

УДК 504.06; 544.723; 544.58

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2023-63-4-143-152

## ПРИРОДНЫЕ ГЛИНИСТЫЕ ГРУНТЫ КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Маргарита Львовна Кулешова<sup>1</sup>✉, Татьяна Георгиевна Шимко<sup>2</sup>,  
Наталья Николаевна Данченко<sup>3</sup>, Ирина Викторовна Авилина<sup>4</sup>,  
Нонна Юрьевна Степанова<sup>5</sup>, Валерий Иванович Сергеев

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; rita5715@mail.ru ✉

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; tshimko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2821-9229>

<sup>3</sup> Почвенный институт имени В.В. Докучаева, Москва, Россия; nataly\_danch@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4358-4419>

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; avili7@yandex.ru

<sup>5</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; snonnay@mail.ru

**Аннотация.** Выполнены исследования по оценке двух природных глинистых грунтов в качестве перспективных материалов для создания барьеров безопасности при захоронении РАО. Изучены показатели состава, влияющие на поглощающие свойства глин. Поглощающая способность грунтов исследована в динамических условиях на колонках в отношении Cs, Sr, U, Th, Ba (аналог Ra), Nd и Dy (аналоги Am-241, Cm-244) которые могут присутствовать в РАО III и IV класса опасности. Полученные экспериментально миграционные параметры (эффективная пористость, эффективный коэффициент дисперсии, сорбционная емкость грунтов) использованы при прогнозно-математическом моделировании для сравнительной оценки эффективности барьеров безопасности из рассмотренных материалов и возможности их применения.

**Ключевые слова:** сорбция, инженерные барьеры безопасности, радионуклиды, предельно допустимое время эксплуатации барьера

**Для цитирования:** Кулешова М.Л., Шимко Т.Г., Данченко Н.Н., Авилина И.В., Степанова Н.Ю., Сергеев В.И. Природные глинистые грунты как материалы для создания инженерных барьеров безопасности при захоронении радиоактивных отходов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2023. № 4. С. 143–152.

## NATURAL CLAY SOILS AS MATERIALS FOR CREATING ENGINEERING SAFETY BARRIERS DURING RADIOACTIVE WASTE DISPOSAL

Margarita L. Kuleshova<sup>1</sup>✉, Tatyana G. Shimko<sup>2</sup>, Natalya N. Danchenko<sup>3</sup>,  
Irina V. Avilina<sup>4</sup>, Nonna Yu. Stepanova<sup>5</sup>, Valery I. Sergeev

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; rita5715@mail.ru ✉

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; tshimko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2821-9229>

<sup>3</sup> Soil Institute named after V.V. Dokuchaev, Moscow, Russia; nataly\_danch@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4358-4419>

<sup>4</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; avili7@yandex.ru

<sup>5</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; snonnay@mail.ru

**Abstract.** The studies have been carried out to evaluate two natural clay soils as promising materials for creating safety barriers for radioactive waste disposal. Composition indicators affecting the absorbing properties of clays have been studied. The absorption capacity of soils was studied under dynamic conditions on columns in relation to Cs, Sr, U, Th, Ba (analogue of Ra), Nd and Dy (analogues of Am-241, Cm-244) which may be present in radioactive waste of III and IV hazard classes. The experimentally obtained migration parameters (effective porosity and effective dispersion coefficient, as well as the sorption capacity of the soils) are used in predictive mathematical modeling for a comparative assessment of the effectiveness of safety barriers from the considered materials and the possibility of their usage.

**Keywords:** sorption, engineering safety barriers, radionuclides, maximum allowable operating time of a safety barrier

**For citation:** Kuleshova M.L., Shimko T.G., Danchenko N.N., Avilina I.V., Stepanova N.Yu., Sergeev V.I. Natural clay soils as materials for creating engineering safety barriers during radioactive waste disposal. *Moscow University Geol. Bull.* 2023; 4: 143–152. (In Russ.).

**Введение.** Исследование эффективности использования природных глинистых грунтов, как доступных материалов для инженерных барьеров безопасности (ИББ) в местах складирования и захоронения радиоактивных отходов (РАО), является актуальной задачей экологической геологии [Андерсон и др., 2012; Захарова и др., 2012; Линге и др., 2018; Крупская и др. 2018; Мартынов и др. 2020а]. В качестве материалов для ИББ рассматриваются и изучаются как природные глины различного состава (бентонитовые, каолиновые и другие), так и промышленно обработанные глины в виде сухих порошков и их смеси. Объекты захоронения могут иметь различную конструкцию и быть предназначены для размещения отходов разного радионуклидного состава. Экономическая целесообразность часто диктует приоритетное использование местных природных глин на конкретных объектах. Для подтверждения возможности применения различных глинистых материалов при создании барьеров безопасности на объектах захоронения РАО должны быть исследованы многие характеристики, влияющие на технологические свойства, однако нормативных требований к их перечню и значениям пока нет [Линге и др., 2018, Мартынов и др. 2020б]. При этом основными свойствами глинистых грунтов, которые востребованы при их использовании в качестве барьерных материалов, являются низкая проницаемость и способность к поглощению радионуклидов.

Обоснование эффективности работы инженерных барьеров для защиты окружающей среды от распространения радионуклидов проводится на основании прогнозного математического моделирования. Для создания прогнозных моделей необходимо иметь параметры массопереноса элементов в конкретном материале барьера в конкретных условиях. Глинистые грунты весьма многообразны, а радионуклидный состав каждого объекта захоронения, в свою очередь, также имеет свои особенности, поэтому параметры, характеризующие их взаимодействие, предпочтительно получать экспериментальным путем. Обычно эти параметры включают коэффициенты распределения  $K_d$  и коэффициенты диффузии  $D$ . Чаще всего поглощающие свойства изучаются в статических условиях [Семенкова и др. 2021, Кулешова и др., 2014].

Несмотря на относительную простоту этого метода определения  $K_d$ , точность получаемых значений не всегда удовлетворительна — за кажущимися элементарными операциями скрываются многочисленные нюансы, приводящие к варьированию данных [Contaminant Geochemistry and  $K_d$  Values, 1999; Roy et al., 1991; Serne and Relyea, 1981]. Одно из наиболее полных исследований по оценке точности и выявлению важных процедурных деталей было проведено девятью лабораториями США [Serne and Relyea, 1981]. Лаборатории-участники определяли  $K_d$  трех элементов: цезия, плутония и стронция

в одинаковых условиях. Полученные значения  $K_d$  различались у цезия и плутония до трех порядков, а у стронция находились в пределах одного порядка. Авторы пришли к выводу, что причина изменчивости значений  $K_d$  для плутония и цезия связана с рядом факторов, которые обычно не контролируются, а именно: методом добавления реактивов, соотношением раствора и твердого вещества, начальной концентрацией раствора, методом отделения растворов, температурой. Анализ этих факторов лег в основу методических рекомендаций ЕРА по проведению экспериментов в статике [Contaminant..., 1999]. Однако они носят только рекомендательный характер, так как в каждом конкретном эксперименте необходимо учитывать особенности химических элементов и сорбентов (грунтов), на которых проводится исследование.

Для создания адекватной математической модели сложного объекта захоронения бывает недостаточно параметров сорбции, полученных в статических условиях. Более достоверные данные о сорбционной способности глинистого материала в отношении конкретного исследуемого химического элемента дают эксперименты, проводимые в динамических условиях. При этом также могут быть получены коэффициенты распределения ( $K_d$ ), оценена полная емкость поглощения грунта ( $N$ ) по исследуемому радионуклиду, а также специфические параметры массообмена: эффективная пористость ( $n_{эф}$ ) и эффективный коэффициент дисперсии ( $D_{эф}$ ). Эти параметры необходимы для моделирования миграции радионуклидов в случае наличия фильтрационного потока через инженерный барьер. Когда в качестве элемента системы защитных барьеров используется, или проектируется использование природной глины (зачастую сюда относят и суглинки), например, на внешнем контуре объекта захоронения РАО, возможность формирования фильтрационного потока должна рассматриваться наряду с возможностью формирования только диффузионного переноса.

Следует отметить, что эксперименты по изучению сорбции радионуклидов в динамике, во время которых происходит полное насыщение глинистого образца исследуемым элементом, затруднительно производить на радиоактивных изотопах, так как приобретаемая грунтом радиоактивность делает невозможным проведение работ в условиях обычной химической, и даже специализированной, лаборатории. В этом случае для изучения поглощающих свойств грунтов можно использовать неактивные изотопы и имитаторы радионуклидов.

В ЛОГС разработан подход и способ количественной оценки естественных и искусственных грунтовых экранов как геохимических барьеров на пути миграции опасных элементов, содержащихся в различных отходах [Сергеев и др., 1993, 2004, 2005]. Он основан на определении поглощающей способности грунтов ( $N_d$ ) конкретного объекта

по отношению к потенциальным загрязнителям и расчете их миграционных параметров по данным динамических экспериментов на колонках с последующим прогнозированием их распространения в геохимическом барьере во времени с помощью математического моделирования.

Цель настоящей работы — провести сравнительную оценку природных глинистых грунтов различного состава в качестве барьерного материала по отношению к компонентам РАО III и IV классов опасности на основе изучения их сорбционных свойств в динамических условиях.

Были исследованы два образца глинистых грунтов: глина ожелезненная (eMz) и суглинок каолиновый (eMz). В зависимости от иммобилизующей способности, фильтрационных и ряда других характеристик грунтов они могут быть использованы для создания внешней изоляции приповерхностного хранилища РАО. Исследования проводились в отношении стабильных изотопов Cs и Sr; низкоактивных изотопов U-238 и Th-232, стабильных элементов-имитаторов радионуклидов Ba (аналог Ra-226), Nd и Dy (аналоги Am-241, Cm-244). Обоснование валидности такого набора элементов, как аналогов радионуклидов для модельных экспериментов, дано в работе [Сергеев и др., 2009a]. Особенностью данного исследования было изучение миграционного и сорбционного поведения указанных элементов при их совместном присутствии в водном растворе, то есть с учетом возможной конкуренции за центры связывания.

**Материалы и методы исследования.** Для предварительной характеристики выбранных материалов (глина ожелезненная и суглинок каолиновый) по свойствам, которые потенциально могут влиять на процессы иммобилизации, были определены их гранулометрический и минеральный состав, а также емкость катионного обмена и проницаемость ( $K_{\phi}$ ).

Определение гранулометрического состава глинистых материалов проводилось пипеточным методом по ГОСТ 12536-2014. Минеральный состав исследовался методом рентгенофазового анализа на дифрактометре RIGAKU MULTIFLEX 600. Емкость катионного обмена оценивалась по ГОСТ 17.4.4.01-84 (метод Бобко-Аскинази в модификации Алешина). Оценка проницаемости глинистых материалов производилась с использованием прибора АСИС (НПП «Геотек») на образцах максимальной плотности, полученной по ГОСТ 22733-2016.

Поглощающая способность грунтов для ИББ определялась в динамических условиях. Для этой цели были приготовлены фильтрационные колонки высотой 2 см, с площадью сечения  $S = 2,8 \text{ см}^2$ . Навески грунта из образцов ожелезненной глины и каолинового суглинка в колонках составляли 10 и 9 г, соответственно. Для экспериментов использовался раствор солей Sr, Cs, Ba, Nd, Dy, Th и уранила ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) квалификации х.ч. с исходной концентрацией по каждому элементу  $\sim 10 \text{ мг/л}$

в дистиллированной воде. Его собственный рН равный 4, позволял удерживать указанные элементы в растворе в течение всего времени проведения эксперимента, то есть в колонку с грунтом поступал раствор с их постоянной концентрацией. Выбор величины исходной концентрации основывался на расчетах по прогнозируемой максимальной концентрации на выходе из модуля захоронения радиоактивных отходов некоторых элементов через 100 лет (например, U — 2,65 мг/л), а также возможности получения «выходных кривых» в реальные сроки, отведенные для опытных работ. Равные концентрации исследуемых элементов-сорбатов в исходном растворе позволили дать сравнительную оценку их иммобилизации. Фильтрация осуществлялась с помощью перистальтического насоса ВТ100-2J. Раствор подавался в колонки с грунтом снизу с постоянной скоростью 0,6 м/сут. Постоянная скорость фильтрации раствора через образец является обязательным условием при проведении экспериментов в динамике для обеспечения корректности дальнейших расчетов и моделирования [Сергеев и др., 2004]. На выходе из колонок производился отбор последовательных проб фильтрата, в которых определялись рН и концентрации всех изучаемых элементов. Эксперименты продолжались до выхода концентрации всех элементов в фильтрате на исходную величину.

Содержание элементов в исходном растворе и пробах фильтрата определялось методом ИСП-МС с помощью масс-спектрометра Element-2 (Thermo) с использованием индия в качестве внутреннего стандарта. Погрешность измерений при используемых в исследованиях концентрациях составила 2–5% в зависимости от элемента.

По полученным результатам строились кривые зависимости относительной концентрации элемента от объема профильтровавшегося раствора (или времени), так называемые «выходные кривые», которые являются основой для последующих расчетов и прогнозного моделирования. По данным «выходных кривых» определялась поглощающая способность ( $N$ ) сорбента, рассматриваемого в качестве геохимического барьера, в отношении каждого элемента, а также рассчитывались его миграционные параметры.

**Математическая модель.** Для описания характера массопереноса загрязнителей при фильтрации раствора в слое сорбента использовалась микродисперсионная математическая модель [Шестаков, 1995], учитывающая процесс сорбции потенциальных загрязнителей с линейной кинетикой сорбции. Правомерность использования данной модели была показана многолетними исследованиями поглощающих свойств глинистых грунтов в ЛОГС геологического факультета МГУ [Сергеев и др., 2004, 2009a, 2009b; Petrova et al., 1996]. Модель представлена следующим дифференциальным уравнением с граничными условиями:

$$n_{\text{эф}} \frac{dc(x,t)}{dt} = D_{\text{эф}} \frac{d^2c(x,t)}{dx^2} - v \frac{dc(x,t)}{dx},$$

где  $t$  — время;  $t > 0$ ;  $n_{\text{эф}}$  — эффективная пористость,  $D_{\text{эф}}$  — коэффициент микродисперсии,  $v$  — скорость фильтрации,  $x$  — расстояние вдоль пути фильтрации ( $0 < x < \infty$ ).

Начальное условие:  $c(x, 0) = c^0$  — фоновая концентрация.

Граничные условия:  $c(0, t) = c_0$  — исходная концентрация в точке  $x = 0$ ;  $c(\infty, t) = c^0$  — исходная концентрация в точке  $x = \infty$ .

Модельное решение уравнения имеет вид

$$\bar{C} = 0,5 \operatorname{erfc} \xi, \quad \xi = \frac{n_{\text{эф}} \cdot l - v \cdot t}{2\sqrt{D_{\text{эф}} \cdot n_{\text{эф}} \cdot t}},$$

где  $\bar{C}$  — относительная концентрация,  $n_{\text{эф}}$  — эффективная пористость,  $D_{\text{эф}}$  — коэффициент микродисперсии,  $l$  — расстояние (длина образца),  $v$  — скорость,  $t$  — время.

Метод математического моделирования заключается в подборе теоретической кривой, наилучшим образом совпадающей с экспериментальной выходной кривой, и определении характерных коэффициентов: эффективной пористости ( $n_{\text{эф}}$ ) и эффективного коэффициента дисперсии ( $D_{\text{эф}}$ ), входящих в уравнение, описывающее теоретическую кривую и являющихся искомыми параметрами массопереноса. Определение миграционных параметров  $n_{\text{эф}}$  и  $D_{\text{эф}}$  производится путем подбора таких их значений, при которых достигается минимум функции качества, равный сумме квадратов разностей модельных и экспериментальных значений относительных концентраций по всем моментам времени опыта. Программа написана Авилиной И.В. на языке Visual Basic и оформлена в виде таблицы данных в Excel-7, задаваемых пользователем, и макроса, в котором осуществляются расчеты. В качестве метода минимизации использован метод спирального координатного спуска.

Полученные в результате расчетов параметры массопереноса использованы для прогноза миграции исследуемых элементов в геохимическом барьере во времени.

**Результаты и их обсуждение.** Основные характеристики грунтов, опосредованно определяющие

иммобилизационные свойства геохимических барьеров, а именно: содержание фракции физической глины (<0,01 мм), и сорбирующих минералов, ЕКО, проницаемость и рН водных вытяжек, приведены в табл. 1.

Результаты рентгенофазового анализа валовых проб и глинистой фракции исследуемых грунтов показали, что помимо минералов, приведенных в табл. 1, в их составе присутствует кварц (43–60%); плагиоклаз, полевые шпаты, хлорит и роговая обманка в незначительных количествах (1–5%); карбонаты и фосфаты отсутствуют. Исходя из приведенных данных, можно ожидать, что ожелезненная глина окажется хорошим сорбентом за счет присутствия железистых минералов (гетит — 13%), смектитовой составляющей, а также достаточно высокого содержания физической глины (58%). Показатель изменения рН водных вытяжек из грунтов демонстрирует значительное ощелачивающее действие глины, которое может привести к осаждению в виде гидроксидов таких элементов, как Th, Nd, Dy (помимо сорбционных процессов). Проницаемость глины ниже на порядок по сравнению с суглинком. Таким образом, каолиновый суглинок, исходя из приведенных выше показателей, будет менее эффективен для иммобилизации радионуклидов.

**Эксперименты по изучению сорбции.** По результатам экспериментов на колонках были построены «выходные кривые» для Sr, Cs, Ba, Nd, Dy, U и Th, которые представлены на рис. 1 и 2. На этих же графиках показано изменение рН в ходе экспериментов.

**Поглощение элементов на ожелезненной глине** (рис. 1). Стронций первым вышел на исходную концентрацию, демонстрируя наименьшую из всех элементов способность к иммобилизации. Затем последовательно достигли исходной концентрации Ba и Cs. Низкая селективность смектитов по отношению к Sr, а также конкуренция с другими катионами (главным образом с Ca) объясняет его более низкую сорбцию по сравнению с Cs и Ba, что согласуется с ранее опубликованными данными [Семенкова и др., 2020]. Значительное поглощение урана из раствора может объясняться тем, что разнообразные растворимые гидrolитические формы, которые образует уранил в широком диапазоне рН, хорошо сорбируются на глине за счет смектита в кислой области и за счет гетита в щелочной, где они отрицательно заряжены [Путилина и др., 2014]. Кон-

Таблица 1

Основные характеристики образцов, определяющие их сорбционные свойства

Материал барьера	Содержание фракции <0,01 мм, %	Содержание сорбирующих минералов, %				ЕКО, мг-экв /100 г грунта	$K_f$ , м/сут	рН водной вытяжки
		смектит+ смешано-слоиные	каолинит	гидро-слюда	гетит			
Глина ожелезненная	58	2+9	4	4	13	24	$4 \cdot 10^{-6}$	9,0
Суглинок каолиновый	26	-	53	0,8	-	8	$3 \cdot 10^{-5}$	4,4

центрация Th на выходе из колонки с ожелезненной глиной за время эксперимента в 40 суток достигла лишь 0,1 от концентрации в исходном растворе. За это время через образец объемом 5,6 см<sup>3</sup> профильтровалось 6,7 л раствора, то есть более 1000 объемов колонки. Способность к сорбции и миграции тория, как и ряда других элементов ряда актиноидов, в значительной степени определяется рН среды.

Для оценки вклада процесса осаждения мало-растворимых гидроокислов Nd, Dy, Th в иммобилизацию элементов в ходе динамического эксперимента на глине, где концентрация по элементам составляла ≈ 10 мг/л, а изменение рН происходило в диапазоне от 8,5 до 4,6, были проведены расчеты с использо-

ванием табличных значений произведения растворимости (ПР) гидроксидов этих элементов и ионного произведения воды  $K_w$  по формуле:

$$\bar{c}(x,t) = \frac{c(x,t) - c_0}{c^0 - c_0} = \exp(-\lambda t) \frac{1}{2} (\operatorname{erfc} \xi + \exp(Pe) \operatorname{erfc} \sqrt{\xi^2 + Pe}),$$

где  $\alpha$  — доля элемента в осадке; ПР — ПР гидроксидов Nd, Dy, Th;  $C_m$  — концентрация ионов металла в растворе;  $[H^+] = 10^{-pH}$  — концентрация протонов;  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$  — ионное произведение воды;  $z$  — валентность металла.

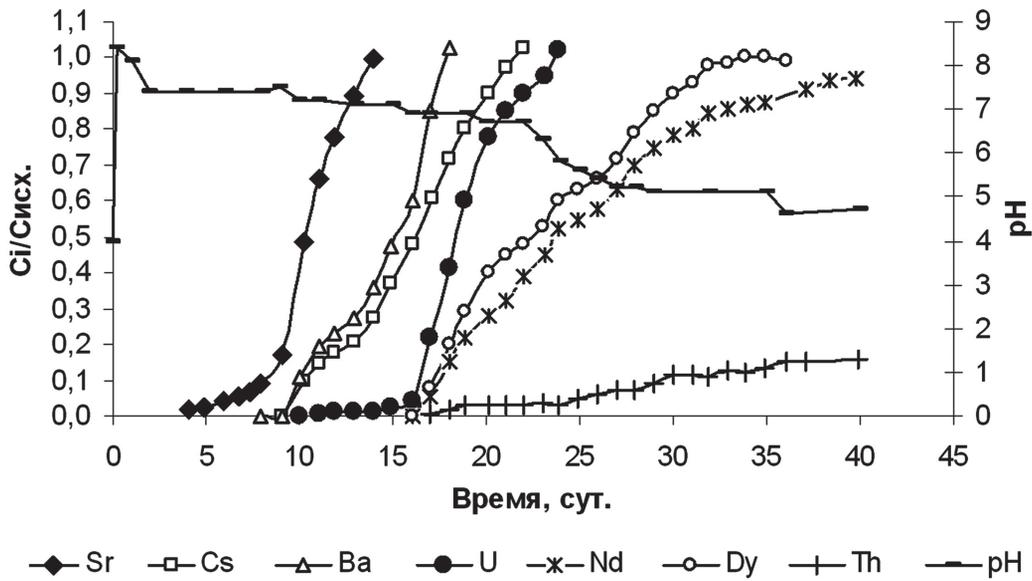


Рис. 1. «Выходные кривые» для компонентов модельного раствора при фильтрации через образец ожелезненной глины и изменение рН фильтрата в ходе опыта

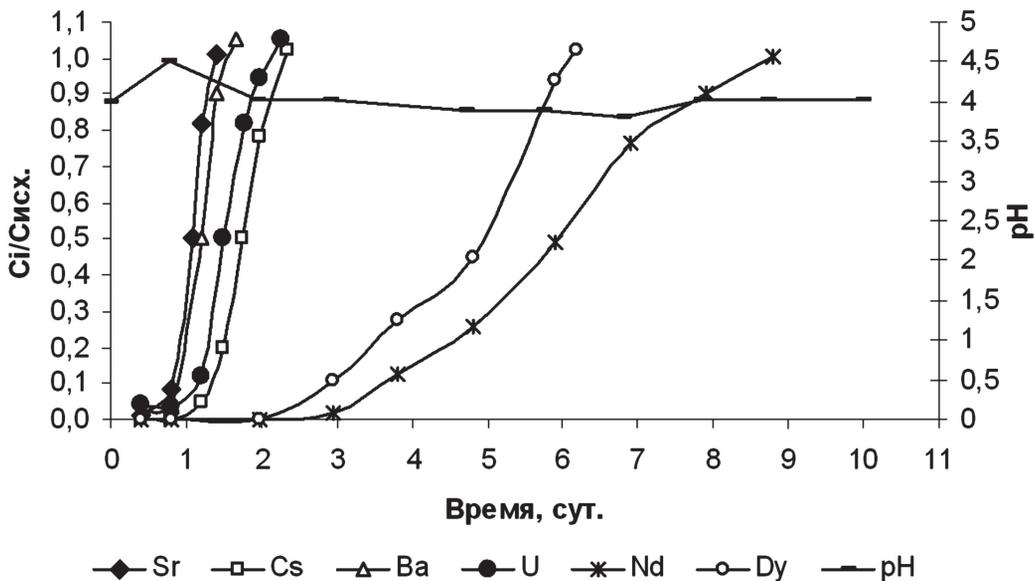


Рис. 2. «Выходные кривые» для компонентов модельного раствора при фильтрации через образец каолинового суглинка и изменение рН фильтрата в ходе опыта

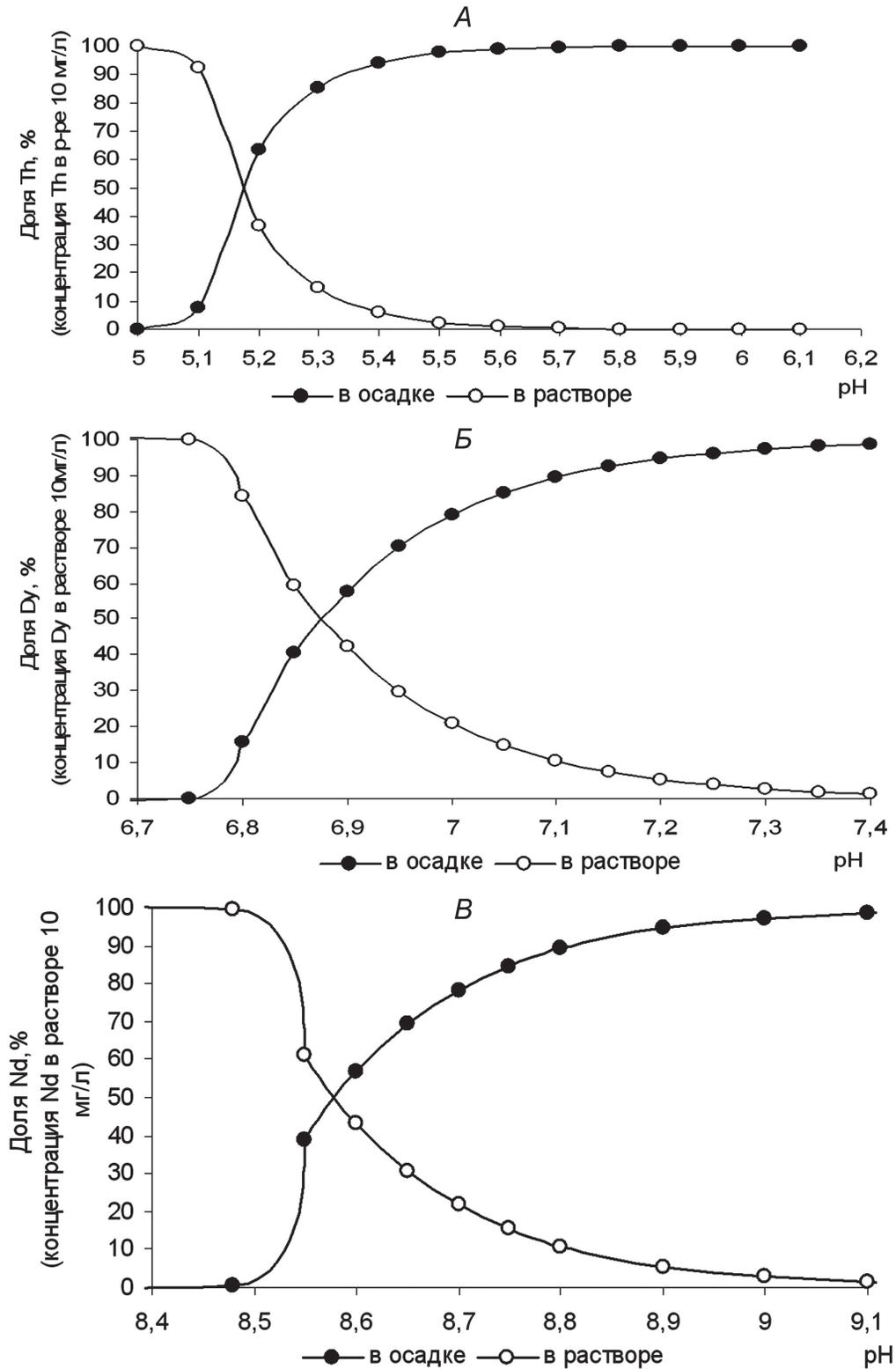


Рис. 3. Относительные доли ионов радионуклидов в осадке (в форме гидроксида) и растворе (в ионной форме) в зависимости от величины pH при концентрации 10 мг/л в исходном растворе: А — Th, Б — Dy, В — Nd

Были оценены доли ионов Nd, Dy, Th, перешедших в малорастворимые гидроксиды ( $\alpha$ ) и оставшихся в растворе ( $100 - \alpha$ ). Графики, характеризующие этот процесс, приведены на рис. 3.

Сопоставляя приведенные данные расчетов с выходными кривыми при фильтрации через об-

разец ожелезненной глины (рис. 1) можно сказать, что при концентрации 10 мг/л осаждение гидроксидов вносит значительный вклад в иммобилизацию для Nd приблизительно до pH 8,6; Dy — до pH 6,9; а Th — вплоть до pH 5,2. Таким образом, Nd осаждается только на самом начальном этапе фильтрации,

Таблица 2

Сорбционная емкость (N) материалов ИББ

Элемент	Сорбционная емкость N			
	глина ожелезненная		суглинок каолиновый	
	мг/г	мг/см <sup>3</sup>	мг/г	мг/см <sup>3</sup>
Sr	1,4	2,5	0,19	0,29
Cs	2,3	4,1	0,3	0,48
Ba	2,1	3,6	0,21	0,34
Nd	3,4	6,0	1,09	1,7
Dy	3,1	5,5	0,94	1,48
U	2,7	4,8	0,26	0,42
Th	>>3,7	>>6,4	>>1,6	>>2,5

тогда как около половины Dy и практически весь Th иммобилизуются за счет осаждения.

Поглощение элементов на каолиновом суглинке (рис. 2). Эксперимент на каолиновом суглинке завершился гораздо быстрее, чем на ожелезненной глине — 10 дней вместо 45-ти, что связано как с большей проницаемостью, так и с меньшей поглощающей способностью данного грунта. Для Sr, Ba, Cs, U концентрация в фильтрате достигла исходной величины менее чем за двое суток. Поглощение Dy и Nd продолжалось 6 и 9 суток, соответственно. В течение всего эксперимента происходило полное осаждение Th. Суммарное количество Th, иммобилизованного на образце (табл. 2), рассчитывалось исходя из объема профильтровавшегося раствора (1,5 л с концентрацией по Th 9,33 мг/л). Каолиновый суглинок, по сравнению с ожелезненной глиной, показал существенно более низкую сорбционную способность в отношении исследуемых элементов, как и ожидалось по результатам изучения его характеристик на предварительном этапе исследований. Иммобилизация радионуклидов на каолиновом суглинке, не оказывающем ошелачивающего действия, протекает в области слабокислых pH, что предполагает преимущественно сорбционный механизм для всех изученных элементов.

«Выходные кривые» позволили рассчитать сорбционную емкость материала в отношении исследуемых элементов, то есть оценить количество элемента, требующегося для насыщения им образца при данной концентрации раствора и pH. В табл. 2 приведены полученные величины сорбционной емкости ожелезненной глины и каолинового суглинка по всем компонентам модельного раствора.

Миграционные параметры. В соответствии с вышеприведенной методикой, по выходным кривым Sr, Cs, Ba, U, Nd, Dy был произведен расчет параметров массопереноса: эффективной пористости ( $n_{эф}$ ) и эф-

Таблица 3

Миграционные параметры элементов на ожелезненной глине и каолиновом суглинке, полученные в результате расчетов по выходным кривым

Элемент	Глина ожелезненная		Суглинок каолиновый	
	$n_{эф}$	$D_{эф}, м^2/сут$	$n_{эф}$	$D_{эф}, м^2/сут$
	Sr	309,4	1,75E-04	31,7
Cs	470,4	3,35E-04	52,0	1,59E-04
Ba	441,9	1,49E-04	34,7	1,63E-04
U	554,5	7,25E-05	171,8	4,28E-04
Nd	724,0	5,11E-04	44,6	1,93E-04
Dy	670,7	3,64E-04	126,8	2,51E-04
Th	2939,6	5,41E-03	-	-

фективного коэффициента дисперсии ( $D_{эф}, м^2/сут$ ) для исследованных барьерных материалов. Полученные миграционные параметры приведены в табл. 3.

Расчет предельно допустимого времени работы глиняного барьера. Использование полученных эффективных коэффициентов (табл. 3) в решении обратной задачи массопереноса — прогнозе миграции элементов в толще глиняного барьера — позволило дать сравнительную оценку эффективности работы ИББ из глины и суглинка мощностью в 0,5 м. Для этого было рассчитано предельное время  $T_{пр}$ , в течение которого элемент будет полностью поглощаться барьером. Это время определяется моментом появления на его нижней границе элемента с концентрацией, равной ПДК (или УВ — уровень вмешательства для радионуклидов). Расчет производился методом подбора такого значения  $T_{пр}$  при котором концентрация радионуклида на внешнем контуре барьера равна ПДК.

Расчеты  $T_{пр}$  для двух материалов ИББ по каждому из исследованных в динамических условиях элементов приведены в табл. 4. При этом концентрация элемента в условном исходном растворе принята 10 мг/л, мощность глиняного экрана 0,5 м, скорость фильтрации  $4,8 \cdot 10^{-4}$  м/сут. ПДК рассчитаны из УВ для радионуклидов. В табл. 4 приведены также значения  $T_{пр}$  для модельных радионуклидов с учетом их распада.

Для распадающихся мигрантов (радионуклидов) с константой распада  $\lambda$  использовано следующее решение [Лехов, 2014]:

$$\bar{c}(x, t) = \frac{c(x, t) - c_0}{c^0 - c_0} = \exp(-\lambda t) \frac{1}{2} \left( \operatorname{erfc} \xi + \exp(Pe) \operatorname{erfc} \sqrt{\xi^2 + Pe} \right).$$

Время выхода элементов за пределы ИББ из ожелезненной глины и каолинового суглинка без учета и с учетом распада

Элемент	ПДК (из УВ), мг/л	Время выхода элемента на $C_{ПДК}$ $T_{пр}$ , годы		Период полураспада $T_{1/2}$ , годы	Время выхода элемента на $C_{ПДК}$ с учетом радиоактивного распада $T_{пр}$ , годы	
		ожелезнен- ная глина	каолиновый суглинок		ожелезненная глина	каолиновый суглинок
Sr	4,00E-01	833	86	30,2	*	89,2
Ba	7,40E-01	1206	95	1,60E+03	1218	94,4
Cs	1,00E+00	1265	143	29,1	*	149
U	6,00E-01	1530	121	7,04E+08	1530	121
Dy(Am)	2,70E-08	1438	278	4,32E+02	1467	286
Nd (Am,Cm)	2,70E-08	1473	343	Am 4,32E+02	1509	344
				Cm 1,81E+01	*	*
Th230	8,70E-08	3410	–	7,70E+04	3012	–
Th232	0,015	3769	–	1,40E+10	4831	–

Примечание. \* — распад произойдет раньше, чем элемент преодолет барьер.

Как показали расчеты (без учета распада), самый «быстрый» элемент, первым преодолевающий барьер безопасности из обоих исследованных глинистых материалов, — стронций. Для него получены и самые низкие значения емкости поглощения  $N$ , приведенные в табл. 2: у ожелезненной глины — 2,5 мг/см<sup>3</sup>, у каолинового суглинка — 0,29 мг/см<sup>3</sup>. Самые высокие значения  $N$  у Nd, Dy и Th, в значительной степени за счет ощелачивающего действия грунтов.

Как видно из таблицы, благодаря короткому периоду полураспада, стронций и цезий не выйдут за пределы барьера мощностью 0,5 м из исследованной ожелезненной глины, в то время как барьер из каолинового суглинка будет преодолен стронцием и цезием за 89 и 148 лет, соответственно.

Элементы с длительным периодом полураспада и высокой сорбируемостью (Ba, U, Am, Cm) преодолеют барьер из ожелезненной глины через 1,2–1,5 тыс. лет. Время прохождения этих нуклидов через каолиновый барьер на порядок меньше.

Самое большое время возможного использования барьера ( $T_{пр}$ ) у тория — более 3 тыс. лет, причем на это время не влияет распад Th из-за исключительного большого периода его полураспада.

При содержании в отходах комплекса элементов при оценке допустимого времени эксплуатации ИББ необходимо ориентироваться на время  $T_{пр}$ , оцениваемое по элементу, наиболее быстро проходящему барьер [Сергеев и др., 1993, 2004]. Для исследованного набора элементов и грунтов — это стронций.

Таким образом, выполненные экспериментальные и модельные исследования позволяют сравнить эффективность изученных грунтов в качестве материалов для инженерных барьеров безопасности

в проектах захоронения РАО, содержащих Cs, Sr, U, Th, Ra, Am Cm.

**Заключение.** Проведенные исследования показали, что из двух изученных глинистых грунтов только ожелезненная глина может использоваться в качестве материала ИББ приповерхностных хранилищ РАО III и IV класса опасности. Для барьера мощностью 0,5 м из этой глины минимальное время его использования ( $T_{пр}$  без учета распада) составляет для Sr 833 года. При этом относительно невысокая сорбционная способность глины по Sr компенсируется коротким периодом полураспада этого нуклида, за счет чего при низкой проницаемости барьера (в данном случае максимальном уплотнении при укладке слоя) выход радиоактивного стронция за его пределы не произойдет.

Каолиновый суглинок не может рассматриваться в качестве материала для создания барьера безопасности при размещении отходов, содержащих исследованные радионуклиды. Период безопасной эксплуатации барьера мощностью 0,5 м, в случае присутствия в составе отходов плохо поглощаемого стронция, даже с учетом его распада, составляет лишь 89 лет.

Оценка эффективности глинистых материалов для применения их в ИББ (высокая эффективность для ожелезненной глины и низкая для каолиновой) соответствует характеристикам грунтов, определенным на начальном этапе исследований (гранулометрический и минеральный состав, ЕКО и др.). Это подтверждает тезис о том, что при оценке местных глинистых материалов при проектировании размещения отходов РАО необходимо предварительное изучение характеристик, определяющих их

сорбционные свойства. Это позволяет отбраковать малоэффективные материалы на начальном этапе.

Примененный подход к изучению поглощающих свойств глинистых грунтов в качестве материалов инженерных барьеров безопасности при захоронении РАО дает более надежные результаты, чем опыты в статическом режиме (batch experiments). Эксперименты в динамических условиях (column experiments) позволяют получить параметры массопереноса радионуклида в грунте и использовать их для решения прогнозных задач миграции радионуклида во времени.

В результате выполненного исследования сорбции 7 радионуклидов на двух разновидностях

природных глин для каждого элемента получены миграционные параметры — эффективная пористость  $n_{эф}$  и эффективный коэффициент дисперсии  $D_{эф}$ , а также емкости поглощения грунтов, которые могут использоваться для прогнозного моделирования миграции радионуклидов в различных математических моделях.

Полученная информация о взаимодействии глинистых грунтов с радионуклидами может включаться в базы данных о материалах ИББ и использоваться при проектировании объектов захоронения РАО.

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках Государственного задания по госбюджетной теме № 5-7, № ЦИТИС АААА-А16-116033010108-8.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андерсон Е.Б., Савоненков В.Г., Шабалев С.И. Глины как геологическая среда для изоляции радиоактивных отходов. СПб.: РОСАТОМ, 2012. 215 с.
- Захарова Е.В., Козырев А.С., Зубков А.А., Аверьянов Б.Ю. Создание внешних барьеров безопасности как способ предотвращения миграции радионуклидов из хранилищ РАО // Тематический сборник «Росатома» «Ядерная и радиационная безопасность России». М.: Энергопроманалитика, 2012. Вып. 13. С. 133–139.
- Крупская В.В., Бирюков Д.В., Белоусов П.Е. и др. Применение природных глинистых материалов для повышения уровня ядерной и радиационной безопасности объектов ядерного наследия // Радиоактивные отходы. 2018. № 2 (3). С. 30–43.
- Кулешова М.Л., Данченко Н.Н., Сергеев В.И., Шимко Т.Г. Свойства бентонитов как материалов для создания сорбционных барьеров. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2014. № 5. С. 87–95.
- Лехов А.В. Физико-химическая гидрогеодинамика. М.: КДУ, 2014. 500 с.
- Линге И.И., Иванов А.Ю., Казаков К.С. О системных мерах по расширению применения глиняных материалов на объектах атомной отрасли // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 33–41.
- Лукнер Л., Шестаков В.М. Моделирование миграции подземных вод. М.: Недра, 1986. 208 с.
- Мартынов К.В., Захарова Е.В., Дорофеев А.Н. и др. Использование глинистых материалов для создания защитных барьеров радиационно опасных объектов // Радиоактивные отходы. 2020а. № 3 (12). С. 39–53.
- Мартынов К.В., Захарова Е.В., Дорофеев А.Н. и др. Функциональные свойства глинистых материалов для защитных барьеров радиационно опасных объектов // Радиоактивные отходы. 2020б. № 4 (13). С. 42–57.
- Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Уран. Аналитический обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2014. 127 с.
- Семенкова А.С., Ильина О.А., Крупская В.В. и др. Сорбция радионуклидов на глинистых минералах-компонентах инженерных барьеров безопасности // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2021. Т. 62, № 5. С. 425–434.
- Сергеев В.И., Данченко Н.Н., Кулешова М.Л. и др. Оценка эффективности песчано-гелевого материала как сорбционного экрана на пути миграции радионуклидов // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика ядерных реакторов». 2009а. № 1. С. 42–48.
- Сергеев В.И., Кулешова М.Л., Петрова Е.В., Свисточ Н.А. Апробирование методики оценки защищенности подземных вод на примере золохранилища Артемовской котельной // Геоэкология. 2009б. № 4. С. 321–329.
- Сергеев В.И., Сквалецкий М.Е., Кулешова М.Л. Оценка грунтовой толщии как геохимического барьера на пути миграции токсичных загрязнителей. География. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. С. 285–296. (Программа «Университеты России»)
- Сергеев В.И., Шимко Т.Г., Кулешова М.Л. и др. Методика оценки степени защищенности подземных вод от загрязнения в районах складирования отходов атомной промышленности // Вопросы атомной науки и техники: Научно-технический сб. Сер. «Физика ядерных реакторов». Рос. Научн. центр «Курчатовский институт» ФГУП «РФЯЦ-ВНИИПИ». М., 2004. С. 31–36.
- Сергеев В.И., Шимко Т.Г., Кулешова М.Л. и др. Методика количественной оценки степени защищенности подземных вод от загрязнения в районах захоронения токсичных и радиоактивных отходов. Авторское свидетельство № 8570 от 17 мая 2005 г.
- Шестаков В.М. Гидродинамика. М.: Изд-во МГУ, 1995. 369 с.
- Petrova E.V., Sergeev V.I., Shimko T.G. Mathematical modeling of a migration process and forecasting solutions for one-, two-, threelayer subsoil of the aeration zone // Applied Geochemistry. 1996. Vol. 11. Iss. 1–2. P. 305–309.
- Roy W.R., Drapac I.G., Chou S.F.J., Griffin R.A. Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. EPA/530-SW-87-006-F, Office of solid waste and emergency response, U.S. Environmental Protection Agency, 1991. Washington, D.C.
- Serne R.J., Relyea J.F. The Status of Radionuclide Sorption-Desorption Studies Performed by the WRIT Program. In The Technology of high-level Nuclear Waste Disposal, 1981. Vol. 1. P. 203–254, DOE/TIC-621, Technical Information Center, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.

21. Contaminant Geochemistry and  $K_d$  Values. General // Understanding Variation in Partition Coefficient,  $K_d$ . Values. Volume I. The  $K_d$  Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes: EPA 402-R-99-004A / US EPA, US DOE. — Washington, DC, 1999. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-05/documents/402-r-99-004a.pdf> (accessed: 30.11.2022)

22. Contaminant Geochemistry and  $K_d$  Values. General // Understanding Variation in Partition Coefficient,  $K_d$ .

Values. Volume II: Review of Geochemistry and Available  $K_d$  Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium ( $^3\text{H}$ ), and Uranium. EPA 402-R-99-004B / US EPA, US DOE. Washington, DC, 1999. P. 5.1–5.4. URL: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-05/documents/402-r-99-004b.pdf> (accessed: 30.11.2022).

Статья поступила в редакцию 27.01.2023,  
одобрена после рецензирования 05.06.2023,  
принята к публикации 16.08.2023