, на глубинах -1800...-1900 м (примерно на 1,5 км глубже целевого интервала). Этот результат подтверждает большие вертикальные размеры геологической формации, выбранной для окончательной изоляции РАО, и ее возможное стабильное состояние.

Экспертами ФБУ «ГКЗ» результаты исследований признаны положительными, что отражено в утвержденном в Роснедра протоколе заседания от 13.04.2012, включающем Заключение экспертной комиссии:

- «в соответствии с «Методическими рекомендациями по обоснованию выбора участков недр для целей, не связанных с добычей полезных ископаемых» участок «Енисейский» по степени изученности отнесен к группе оцененных;

- по своим геологическим, гидрогеологическим, тектоническим и сейсмическим условиям участок «Енисейский» является пригодным для глубинного захоронения радиоактивных отходов в архейских гнейсах Нижне-Канского массива в целевом интервале глубин 450-475 м;

- признать возможным проведение строительства и опытно-промышленной эксплуатации первой очереди захоронения радиоактивных отходов участка «Енисейский».

В 2011 г. ОАО «ВНИПИПромтехнологии» в «Обосновании инвестиций» (ОБИН) [6] были разработаны основные технические и технологические решения. Согласно предварительным проектным решениям конструкция объекта представляет собой комплекс горных выработок, включающий в себя камеры для размещения контейнеров с РАО, горизонтальные и вертикальные выработки для вентиляции, транспортировки грузов и оборудования, а также камеры вспомогательного назначения. В составе ОБИН была представлена «Оценка воздействия на окружающую среду» (ОВОС) в которой изложены аспекты экологической безопасности возможного воздействия нового объекта на окружающую среду.

Серьезная работа по оптимизации состава закладочных смесей для обеспечения безопасного захоронения РАО была выполнена ИФХЭ РАН в 2012 г. На основе бентонитовых глин разработаны два вида закладочного, изолирующего материала: раствор из бентонитового глинопорошка и цементно-бентонитовый раствор. По результатам исследований ИФХЭ РАН предложены следующие рекомендации:

- для изолирующих, закладочных растворов на объекте окончательной изоляции РАО предпочтительнее использовать бентонитовые глины натриевые (щелочные);

- кальциевые бентониты можно использовать для закладки только после их активизации (обработке их водными растворами кальцинированной соды (Na_2CO_3) или тринатрий-фосфата ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)).

Рекомендации ИФХЭ РАН по оптимальным составам закладочных смесей в планируемом объекте окончательной изоляции РАО на участке «Енисейский» Нижне-Канского массива обеспечат надежную изоляцию остеклованных РАО.

Для технического водоснабжения объекта на дальнейших этапах сооружения первоочередных объектов окончательной изоляции РАО были выполнены инженерно-геологические исследования массива пород. Для обоснования запасов подземных вод ОАО «ГСПИ» проведен комплекс буровых, геофизических, опытно-фильтрационных и лабораторных работ, режимных наблюдений. Выполнены расчеты основных гидрогеологических параметров водоносного горизонта.

В соответствии с пунктом 2, статьи 20 Федерального закона от 11.07.2011 №190-ФЗ «Об обращении с радиоактивными отходами и внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» с марта 2012 года организацией, выполняющей функции заказчика проектирования и сооружения пунктов захоронения радиоактивных отходов, а также обеспечивающей дальнейшую эксплуатацию данных пунктов, является национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами – ФГУП «НО РАО».

В связи с чем, 30.07.2012 в ЗАТО г. Железногорск по инициативе ФГУП «НО РАО» были проведены общественные слушания по оценке воздействия на окружающую среду при строительстве первоочередных объектов окончательной изоляции РАО. Общественные слушания прошли при участии жителей ЗАТО г. Железногорск (муниципального образования, на территории которого планируется данный вид деятельности), представителей Госкорпорации «Росатом», Министерства природных ресурсов Красноярского края, ОАО «ВНИПИ-промтехнологии» (г. Москва), геологических организаций, общественности и средств массовой информации Красноярского края. Итоги общественных слушаний оформлены протоколом, в котором собраны замечания и рекомендации, обязательные к учету при разработке проектной документации.

В настоящее время ФГУП «НО РАО» с привлечением ОАО «ВНИПИпромтехнологии» и ряда организаций РФ, в том числе Красноярского края, выполняет проектно-изыскательские работы, результаты которых лягут в основу разрабатываемой проектной документации.

Таким образом, завершена значимая стадия геологических исследований, позволивших выбрать и обосновать участок для первоочередных объектов окончательной изоляции РАО в недрах Нижне-Канского массива.

Литература

1. Сводный отчет о научно-исследовательской работе «Геолого-геофизическое изучение северной части Нижнеканского массива с целью поисков блоков монолитных гранитоидов, перспективных для захоронения отвержденных высокоактивных отходов завода РТ-2», СПб, НО РИ им. В.Г. Хлопина, 1996.
2. Исследования гранитоидов Нижнеканского массива для захоронения РАО: Материалы КНТС – СПб.: Атомиздат, 1999.
3. Линд Э.Н. Отчет «Комплексные геолого-геофизические исследования Нижне-Канского гранитоидного массива (участки «Каменный» и «Итатский»», 2008.
4. «Декларация о намерениях» строительства первоочередных объектов окончательной изоляции радиоактивных отходов (Красноярский край, Нижне-Канский массив), 2009.
5. Озерский А.Ю., Заблоцкий К.А., Ощепков М.Д. Отчет «Геологические исследования (оценочная стадия) объекта окончательной изоляции радиоактивных отходов на Нижне-Канском массиве (участок «Енисейский»», 8 книг, 2012.
6. «Обоснование инвестиций» на создание объекта окончательной изоляции радиоактивных отходов, утв. директором дирекции по ядерной и радиационной безопасности Госкорпорации «Росатом» 24.11.2011, 25 томов.

ПОДХОДЫ К ОБРАЩЕНИЮ С ОТРАБОТАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Юдинцев С.В.¹, Стефановский С.В.^{2,3}

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Старомонетный пер., 35. 119017 Москва. syud@igem.ru

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп. 31, 119071 Москва, profstef@mtu-net.ru

³ФГУП «РАДОН», 7-й Ростовский пер. 2/14б 119121 Москва

Важнейшая проблема завершающей стадии ядерного топливного цикла заключается в разработке экономически приемлемых способов изоляции радиоактивных материалов и их удаления из области жизнедеятельности человека. В настоящее время для высокоактивных отходов (ВАО) используется остекловывание, однако из-за нестабильности стекол остаются сомнения в его надежности. Разогрев повышает растворимость стекол в подземных водах и ведет к их быстрой раскристаллизации с изменением свойств. Для снижения тепловыделения и объема отвержденных ВАО предлагается проводить их фракционирование с отдельной иммобилизацией и захоронением короткоживущих тепловыделяющих и наиболее опасных в длительной перспективе долгоживущих радионуклидов актинидов и продуктов деления.

В докладе рассмотрены подходы к обращению с высокорadioактивными материалами различных топливных циклов – открытого (без регенерации облученного ядерного топлива, ОЯТ) и замкнутого, то есть с переработкой ОЯТ разными приемами. Перечислены главные факторы, влияющие на состав ВАО и приемы их изоляции. К ним относятся (Табл. 1): состав исходного топлива и глубина выгорания; время хранения ОЯТ до переработки; технология регенерации ОЯТ; физико-химические особенности отходов (химический и радионуклидный состав, тепловыделение и др.); а также свойства выбранной консервирующей матрицы – ее структурно-химические особенности и технология получения, геологические особенности подземного хранилища отвержденных отходов. Охарактеризовано значение трансмутации радионуклидов в снижении их экологической опасности. Проанализированы особенности обращения с высокоактивными материалами уранового и ториевого топливного цикла. На примере РЗЭ-актинидной фракции предложены критерии отбора консервирующих матриц и приведены результаты изучения пироксеновых матриц для изоляции данной фракции ВАО.

Таблица 1. Факторы, влияющие на состав высокоактивных отходов и способы их изоляции.

Состав топлива	Тип реактора (нейтронный спектр)	Глубина выгорания топлива
ОБЛУЧЕННОЕ ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО (ОЯТ)		
Время предварительной выдержки ОЯТ до его переработки (1 – 30 лет)	Технология переработки ОЯТ: ● экстракционная (PUREX, TRUEX, UREX и др.) ● пирохимическая в расплавах солей ● газо-фторидная при воздействии фтора и др.	
ВЫСОКОРАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ (ВАО)		
Кондиционирование ВАО (добавление инертных матричных компонентов)	Определение оптимальной технологии синтеза консервирующей матрицы: ХПС, ГП, ИПХТ и др.	
Выбор геологической среды (глины, соли, кристаллические породы) для создания хранилища в зависимости от тепловыделения отвержденных ВАО или их фракций		

Для РЗЭ-актинидной фракции оптимальны матрицы, составы которых расположены в системе (Рис. 1): $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, где Ln – смесь лантанидов, отвечающая их отношению в РЗЭ-актинидной фракции. Исследовано строение образцов, полученных прессованием – спеканием (ХПС) и индукционным плавлением в «холодном» тигле (ИПХТ) с последующей

кристаллизацией [1–3]. Шихту для процедуры ХПС (образец П-1) готовили из TiO_2 , ZrO_2 и $\text{PЗЭ}_2\text{O}_3$ в расчете на формулу вида $(\text{PЗЭ})_2(\text{TiZr})\text{O}_7$. Состав смеси РЗЭ, в мас. %: 11.8 La_2O_3 , 23.0 Ce_2O_3 , 10.7 Pr_2O_3 , 38.9 Nd_2O_3 , 8.1 Sm_2O_3 , 1.3 Eu_2O_3 , 1.5 Gd_2O_3 , 4.7 Y_2O_3 , в атомных количествах $0.24\text{La} + 0.46\text{Ce} + 0.21\text{Pr} + 0.75\text{Nd} + 0.15\text{Sm} + 0.02\text{Eu} + 0.03\text{Gd} + 0.14\text{Y}$. Радиусы Sm^{3+} и Nd^{3+} близки к Am^{3+} и Cm^{3+} , поэтому они также служили имитаторами актинидов. Шихту прессовали в таблетки ($P = 200$ атм.) и помещали в печь на 5 часов при 1400°C . Расчетный состав образца П-2 отвечал формуле $(\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Gd})(\text{TiZr})\text{O}_7$ (в мас. %: 14.6 TiO_2 , 22.4 ZrO_2 , 14.9 La_2O_3 , 15.0 Ce_2O_3 , 33.1 Gd_2O_3), он был упрощен по сравнению с составом образца П-1. Синтез методом ИПХТ проводили на установке ФГУП «Радон» (ВЧ генератор с частотой 5.28 МГц и колебательной мощностью 10 кВт, внутренний диаметр тигля 56 мм).

Образец П-1 состоит из изометричных зерен пироксера (85–90 об. %) и удлиненных кристаллов титаната РЗЭ (10–15 об. %) с размером от 5 до 15 микрон (Рис. 2). Составы фаз: пироксера – $(\text{Y}_{0.23}\text{La}_{0.23}\text{Ce}_{0.37}\text{Pr}_{0.17}\text{Nd}_{0.53}\text{Sm}_{0.15}\text{Eu}_{0.04}\text{Gd}_{0.04})_{3.76}(\text{Ti}_{0.82}\text{Zr}_{1.18})_{2.00}\text{O}_{6.64}$; титанат РЗЭ – $(\text{Y}_{0.06}\text{La}_{0.63}\text{Ce}_{0.34}\text{Pr}_{0.21}\text{Nd}_{0.58}\text{Sm}_{0.11}\text{Eu}_{0.03}\text{Gd}_{0.02})_{3.98}(\text{Ti}_{1.95}\text{Zr}_{0.05})_{2.00}\text{O}_{6.97}$. Отметим ограниченный изоморфизм циркония в структуре титаната РЗЭ, тогда как пироксера характеризуется широкими вариациями количеств Ti^{4+} и Zr^{4+} . Образец П-2 отличается от образца П-1 более крупным размером зерен пироксера (50–100 микрон) и их зональным строением (Рис. 2), на них приходится 90% объема. Остальная часть сложена кристаллами титаната РЗЭ и темной основной массой. В составах фаз обоих образцов проявлены сходные особенности: пироксера в них обогащен ZrO_2 и Gd_2O_3 , но беднее TiO_2 и La_2O_3 по сравнению с титанатом (Табл. 2).

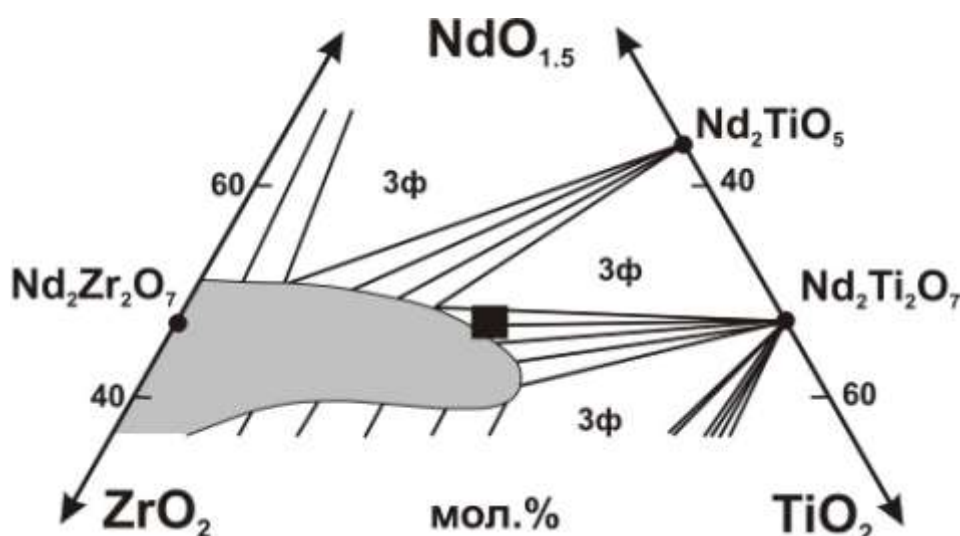


Рис. 1. Фазовое строение центральной части диаграммы: $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, по данным [4]. Квадрат – положение составов спеченной (П-1) и плавленной (П-2) керамик. Серое – поле пироксера, заштриховано – двухфазная ассоциация, 3ф – область сосуществования трех фаз.

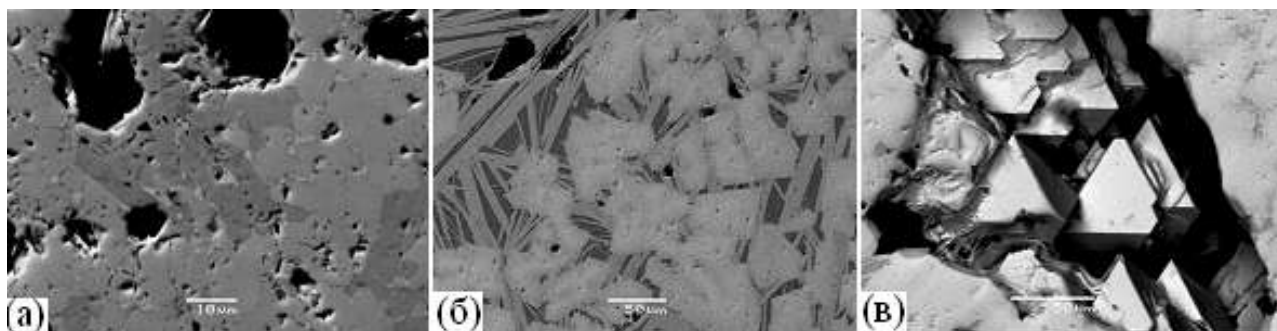


Рис. 2. Изображения образцов П-1 (а) и П-2 (б, в) в растровом электронном микроскопе. Светлое (и октаэдрические кристаллы) – пироксера, темное – титанат РЗЭ, черное – поры.

Таблица 2. Составы фаз, данные СЭМ/ЭДС определений: пир – пирохлор, тит – титанат РЗЭ.

Обр. / фаза	TiO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
П-1 / пир	13.3	29.5	5.2	7.6	12.3	5.6	18.3	5.2	1.4	1.6
П-1 / тит	31.8	1.5	1.3	20.9	11.6	7.0	20.0	3.9	1.2	0.8
П-2 / пир*	9.2	30.3	-	10.3	11.9	-	-	-	-	38.3
П-2 / тит	32.4	< п.о.	-	25.9	17.4	-	-	-	-	24.3

Прочерк – элемент не вводили, п.о. – предел обнаружения (0.5 мас.%), * – среднее значение.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках проекта № 13-05-00085-а.

Литература

1. Юдинцев С.В., Готовчиков В.Т., Омеляненко Б.И. // Геоэкология. 2013. № 4. С. 383–392.
2. Стефановский С.В., Князев И.А., Мясоедов Б.Ф. и др. // ФХОМ. 2013. № 3. С. 70–75.
3. Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Никонов Б.С. // Доклады АН. 2013 (в печати).
4. Shoup S.S., Bamberger C.E., Tyree J.L. // J. Solid State Chem. 1996. V. 127. P. 231–239.

Авторский указатель

- Аверин А.А., 27
Андрющенко Н.Д., 50
Архипов А.Г., 20
Ахмеджанова Г.М., 75
- Бабаин В.А., 110
Багулина М.К., 8
Байдарико Е.А., 8, 12, 120
Бакшевская В.А., 31
Баторшин Г.Ш., 15
Батук О.Н., 59
Белоусова Е.О., 136
Буров В.А., 73
- Василевский Ю.В., 61
Величкин В.И., 18
Верещагин П.М., 8, 12, 20, 116, 120
Винокуров С.Е., 22
Власова И.Э., 24, 27, 59
Волкова А.Г., 24, 27, 45
Выгловская О.Е., 66, 69, 71, 73
- Глинский М.Л., 29, 31, 138
Горбунова О.А., 34, 142
Гордеев А.В., 37, 39, 41, 129
Гуськов А.В., 78
Герман К.Э., 2
Данилов В.В., 31, 45, 54, 57, 105
Джанг Д., 92
Дрожко Е.Г., 29
- Ермолаев В.М., 50
Ершов Б.Г., 37, 39, 41, 66, 85, 101, 107, 129
- Жидков С.А., 127
- Заведий Т.Ю., 54
Захарова Е.В., 24, 27, 41, 45, 50, 54, 59, 99, 101, 107, 116
Зубков А.А., 31, 45, 50, 54, 57, 101, 105, 107, 138
- Иванов В.В., 85
Иванов И.А., 15
Истомин А.Д., 57, 105
- Калмыков С.Н., 24, 27, 59, 101
Капырин И.В., 61
Карасев А.Ю., 12
Кеслер А.Г., 57, 105
- Кириухин А.В., 63
Ковальский А.М., 75, 134
Козлов П.В., 15
Козырев А.С., 69, 71, 73
Коневник Ю.В., 99
Константинова Л.И., 99
Косарева И.М., 41, 66, 69, 71, 73, 107, 116
Котельников А.Р., 75, 134, 136
Кочетов В.Г., 127
Кочкин Б.Т., 18
Кравченко В.А., 41
Кривопустов С.И., 69, 71
Куваев А.А., 29, 63
Кудрявцев Е.Г., 78
Кузнецов Д.Г., 85, 110
Культин Ю.В., 12
Куляко Ю.М., 22
Курочкин В.М., 107, 116
- Лаверов Н.П., 87
Лазарева Н.М., 66, 69, 71, 73, 123
Лехов А.В., 140
Лившиц Т.С., 92
Линге И.И., 61, 90
Логунов М.В., 94
Лукьянова Е.А., 101
- Макарова О.В., 45, 54
Мальцев Д.Б., 97
Мартынов К.В., 75, 99
Меняйло А.А., 50
Меняйло К.А., 50
Мокров Ю.Г., 15
Мясоедов Б.Ф., 22, 94, 131
- Назина Т.Н., 101
Никуленков А.М., 113
Носков М.Д., 57, 105
- Озерский А.Ю., 138
- Пименов М.К., 107
Поздняков С.П., 8, 31
Поляков И.Е., 41
Попов И.Б., 85
Похитонов Ю.А., 110
Пресняков И.А., 27
Прозоров Л.Б., 142, 144
Прошин И.М., 45, 54
- Ровенский С.А., 97

- Родыгина Н.И., 45, 54
Романовский В.Н., 110
Романчук А.Ю., 59
Румынин В.Г., 113
Рыбаков П.С., 12
Рыбальченко А.И., 12, 20, 41, 107, 116, 120
Рябов А.С., 69, 71, 73, 123
- Сабаев Ю.И., 150
Савоненков В.Г., 148
Савушкина М.К., 123, 127
Самарцев В.Н., 31
Сафонов А.В., 101, 129
Селявский В.Ю., 127
Сильченко А.И., 69, 71, 73
Смирнов И.В., 148
Соболев А.В., 27
Стефановский С.В., 87, 131, 154
Стрельникова А.М., 146
Суворова В.А., 75, 134
Сук Н.И., 75, 136
- Тананаев И.Г., 94
Терентьев С.Г., 123
Тинин И.В., 73
Тихомирова В.И., 75, 134
- Токарев И.В., 138
- Улюшкин А.М., 120
Уткин С.С., 61, 90
- Федорова Ю.В., 140
- Хахунова М.М., 142, 144
- Царенко Н.А., 146
- Чеглоков А.А., 57, 105
Чернышев Д.С., 69, 71
Чернышов Д.В., 123
Чертков Л.Г., 31
- Шабалев С.И., 148
Шалунова И.С., 123, 127
Шаповалов Ю.Б., 75
Шарафутдинов Р.Б., 78
Шевченко И.В., 150
Шрамко И.В., 150
- Юдинцев С.В., 87, 154
- Ядрышников М.В., 12
Ямшинин Д.В., 12

