

ДИФфуЗИЯ ТРИТИЯ, ТЕХНЕЦИЯ, ЦЕЗИЯ И УРАНА ИЗ ВЫЩЕЛАТОВ ФОСФАТНОГО СТЕКЛА В ПОРОВОМ РАСТВОРЕ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. К. В. Мартынов*, Ю. В. Коневник, Е. В. Захарова

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: mark0s@mail.ru

Поступила в редакцию 13.04.2023, после доработки 16.06.2023, принята к публикации 20.06.2023

Методом сквозной диффузии при комнатной температуре изучена миграция радионуклидов (^3H , ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{233}U) в уплотненных образцах глинистых материалов при поровой диффузии из модельного выщелата фосфатной матрицы РАО с суммарным содержанием солей около 400 мг/л. По результатам экспериментов определены эффективные коэффициенты диффузии и коэффициенты сорбционного распределения радионуклидов для изученных барьерных глинистых материалов. Выявлены закономерности диффузионного переноса трития, цезия и урана в зависимости от структуры, минерального состава глинистых материалов и содержания радионуклидов в поровом растворе. Предложены численные решения для расчета эффективных коэффициентов поровой диффузии этих радионуклидов. Для анализа факторов, влияющих на диффузию технеция, пока недостаточно данных.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, подземное захоронение, фосфатное стекло, подземные воды, радионуклиды, выщелачивание, миграция, глиняный барьер, смектит, поровый раствор, диффузия, сорбционная задержка, осаждение.

DOI: 10.31857/S0033831123040081, **EDN:** IMITTI

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с нормативными требованиями РФ и рекомендациями МАГАТЭ все объекты захоронения и консервации радиоактивных отходов (РАО) должны быть оборудованы барьерами безопасности из природных глинистых материалов. Эффективность глинистых материалов для долгосрочного предотвращения выноса радиоактивного загрязнения за пределы объектов захоронения и консервации РАО доказана многочисленными исследованиями [1–6]. Глиняные барьеры защищают объекты от фильтрации подземных вод, предотвращая наиболее опасный адвективный перенос радиоактивного загрязнения. Единственно возможным способом выхода радионуклидов, выщелачиваемых подземной водой из РАО, за пределы объектов захоронения остается диффузия в поровом растворе барьерных материалов. Задержка радионуклидов

глиняным барьером происходит за счет ограничения скорости диффузионного переноса и сорбции на поверхности глинистых минералов.

Обычно для изучения диффузии и сорбции радионуклидов в поровом растворе глинистых барьерных материалов используют модельные растворы, соответствующие по составу подземной воде в месте захоронения РАО. Однако матричные материалы, предназначенные для кондиционирования РАО, часто контрастны вмещающим горным породам, и их выщелаты по составу существенно отличаются от подземных вод. Так, фосфатная стекломатрица РАО (ФС), которая является главным продуктом ПО «Маяк» для отверждения высокоактивных РАО [7], при взаимодействии с подземной водой в условиях захоронения даже при комнатной температуре образует выщелаты с суммарным содержанием Na и P до 500 мг/л [8]. Очевидно, что такой фоновый со-

Таблица 1. Минеральный состав глинистых материалов по данным РКФА

Материал	Содержание минералов, мас %									
	Смектит	Каолинит	Кварц	КПШ ^а	Плагиоклаз	Серицит	Иллит	Кальцит	Клинохлор	Гейландит
ХБ	71 ^б	4	12	4	5	–	1	3	–	–
КВ	61 ^в	5	27	6	–	1	–	–	–	–
КБ	33	41	12	9	2	–	2	1	–	–
ТБ	36	31	28	2	–	–	2	1	–	–
ТЗ	6	5	19	–	–	24	8	3	5	31

^а Калиевый полевой шпат.^б 51 мас% монтмориллонит-Са + 20 мас% монтмориллонит-На.^в Монтмориллонит-Са.

став раствора не может не повлиять на физико-химические процессы поровой диффузии и сорбции радионуклидов в глиняных барьерах безопасности.

Целью настоящего исследования было экспериментальное изучение диффузионно-сорбционных характеристик для уплотненных глинистых барьерных материалов методом сквозной диффузии ³Н, ⁹⁹Тс, ¹³⁷Сs, ²³³U из модельных выщелатов ФС, необходимое для прогноза миграции радионуклидов в защитных барьерах и оценки безопасности объектов захоронения и консервации РАО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы. В качестве барьерных материалов использовали дисперсные глинистые материалы (глинопорошки), приготовленные из восковидного бентонита Камалинского месторождения (Красноярский край) – КВ, бентонита месторождения «10-й Хутор» (Хакасия) – ХБ, а также смесей хакасского бентонита с глинопорошками из белого каолина (КГПО) и тугоплавкой глины (ТГ) Кампановского месторождения (Красноярский край). Материал КБ представлял собой смесь 70 мас% КГПО и 30 мас% ХБ, материал ТБ – смесь 70 мас% ТГ и 30 мас% ХБ. Кроме барьерных материалов был изучен глинистый заполнитель (ТЗ) из зоны милонитизации в долеритах, отобранный из керна разведочной скважины на Енисейском участке Нижнеканского массива (НКМ) с глубины рабочего горизонта проектируемого глубинного пункта захоронения РАО [9].

Минеральный состав глинистых материалов (табл. 1) определяли методом количественного рентгенодифракционного фазового анализа (РКФА) с помощью рентгеновского дифрактометра X'Pert

PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) в ВИМС, Москва.

Химический состав минералов изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе Vega II XMU (Tescan, Чехия) с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight (Oxford Instruments, Великобритания) в ИЭМ РАН, Черноголовка.

Состав смектита в бентоните ХБ соответствовал кристаллохимической формуле $(\text{Ca}_{0.09}\text{Mg}_{0.09}\text{Na}_{0.06}\text{K}_{0.03})_{0.27}(\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_{0.20}\text{Ti}_{0.03}\text{Al}_{1.52})_2(\text{Al}_{0.05}\text{Si}_{3.95})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, что подтвердило результат РКФА о его щелочно-щелочноземельном составе. В бентоните КВ смектит $(\text{Ca}_{0.14}\text{Mg}_{0.11}\text{Na}_{0.02}\text{K}_{0.04})_{0.31}(\text{Mg}_{0.36}\text{Fe}_{0.14}\text{Ti}_{0.02}\text{Al}_{1.48})_2\text{Si}_{3.99}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ был практически чисто щелочноземельным.

В милоните ТЗ были установлены два типа хлорита, образовавшиеся при замещении разных минералов исходной породы (долерита). Один из них (диабантит), более распространенный в милоните, был менее железистый, но с большим содержанием кремнезема – $(\text{Mg}_{1.83}\text{Fe}_{2.08}\text{Al}_{1.49})(\text{Al}_{0.67}\text{Si}_{3.37})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Другой тип хлорита (брунсвигит), менее распространенный, характеризовался высокой железистостью, но меньшим содержанием кремнезема – $(\text{Mg}_{1.69}\text{Fe}_{3.06}\text{Al}_{1.12})(\text{Al}_{0.92}\text{Si}_{3.08})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Составы обеих фаз находятся на самом краю возможных составов для хлоритовой структуры, что является следствием их образования в низкотемпературных условиях милонитизации долерита. Состав цеолита из милонита соответствовал существенно кальциевому гейландиту-клиноптилолиту $\text{Ca}_{0.95}\text{Na}_{0.16}(\text{Al}_{1.85}\text{Si}_{7.11})\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Для экспериментов по сквозной диффузии радионуклидов в уплотненных глинистых материалах

лах использовали два типа растворов: модельную подземную воду (МПВ) и модельный выщелат ФС (МВ) с внесенными метками радионуклидов. Состав и величину pH модельной подземной воды выбирали на основании данных о характеристиках подземных вод Енисейского участка НКМ, на территории которого распространены гидрокарбонатные магниевые-кальциево-натровые воды с минерализацией 0.15–0.54 г/дм³ и средним значением pH 8.1. Для приготовления раствора МПВ (табл. 2) использовали навески твердых солей и кристаллогидратов чистотой не ниже ч.д.а.: CaCl₂, MgSO₄·7H₂O и NaHCO₃ и дистиллированную воду. Величину pH доводили до необходимого значения добавлением разбавленных растворов соляной кислоты и гидроксида натрия.

Модельную подземную воду использовали при изучении диффузии трития как исходный раствор для камеры источника с добавлением тритированной воды (НТО), для камеры приемника всех диффузионных ячеек, а также как основу для приготовления раствора модельного выщелата ФС путем добавления Na₂HPO₄·6H₂O и солей имитаторов элементов РАО (чистота не ниже ч.д.а.): Cr(NO₃)₃·9H₂O, MnCl₂·4H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Na₂SeO₃, NaBrO₃, SrCl₂·6H₂O, H₂MoO₄, CsCl, La(NO₃)₃·6H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O, Nd(NO₃)₃·6H₂O, Th(NO₃)₄·7H₂O, UO₂(NO₃)₂·6H₂O. Содержание натрия, фосфора и элементов-имитаторов РАО в растворе МВ, а также величину pH выбирали исходя из данных о выщелачивании модельных фосфатных стекломатриц при температуре 25°C в статическом режиме [8].

Концентрации химических элементов в водных растворах определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) на

Таблица 2. Химический состав модельной подземной воды МПВ, мг/л

Анион	Содержание	Катион	Содержание
HCO ₃ ⁻	197.5	Na ⁺	74.5
Cl ⁻	47.9	Mg ²⁺	6.8
SO ₄ ²⁻	27.3	Ca ²⁺	26.9

масс-спектрометре Perkin Elmer Elan-6100 (США) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП АЭС) на эмиссионном спектрометре Perkin Elmer Optima-4300 DV (США) в ИПТМ РАН, Черноголовка. Объем проб, отбираемых для анализа элементного состава модельных растворов, составлял 1 мл. Элементный состав модельного выщелата ФС представлен в табл. 3.

Модельный выщелат ФС использовали в качестве исходного раствора для камеры источника диффузионных ячеек, в который непосредственно перед проведением экспериментов добавляли метки радионуклидов в виде раствора NaTcO₄ и азотнокислых растворов ¹³⁷Cs и ²³³U, после чего вновь регулировали значение pH полученных растворов. Измерения радиоактивности выполняли:

для ³H, ⁹⁹Tc и ²³³U методами жидкостно-сцинтилляционного счета на автоматическом низкофоновом альфа-бета-спектрометре Perkin Elmer Tri-Carb 3180TR/SL (США) с использованием сцинтиллятора Optiphase Hisafe 3 в соотношении сцинтиллятор : проба = 12 : 8 (³H), 20 : 1 (⁹⁹Tc), 10 : 1 (²³³U);

для ¹³⁷Cs методом гамма-спектрометрии с использованием цифрового комплекса с коаксиальным GEM30 и планарным GLP-36360 детекторами (ORTEC, США); для расчетов использовали характеристическую линию с энергией 661.7 кэВ (84.99%).

Таблица 3. Элементный состав по данным ИСП АЭС/МС (мг/л) и значение pH модельного выщелата МВ

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
Na	2.71 × 10 ²	Cr	<4.6 × 10 ^{-2a}	Mo	7.49 × 10 ⁻¹
Mg	1.89 × 10 ¹	Mn	1.3 × 10 ⁻³	Cs	9.58 × 10 ⁻¹
Al	3.12 × 10 ⁻²	Fe	<3.9 × 10 ^{-1a}	La	<3.0 × 10 ^{-4a}
Si	9.0 × 10 ⁻¹	Co	<1.1 × 10 ^{-2a}	Ce	<3.0 × 10 ^{-4a}
P	4.51 × 10 ¹	Ni	8.9 × 10 ⁻³	Nd	2.0 × 10 ⁻⁵
S	3.82 × 10 ¹	Se	<4.9 × 10 ^{-1a}	Th	<1.0 × 10 ^{-4a}
K	1.38 × 10 ¹	Br	1.59	U	1.54 × 10 ⁻³
Ca	5.72	Sr	2.9 × 10 ⁻³	pH	8.31

^a Ниже предела обнаружения.

Таблица 4. Исходные массово-габаритные характеристики образцов для изучения сквозной диффузии

Материал	Толщина образца, см	Масса скелета, г	Плотность скелета, см ³ /г	Влажность, мас%
ХБ	0.30–0.31	5.574–5.680	1.90–1.93	13–14
КВ	0.30	5.443–5.507	1.89–1.91	14
КБ	0.32	5.490–5.510	1.78–1.79	16–17
ТБ	0.30	5.370	1.86	15
ТЗ	0.28	6.880–6.994	2.55–2.60	2–3

Аликвоты, отбираемые из экспериментов для анализа удельной радиоактивности, составляли 1 (³H и ²³³U), 0.5 (⁹⁹Tc) и 3 мл (¹³⁷Cs). Для приготовления счетного образца пробы с ³H разбавляли соответствующим фоновым раствором. Пробы с ¹³⁷Cs после измерений возвращали в эксперимент. Начальная удельная активность радионуклидов в исходных растворах для сквозной диффузии варьировала в диапазонах (Бк/мл): ³H 230–470, ⁹⁹Tc 220–420 (0.35–0.67 мг/л), ¹³⁷Cs 260–420 ((5.7–9.2) × 10^{–5} мг/л), ²³³U 110–230 (0.31–0.64 мг/л). Таким образом, цезий в модельных растворах преобладал в форме стабильного изотопа, а уран – в форме радиоактивной метки.

Для учета колебания фона при измерениях удельной активности трития вместе с отобранными пробами измеряли значения в исходном растворе и проводили соответствующую коррекцию значений радиоактивности проб. Это позволяло попутно учитывать радиоактивный распад трития ($T_{1/2} = 12.32$ года).

Методика и интерпретация. Обзор методов проведения диффузионных экспериментов и обработки их результатов был сделан в работе [10]. В настоящем исследовании использован метод сквозной диффузии, подходящий для изучения консервативных и слабо сорбирующихся трассеров. В общих чертах экспериментальная ячейка, методика проведения экспериментов и обработки результатов были аналогичны изучению поровой диффузии радионуклидов в кристаллических горных породах [11].

Для диффузионных экспериментов глинистые материалы уплотняли во влажном состоянии в пресс-форме диаметром 3.5 см ($S = 9.62$ см²) на 36-тонном прессе при кратковременном давлении на образец до 100 МПа. В процессе прессования из образцов отжималась лишняя вода, что указывало на полное водонасыщение их порового пространства. Исходные массово-габаритные характеристики

ки и абсолютная влажность изготовленных образцов представлены в табл. 4.

Эксперименты по сквозной диффузии через образцы проводили в тefлоновой ячейке [12] при комнатной температуре ($25 \pm 5^\circ\text{C}$). Образцы глинистых материалов, помещенные в тefлоновые перфорированные контейнеры, разделяли камеры ячейки объемом 140–180 см³, заполненные модельными растворами. Камеру-источник заполняли модельным выщелатом МВ, содержащим радионуклиды, камеру-приемник – модельной подземной водой МПВ. В результате диффузии в поровом растворе образцов компоненты растворов и радионуклиды переносились из источника в приемник до тех пор, пока не выравнивались их концентрации. Этот процесс продолжался длительное время (эксперименты проводились в течение одного года), поэтому пробы для анализа отбирали с периодичностью 1–2 месяца с тем, чтобы уровни растворов в камерах в течение экспериментов оставались выше верхнего края образцов.

По результатам измерения удельной радиоактивности проб, отбираемых из камер диффузионной ячейки, анализировали изменения во времени четырех экспериментальных показателей: удельной активности в растворах источника и приемника, суммарной активности в жидкой фазе обеих камер, разницы удельных активностей в источнике и приемнике, активности радионуклида, вышедшего в приемник. Анализ изменений этих показателей во времени позволил сделать выводы об осаждении радионуклидов в поровом растворе, сорбции на твердых фазах образца, стационарном или нестационарном режиме диффузии и применить соответствующие приемы обработки экспериментальных результатов.

Синхронность и симметричность изменения удельной активности в растворах источника (уменьшение) и приемника (увеличение) диффузионной

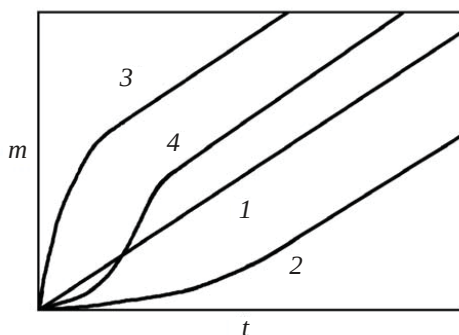


Рис. 1. Типы кривых выхода для сквозной диффузии согласно работе [13]: 1 – для несорбирующегося радионуклида, 2 – для сорбирующегося радионуклида, 3 – с осаждением из порового раствора для несорбирующегося радионуклида, 4 – с осаждением из порового раствора для сорбирующегося радионуклида.

ячейки свидетельствовала об отсутствии осадительных и сорбционных эффектов и стационарном режиме диффузии. Изменение (уменьшение) суммарной активности в растворах камер диффузионной ячейки говорило о протекании осадительных и/или сорбционных процессов. Расчет значений разницы удельных активностей в поровом растворе на разных сторонах образцов, которая уменьшалась по мере протекания эксперимента, был необходим для корректной обработки кривых выхода радионуклидов в приемник.

Кривые выхода элементов при сквозной диффузии в поровом растворе, основные типы которых согласно работе [13] схематически показаны в координатах масса элемента/время на рис. 1, были главными показателями экспериментов и основой для расчета диффузионно-сорбционных характеристик. Прежде всего они характеризовали режим диффузии: стационарный для линейных (с постоянной скоростью) кривых выхода (кривая 1 и линейные участки кривых 2–4) или нестационарный для нелинейных (с повышающейся или понижающейся скоростью выхода) кривых выхода. Нелинейность кривых выхода могла быть связана с сорбционным процессом, по мере протекания которого скорость выхода элемента повышалась (кривая 2), или с осадительным процессом в поровом растворе, по мере протекания которого скорость выхода элемента понижалась (кривая 3). Осадительный и сорбционный эффекты в процессе диффузии могли наблюдаться одновременно (кривая 4). Кривые выхода типа 4 приведены в работе [14] для диффузии селена в по-

ровом растворе бентонита МХ-80. К сожалению, авторы не обратили внимания на специфическую форму кривой выхода и сгладили ее линейной зависимостью.

Наличие осадительного процесса устанавливали по понижению суммарной активности в растворах камер диффузионной ячейки при стационарном выходе радионуклида в приемник. В этом случае за удельную активность радионуклида в поровом растворе образца со стороны источника принимали удельную активность в источнике на момент прекращения понижения суммарной активности в жидкой фазе диффузионной ячейки. При отсутствии осаждения за удельную активность радионуклида в поровом растворе образца со стороны источника принимали удельную активность в источнике.

По кривым выхода рассчитывали значения эффективного коэффициента диффузии D_e (см²/с) и коэффициента сорбционного распределения K_d (см³/г) радионуклидов.

$$D_e = (AL)/(\Delta a_t St), \quad (1)$$

где A – активность радионуклида (Бк), диффундировавшего через образец за время t (с), Δa_t – усредненное значение разницы удельных активностей радионуклида (Бк/мл) в поровом растворе по разные стороны образца к этому моменту времени, L – толщина образца (см), S – геометрическая площадь сечения образца (см²).

$$K_d = (\alpha - \varepsilon)/\rho_T, \quad (2)$$

где α – безразмерный коэффициент сорбционной емкости, ρ_T – плотность скелета образца (г/см³), ε – открытая пористость образца (доли единицы). Пористость рассчитывали как

$$\varepsilon = 1 - \rho_T/2.75, \quad (3)$$

где 2.75 г/см³ – средняя плотность частиц глинистых материалов.

$$\alpha = D_e/D_a, \quad (4)$$

$$D_a = L^2/(2\pi t_3), \quad (5)$$

где D_a – действительный (кажущийся, видимый) коэффициент диффузии (см²/с), t_3 – время сорбционной задержки (с), которое определяли как время, отсекаемое на оси t линией, продолжающей стационарный участок кривой.

Таблица 5. Конечные значения массово-габаритных характеристик образцов, использованные для обработки результатов диффузионных экспериментов

Материал	Толщина образца, см	Масса скелета, г	Плотность скелета, см ³ /г	Влажность, мас%
ХБ	0.42–0.47	3.937–4.347	0.96–0.97	40
КВ	0.43–0.45	4.913–5.052	1.13–1.22	31–34
КБ	0.42	5.240	1.30	29
ТБ	0.43	4.881	1.18	33
ТЗ	0.35	6.576	1.95	13

Усредненные по времени значения разницы удельных активностей в поровом растворе по разные стороны образца (в источнике и приемнике) рассчитывали как

$$\Delta a_i = \sum_1^n (\Delta a_{cp}^n \cdot \Delta t_n) / t, \quad (6)$$

$$\Delta t_n = t_n - t_{n-1}, \quad (7)$$

$$t = \sum_1^n \Delta t_n, \quad (8)$$

$$\Delta a_{cp}^n = (\Delta a_n + \Delta a_{n-1}) / 2, \quad (9)$$

$$\Delta a_n = a_{ист}^n - a_{пр}^n, \quad (10)$$

где n – номер шага опробования, подстрочные символы $_{ист}$ и $_{пр}$ относятся к источнику и приемнику диффузионной ячейки. Значения $a_{ист}^n$ для периодов времени, в течение которых происходило осаждение в поровом растворе, определяли с учетом сделанного выше замечания.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Устройство, удерживающее образцы в диффузионных ячейках, не обладало абсолютной жесткостью из-за использования легко деформирующихся материалов (фторопласт, силиконовая резина). Поэтому у образцов в процессе экспериментов была возможность увеличиваться в объеме в результате набухания смектитовых минералов (монтмориллонита), содержащихся во всех глинистых материалах (табл. 1).

Все уплотненные прессованием образцы, помещенные в диффузионные ячейки, после заполнения камер растворами набухали. Этот процесс завершался не более чем за несколько суток. В результате набухания происходило изменение массово-габаритных характеристик и влажности образцов, которое контролировали после завершения экспериментов (табл. 5) и учитывали при обработке результатов. Значения толщины (объема), плотности скелета и влажности образцов после экспериментов

отличались от начальных (табл. 4) в разной степени для разных глинистых материалов. В большей степени эффект набухания проявился для бентонитовых материалов (ХБ и КВ), в меньшей – для смешанных (КБ и ТБ) и минимально – для милонита (ТЗ). Масса скелета образцов также уменьшилась в результате выдавливания пластичных материалов в конструкционные зазоры.

Тритий и технеций. Характер изменения экспериментальных показателей для диффузии трития и технеция был одинаков. Для технеция они показаны на рис. 2. Удельная активность в растворах источника и приемника изменялась синхронно и симметрично (рис. 2, а). Суммарная активность в жидкой фазе ячеек оставалась постоянной в течение всего эксперимента (рис. 2, б). Оба эти факта свидетельствовали об отсутствии сорбционной или осадительной задержки в глинистых образцах при поровой диффузии, что является характерным для обоих радионуклидов, поскольку тритий находился преимущественно в форме тритированной воды (НТО), и его содержание отражало самодиффузию растворителя. Технеций в водных растворах находился в форме пертехнетат-иона (TcO_4^-), который в окислительных условиях не сорбируется и устойчив к осаждению.

Значения разницы удельных активностей в источнике и приемнике монотонно и линейно убывали (рис. 2, в) в результате диффузии радионуклида через образцы. Кривые выхода для трития и технеция были линейными без сорбционной задержки (рис. 2, г), что соответствует типу 1. Значения эффективных коэффициентов диффузии, рассчитанные по кривым выхода, представлены в табл. 6. Для технеция они ниже, чем для трития в образцах тех же глинистых материалов, примерно в 2.5 раза.

Указанные в табл. 6 стандартные отклонения отражают разброс экспериментальных точек относительно аппроксимирующих линий, т.е. характер

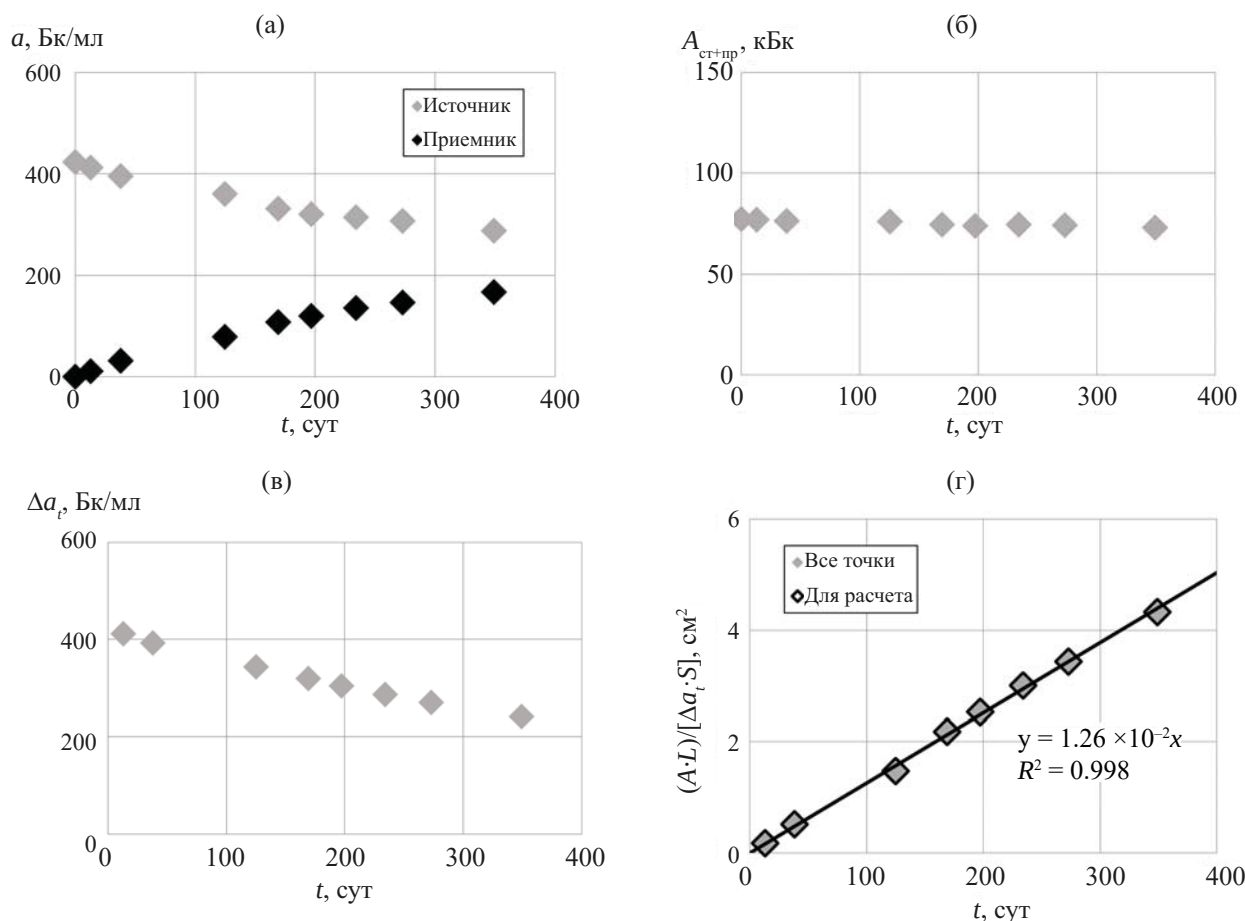


Рис. 2. Сквозная диффузия ^{99}Tc через образец материала КВ ($\rho_{\text{T}} = 1.13 \text{ г/см}^3$, $L = 4.5 \text{ мм}$) из модельного раствора МВ: (а) – изменение удельной активности ^{99}Tc в камерах ячейки, (б) – суммарная активность ^{99}Tc в источнике и приемнике, (в) – изменение усредненного значения разницы удельных активностей ^{99}Tc в источнике и приемнике, (г) – удельный суммарный выход активности ^{99}Tc в приемник; $D_{\text{с}}^{\text{Tc}} = (1.46 \pm 0.07) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

ризуют воспроизводимость экспериментов, которая на рисунках кривых выхода, например, рис. 2, г, также показана в виде коэффициентов достоверности аппроксимации R^2 для доверительной вероятности 0.95.

Цезий и уран. Поровая диффузия цезия и урана в глинистых образцах происходила иначе, чем для трития и технеция. Об этом свидетельствовал характер изменения экспериментальных показателей, которые для цезия показаны на рис. 3. Удельная активность в растворах источника и приемника изменялась несинхронно и несимметрично (рис. 3, а). Уменьшение удельной активности в источнике начиналось раньше и имело большую амплитуду, чем увеличение удельной активности в приемнике. Суммарная активность в жидкой фазе ячеек уменьшалась более длительное время, чем было необходимо для завершения сорбции, после чего стабили-

зировалась (рис. 3, б). Разница удельных активностей в источнике и приемнике убывала нелинейно во времени (рис. 3, в). Кривая выхода также обнаружила нелинейность и была представлена типом 4 (рис. 3, г).

Эти экспериментальные результаты свидетельствовали не только о проявлении сорбции цезия и урана на минералах глинистых образцов, но об их осаждении в поровом растворе при диффузии. Такой характер поведения урана при диффузии из модельных фосфатных растворов наблюдался ранее [13], а для цезия был зафиксирован впервые. При изучении поровой диффузии стабильного цезия в глинистых материалах [13] и кристаллических породах [11] из модельных растворов разного состава всегда наблюдался сорбционный эффект, но никогда раньше не отмечались явления осажде-

Таблица 6. Диффузионно-сорбционные характеристики радионуклидов в поровых растворах глинистых материалов

Материал	Раствор/радионуклид	ρ_t , г/см ³	Доля смектита	$C_{\text{пор}}$, мг/л ($a_{\text{пор}}$, Бк/мл)		$D_e \times 10^7$, см ² /с	K_d , см ³ /г
				насыщения	средняя		
КБ	МПВ/ ³ H	1.30	0.33	–	–	4.1 ± 0.3	–
	МВ/ ¹³⁷ Cs			0.10 (35)	0.090 (30)	2.69 ± 0.05	12
	МВ/ ²³³ U			0.11 (40)	0.067 (24)	1.18 ± 0.04	16
ТБ	МПВ/ ³ H	1.18	0.36	–	–	4.2 ± 0.3	–
	МВ/ ¹³⁷ Cs			0.059 (20)	0.054 (18)	2.36 ± 0.03	14
	МВ/ ²³³ U			0.057 (20)	0.034 (12)	1.07 ± 0.05	11
ТЗ	МПВ/ ³ H	1.96	0.06	–	–	3.5 ± 0.3	–
	МВ/ ¹³⁷ Cs	1.95		0.26 (90)	0.22 (75)	1.05 ± 0.02	7
	МВ/ ²³³ U			0.11 (40)	0.10 (35)	0.388 ± 0.004	1.6
ХБ	МПВ/ ³ H	0.97	0.71	–	–	3.9 ± 0.2	–
	МВ/ ⁹⁹ Tc	0.96		–	0.26 (167)	1.38 ± 0.09	–
КВ	МПВ/ ³ H	1.22	0.61	–	–	3.7 ± 0.3	–
	МВ/ ⁹⁹ Tc	1.13		–	0.54 (341)	1.46 ± 0.07	–
	МВ/ ¹³⁷ Cs			0.12 (40)	0.10 (35)	2.14 ± 0.01	15
	МВ/ ²³³ U			0.11 (40)	0.084 (30)	1.3 ± 0.1	3

ния, а кривая выхода цезия при сквозной диффузии обычно соответствовала типу 2.

Значения концентраций насыщения порового раствора ($C_{\text{пор}}$) глинистых образцов цезием и ураном, оцененные по результатам экспериментов, представлены в табл. 6. Они лежат в диапазоне 0.06–0.26 мг/л для цезия и 0.06–0.11 мг/л для урана. В результате осаждения элементов концентрации цезия в поровом растворе понизилась в 4–15 раз, а урана – в 2.5–6 раз по сравнению с исходными растворами в источнике. Осаждение было локализовано в узкой зоне образцов со стороны источника. Таким образом, поровый раствор глинистых образцов играл роль геохимического барьера.

Значения эффективных коэффициентов диффузии радионуклидов в поровом растворе глинистых образцов, рассчитанные по стационарным участкам кривых выхода, представлены в табл. 6, а сами кривые диффузионного выхода радионуклидов для всех проведенных экспериментов показаны на рис. 4. Также в табл. 6 указаны значения средних концентраций элементов в поровых растворах за периоды стационарной диффузии и значения коэффициентов распределения, рассчитанных по времени сорбционной задержки.

Соотношения значений D_e для изученных радионуклидов, которые соответствуют наклону кривых выхода на рис. 4, для всех глинистых образцов уменьшаются в последовательности: НТО > Cs >

Tc > U. Максимальная разница значений D_e для разных радионуклидов в одном материале наблюдается для глинистого милонита ТЗ, минимальная – для восковидного бентонита КВ. Коэффициенты сорбционного распределения для цезия и урана из поровых растворов уплотненных глинистых образцов на смешанных бентонит-каолиновых глинистых материалах КБ и ТБ, содержащих большое количество каолинита (табл. 1), близки, а для бентонита КВ и милонита ТЗ – различаются в 5 раз в пользу цезия.

Во всех случаях значения K_d , рассчитанные по результатам диффузионных экспериментов в уплотненных глинистых материалах, были заметно ниже, чем данные, полученные из сорбционных экспериментов в суспензиях, проведенные в тех же условиях. Это расхождение объяснялось значительной разницей соотношения твердой и жидкой фаз в разных типах экспериментов и связанной с ней разницей площади поверхности твердых фаз, доступной для сорбции [15].

ОБСУЖДЕНИЕ

Неопределенности расчета диффузионных характеристик. Явления осаждения и сорбции радионуклидов в поровом растворе глинистых образцов проявлялись в форме различных отклонений экспериментальных показателей от вида, характерного для стационарной диффузии. Обработка резуль-

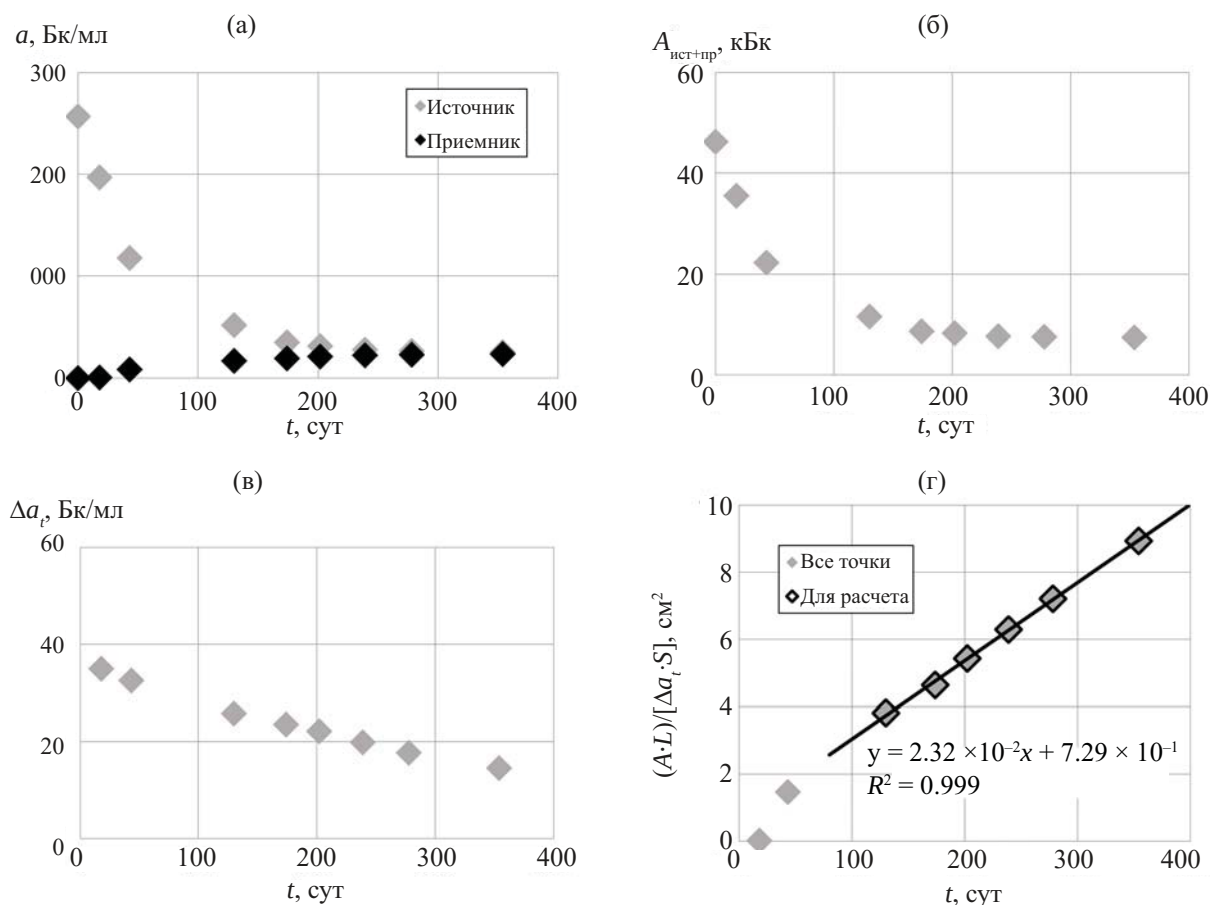


Рис. 3. Сквозная диффузия ^{137}Cs через образец материала КБ ($\rho_r = 1.30 \text{ г/см}^3$, $L = 4.2 \text{ мм}$) из модельного раствора МВ: (а–г) – как на рис. 2; $D_e^{\text{Cs}} = (2.69 \pm 0.05) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $K_d^{\text{Cs}} = 12 \text{ см}^3/\text{г}$.

татов таких сложных нестационарных процессов, даже в случае, когда они отчетливо отражаются на результатах экспериментов, является нетривиальной задачей, и к численным решениям следует относиться с определенной осторожностью. Другое дело – оцифровка характеристик стационарной диффузии, которая наблюдалась в течение всего эксперимента для трития и технеция, либо в течение длительного времени для цезия и урана после завершения сорбционных и осадительных явлений. Значения D_e , представленные в табл. 6 гораздо менее вариативны, чем концентрационные и сорбционные характеристики, но также не лишены некоторых неопределенностей, связанных с методами обработки экспериментальных результатов.

Одна из этих неопределенностей связана с изменениями концентраций в поровом растворе образцов как со стороны источника, так и со стороны приемника (рис. 2, а и 3, а), которые неизбежны при

проведении длительных экспериментов, а тем более экспериментов с сорбирующимися и/или осаждающимися радионуклидами. Подробный анализ учета переменных концентраций на границах образца для обработки экспериментальных данных по сквозной диффузии сделан в обзоре [16]. В работе [10] для этой цели была рекомендована и использовалась при расчетах формула, предложенная в статье [17]. Для расчета диффузионных характеристик радионуклидов по результатам описанных выше экспериментов применялся аналогичный и дающий близкие результаты метод расчета, в котором усреднялась интегральная разница концентраций Δa_t (уравнения (6)–(10)). Сравнение результатов расчета разными методами представлено в табл. 7 для наиболее достоверных из полученных диффузионных характеристик – эффективных коэффициентов диффузии для трития и технеция.

Таблица 7. Значения эффективных коэффициентов поровой диффузии трития и технеция в глинистых образцах, рассчитанные по результатам проведенных экспериментов разными способами, $D_e \times 10^7$, см²/с

Метод расчета	Материал/радионуклид						
	КБ/НТО	ТБ/НТО	ТЗ/НТО	ХБ/НТО	ХБ/Тс	КВ/НТО	КВ/Тс
Расчет по Δa_i	4.1 ± 0.3	4.2 ± 0.3	3.5 ± 0.3	3.9 ± 0.2	1.38 ± 0.09	3.7 ± 0.3	1.46 ± 0.07
Расчет по [17]	4.5 ± 0.4	4.7 ± 0.4	3.6 ± 0.3	4.2 ± 0.6	1.8 ± 0.2	4.1 ± 0.5	1.6 ± 0.1

Численные значения D_e этих радионуклидов для всех экспериментальных образцов, кроме сочетания ХБ/Тс, рассчитанные разными методами, перекрываются с учетом погрешностей. Однако значения, полученные по Δa_i , имеют небольшое систематическое отклонение в меньшую сторону. Это связано с представлением величины Δa_i как усредненной интегральной характеристики, что точнее коррелируется с суммарной активностью диффузионного выхода, чем ее соотношение с разностями концентраций в каждой экспериментальной точке, принятое в методах, предлагаемых в работах [16, 17].

Однако главный источник неопределенностей кроется в методических особенностях проведения экспериментов. На рис. 5 собраны результаты определения эффективных коэффициентов поровой диффузии радионуклидов методом сквозной диффузии из малосолевых растворов (до 1 г/л) в зависимости от плотности скелета для различных глинистых материалов. Толщина образцов составляла около 5 мм. В экспериментах были использованы различные типы диффузионных ячеек: образцы фиксировались и уплотнялись разными способами, использовались различные фильтры для предотвращения эрозии образцов, применялись разные приемы перемешивания растворов.

Несмотря на различия в условиях проведения экспериментов по сквозной диффузии (состав материалов и растворов), представляется, что расхождения экспериментальных результатов связаны в основном с особенностями подготовки и проведения экспериментов, например, с обеспечением отсутствия пристеночной диффузии, а также с тем, что при расчетах игнорировались эффекты сопряженных с диффузией процессов, кроме сорбции, например, осаждения в поровом растворе. Первая причина могла привести к завышенным оценкам эффективных коэффициентов диффузии для трития и цезия [19, 20] при малых значениях плотности скелета, вторая – к заниженным оценкам для технеция и урана [10].

За исключением отмеченных отклонений от основного массива данных, значения эффективных коэффициентов диффузии для четырех радионуклидов лежат в пределах полутора десятичных порядков, постепенно понижаясь с увеличением плотности скелета материалов и сохранением последовательности НТО > Cs > Тс > U. Наиболее представительные данные для трития варьируют в коридоре одного десятичного порядка. Это гораздо больше, чем каждый исследователь оценивает для своих результатов. Тем не менее, приходится констатировать, что в настоящее время погрешность определения эффективных коэффициентов поровой диффузии радионуклидов в уплотненных глинистых материалах составляет от десятых долей до половины десятичного порядка.

Закономерности диффузионного переноса радионуклидов. В настоящее время развиваются два подхода к теоретическому предсказанию диффузионных характеристик глинистых материалов. Это либо полуэмпирические модели, основанные на теории двойного электрического слоя (EDL theory), например, интегрированная модель сорбции и диффузии (ISD model) [23, 24]. В более развитом варианте, но не для глинистых материалов, а для деформируемых нанопористых полимеров, предложена модель, учитывающая сорбцию, деформацию и перколяцию (SDP model), с использованием для расчетов метода молекулярной динамики [25].

Другим, более простым эмпирическим подходом является аппроксимация экспериментальных данных по зависимости эффективных коэффициентов диффузии от какой-либо реально измеряемой характеристики материала (как правило, это плотность скелета) подходящей математической функцией [10, 26]. На качество предсказаний при обоих подходах влияют прежде всего неопределенности экспериментальных данных, о которых говорилось выше. Эмпирическая аппроксимация зависимостей только от одной, пусть главной, характеристики системы еще сильнее ограничивает применимость

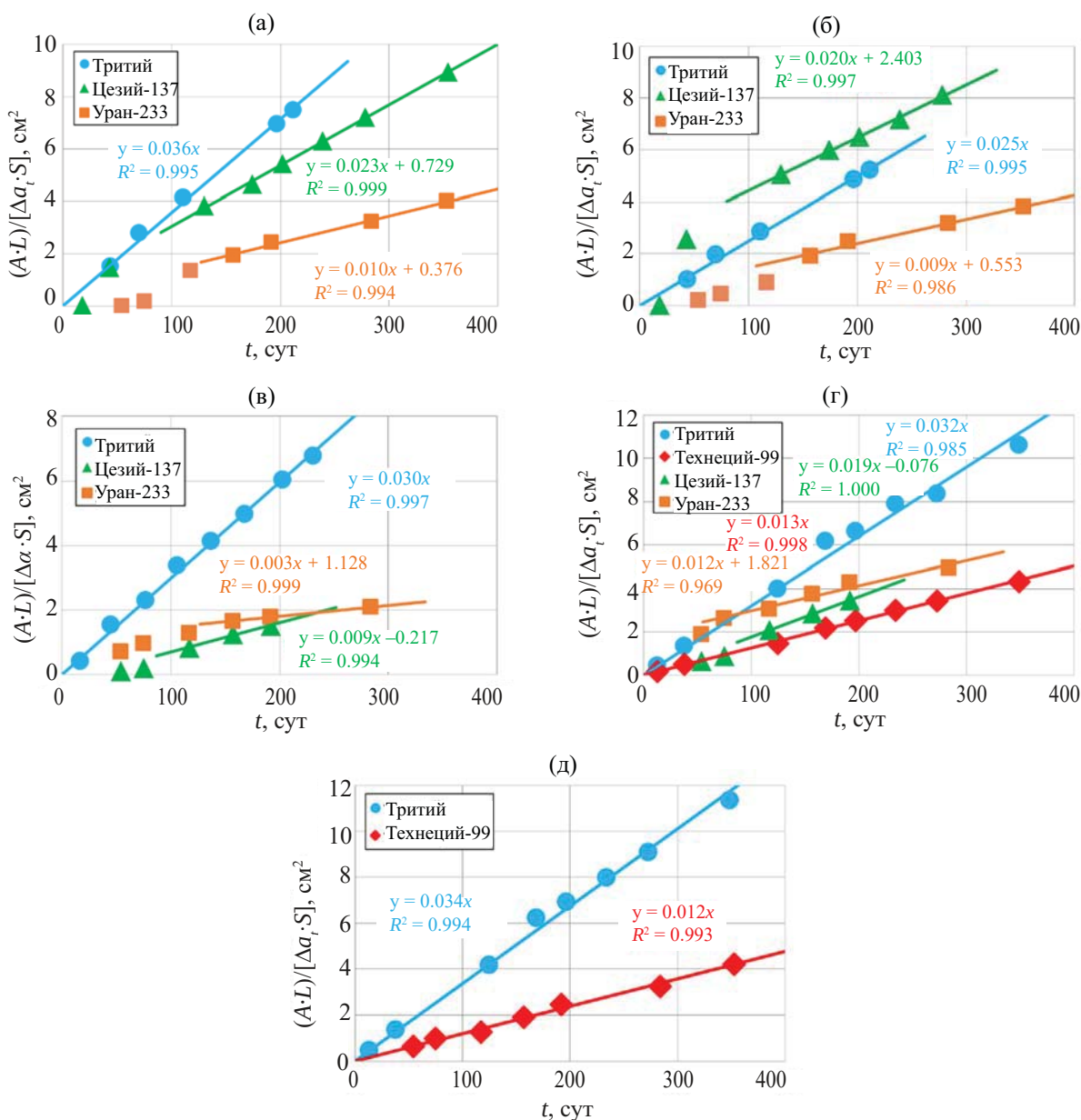


Рис. 4. Выход и аппроксимация участков стационарной диффузии радионуклидов из модельных растворов МПВ (^3H) и МВ (^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{233}U) через уплотненные образцы глинистых материалов: (а) – КБ ($\rho_t = 1.30 \text{ г/см}^3$), (б) – ТБ ($\rho_t = 1.18 \text{ г/см}^3$), (в) – ТЗ ($\rho_t = 1.95 \text{ г/см}^3$), (г) – КВ ($\rho_t = 1.13\text{--}1.22 \text{ г/см}^3$), (д) – ХБ ($\rho_t = 0.96\text{--}0.97 \text{ г/см}^3$).

такого подхода. В качестве иллюстрации этого в табл. 8 приведено сравнение результатов расчета эффективных коэффициентов поровой диффузии трития для образцов глинистых материалов, использованных в экспериментах (табл. 6), с результатами расчетов по эмпирическим формулам из работ [10, 26]. Разница оценок увеличивается с уменьшением плотности скелета образцов и составляет максимально около одного десятичного порядка по

сравнению с расчетом согласно работе [10] и еще больше для расчета согласно работе [26].

Для того, чтобы улучшить эмпирические зависимости, необходимо учесть все главные факторы, влияющие на поровую диффузию. Прежде всего, это характеристики частицы раствора, которую образует тот или иной радионуклид. Эти характеристики определяются свойствами химического элемента. Близкие по физико-химическим свойствам

Таблица 8. Значения эффективных коэффициентов поровой диффузии трития в образцах глинистых материалов с разной плотностью скелета по экспериментальным данным (табл. 6) и по эмпирическим формулам из работ [10, 26], $D_e \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$

Источник данных	Материал	$\rho_r, \text{г/см}^3$				
		0.97	1.18	1.22	1.30	1.96
Табл. 6	Разные глины	3.9 ± 0.2	4.2 ± 0.3	3.7 ± 0.3	4.1 ± 0.3	3.5 ± 0.3
Расчет по [10]	Бентонит FEBEX	26 ± 9	17 ± 6	16 ± 6	13 ± 5	3 ± 1
Расчет по [26] ($R^2 = 0.94$)	Бентониты Kunigel-V1 и MX-80	56	33	30	24	4.4

элементы, конечно, можно рассматривать группой, но едва ли можно объединять в одну группу все катионы или все анионы, как это было предложено в работе [26].

Вторым фактором является водонасыщенность глинистых материалов. Для ее характеристики можно использовать абсолютную влажность (массовую долю воды), которая может быть определена экспериментально, но для полностью насыщенных материалов можно также использовать пористость, как долю пространства, не занятую частицами глинистых минералов. Пористость может быть рассчитана по формуле (3) из плотности скелета материала и среднего значения кристаллохимической плотности минеральных частиц.

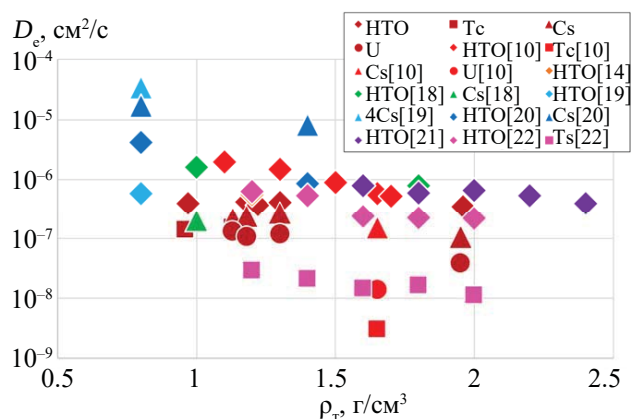


Рис. 5. Экспериментальные данные по зависимости эффективных коэффициентов диффузии радионуклидов от плотности скелета глинистых материалов: настоящая работа – разные глины (табл. 1), [10] – бентонит FEBEX (Испания): 93% Са-сметита; [14] – бентонит MX-80 (США): 88.6% Na-сметита; [18] – Kunipia-F: обогащенный 95% Na-монтмориллонит из бентонита Kunigel-V1 (Япония); [19] – Kunipia-P: обогащенный 99.9% Na-монтмориллонит из бентонита Kunigel-V1 (Япония); [20] – 95% Са-монтмориллонит, полученный из Kunipia-F; [21] – аргиллит (каолинит + иллит) из района Тамасу (Китай); [22] – бентонит MX-80 (США).

Третьим фактором является структура пористости. В отличие от консолидированных кристаллических горных пород и искусственных материалов, например, портландцементных бетонов, пористость рыхлых материалов характеризуется практически 100%-ной непрерывностью. В то же время в глинистых материалах существует два уровня пористости, соотношение которых определяет ее результирующий эффект для диффузии: межзерновая пористость и межслоевая пористость смектитовых минералов. Таким образом, в качестве структурной характеристики для пористости глинистых материалов можно использовать количество (долю) смектитовых минералов (монтмориллонита).

Наконец, для всех радионуклидов, за исключением трития, важнейшим фактором диффузии может быть состав раствора. Влияние этого фактора многоплановое: от образования радионуклидом различных по строению и составу частиц в растворе до конкуренции в физико-химических процессах с другими частицами. В качестве характеристики раствора использовалась общая соленость [19, 20], но это удобно для однокомпонентного или однотипного солевого фона, например, NaCl или морской воды. В случае многокомпонентных (по катионному и анионному составам) выщелатов матричных и конструкционных материалов подземной водой влияние общей солености неоднозначно. Поэтому в качестве фактора влияния раствора была выбрана средняя за время стационарной диффузии концентрация радионуклида в поровом растворе со стороны источника ($C_{\text{пор}}$, табл. 6), которая устанавливалась при взаимодействии всех растворенных компонентов.

Пористость (ϵ) и массовая доля смектита ($C_{\text{см}}$) в образцах не являются абсолютно независимыми характеристиками, как это можно видеть из данных на рис. 6, а. Действительно, увеличение содержания смектита в материале приводит к усилению набуха-

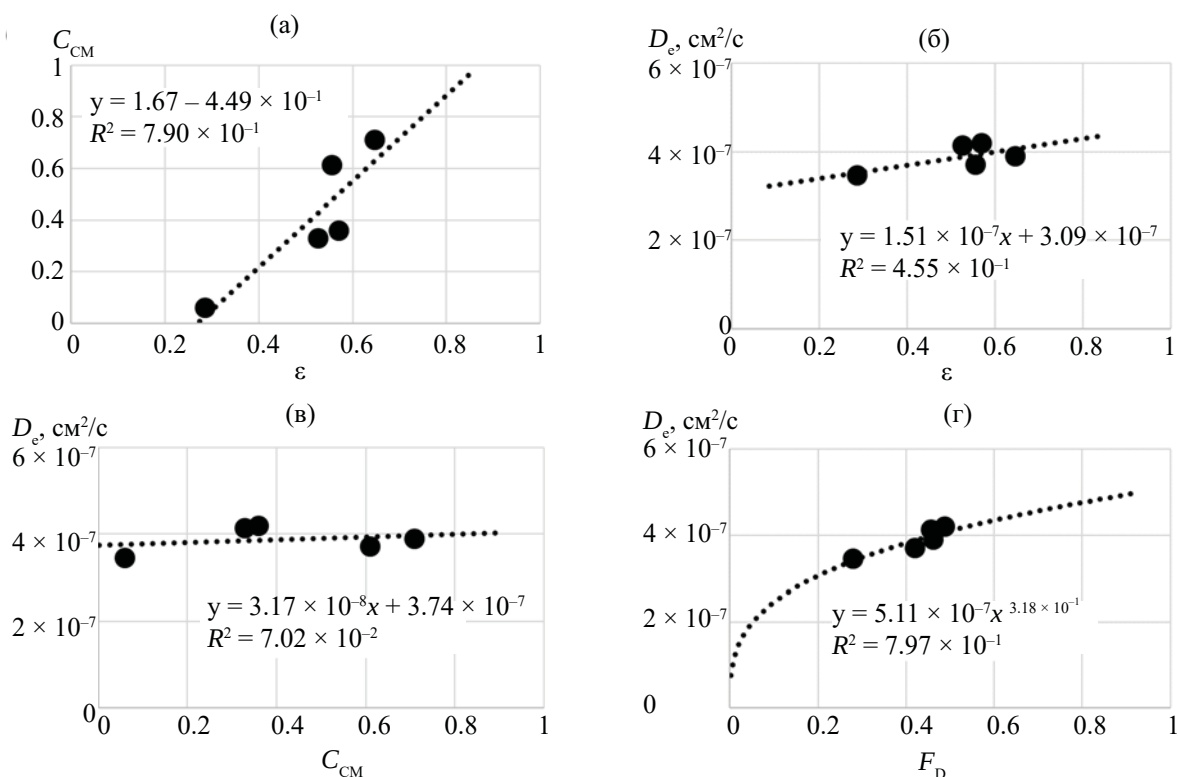


Рис. 6. Зависимость пористости от содержания смектита (а) и зависимости эффективного коэффициента поровой диффузии трития (самодиффузии воды) от пористости (б), содержания смектита (в) и фактора диффузии воды (г) для уплотненных глинистых материалов.

ния материала при насыщении водой, т.е. к увеличению его объема, уменьшению плотности скелета и увеличению общей пористости. Но на диффузию эти факторы действуют противоположно: увеличение пористости должно ускорять диффузию, а увеличение содержания смектита – замедлять, так как при этом более грубая межзерновая пористость уменьшается за счет увеличения более тонкой межслоевой.

На рис. 6, б, в видно, что корреляция пористости и эффективного коэффициента диффузии трития для изученных образцов прямо пропорциональная (положительная), но небольшая по величине, а корреляция между массовой долей смектита и $D_e^{\text{НТО}}$ практически отсутствует. С учетом взаимозависимости ε и C_{cm} такие соотношения свидетельствуют о преобладающем влиянии пористости по сравнению с содержанием смектита на эффективный коэффициент диффузии трития. Поэтому для расчета общего фактора диффузии (F_D) вклад содержания смектита был принят с весом 0.4:

$$F_D^{\text{НТО}} = \varepsilon(1 - 0.4C_{cm}). \quad (11)$$

Веса для частных факторов диффузии (пористости, массовой доли смектита, концентрации радионуклида в поровом растворе) подбирали таким образом, чтобы значение F_D находилось в диапазоне от нуля до единицы, а значения R^2 для уравнений аппроксимации экспериментальных данных по зависимости эффективных коэффициентов диффузии от общего фактора диффузии были максимальные. Зависимость $D_e^{\text{НТО}}$ от $F_D^{\text{НТО}}$ для экспериментальных образцов (рис. 6, г) хорошо ($R^2 = 0.80$) описывалась степенной функцией

$$D_e^{\text{НТО}} = 5.11 \times 10^{-7}(F_D^{\text{НТО}})^{0.32}. \quad (12)$$

Для эффективного коэффициента поровой диффузии цезия в уплотненных глинистых материалах кроме зависимостей от пористости и содержания смектита на рис. 7 приведена зависимость от средней за время стационарной диффузии концентрации цезия в поровом растворе образца со стороны источника диффузионной ячейки ($C_{\text{пор}}^{\text{Cs}}$). В отличие от двух первых зависимостей, корреляция D_e^{Cs} с концентрацией цезия в поровом растворе получи-

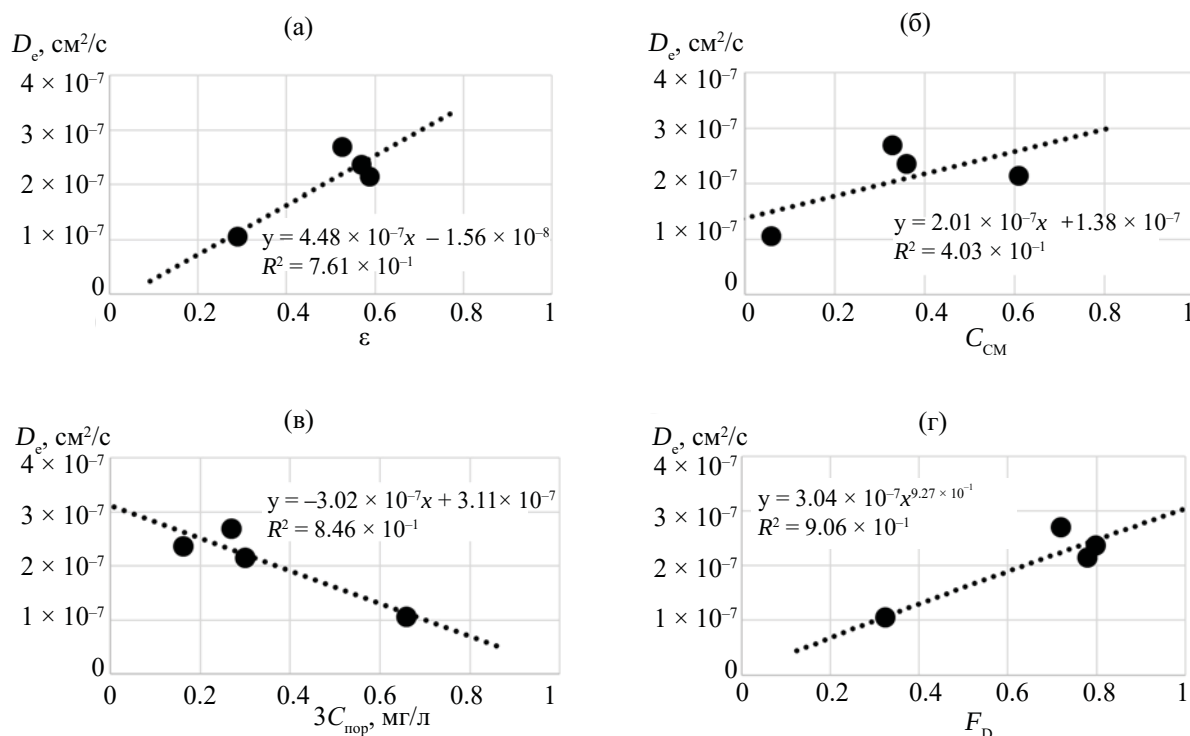


Рис. 7. Зависимости эффективного коэффициента поровой диффузии цезия из раствора МВ от пористости (а), содержания смектита (б), концентрации в поровом растворе (в) и фактора диффузии цезия (г) для уплотненных глинистых материалов.

лась обратно пропорциональной (отрицательной). Исходя из соотношений коэффициентов корреляции каждому из частных факторов диффузии был придан свой вес, и выражение для общего фактора диффузии было записано как

$$F_D^{Cs} = 1.5\varepsilon(1 - 0.1C_{см}) - 0.5C_{пор}^{Cs}. \quad (13)$$

Зависимость D_e^{Cs} от F_D^{Cs} для экспериментальных образцов была описана степенной функцией ($R^2 = 0.91$):

$$D_e^{Cs} = 3.04 \times 10^{-7}(F_D^{Cs})^{0.93}. \quad (14)$$

Для урана характер зависимостей эффективного коэффициента поровой диффузии от частных факторов диффузии был подобен цезию. Выражение для общего фактора диффузии было записано как

$$F_D^U = 1.5\varepsilon(1 - 0.2C_{см}) - 0.5C_{пор}^U. \quad (15)$$

От выражения для F_D^{Cs} оно отличается чуть более высоким значением веса содержания смектита в материале. Зависимость D_e^U от F_D^U для экспериментальных образцов была описана степенной функцией ($R^2 = 0.94$)

$$D_e^U = 1.95 \times 10^{-7}(F_D^U)^{1.65}. \quad (16)$$

Таким образом, закономерности поровой диффузии трития, цезия и урана в глинистых материалах представлены как влияние на эффективные коэффициенты диффузии радионуклидов общего фактора диффузии, суммирующего эффект частных факторов: пористости образца, содержания смектита и концентрацию радионуклида в поровом растворе. Эффективные коэффициенты диффузии этих радионуклидов могут быть оценены численно по значениям частных факторов диффузии с использованием выражений (11)–(16). Для анализа факторов, влияющих на диффузию технеция, пока недостаточно данных.

Поскольку предложенные численные решения выведены на базе экспериментальных данных для определенной модельной химической системы (табл. 3), отражающей состав выщелатов фосфатной матрицы РАО подземными водами в присутствии глинистых барьерных материалов, то возможность их применения для альтернативных химических систем, например, выщелатов боросиликатных или

портландцементных матриц РАО, требует дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Четыре выделенных частных фактора, характеризующие состояние диффузионной системы в поровых растворах барьерных глинистых материалов, по своей значимости располагаются в следующей последовательности: химический элемент (радионуклид), пористость (влажность) глинистой матрицы, концентрация радионуклида в поровом растворе, содержание смектита в составе материала. Эффективные коэффициенты диффузии для исследованных радионуклидов понижались в ряду $\text{НТО} > \text{Cs} > \text{Tc} > \text{U}$ независимо от остальных условий. Значимость остальных частных факторов была оценена по их вкладу в общий фактор диффузии. Уменьшение пористости (влажности) глинистой матрицы, обратно пропорциональное увеличению плотности скелета, способствовало замедлению диффузии. Также замедляло диффузию цезия и урана повышение их концентрации в поровом растворе.

Последним по значимости фактором влияния на диффузию оказалось содержание смектита в глинистом материале, которое определяет соотношение межзерновой и межслоевой пористости. Увеличение доли смектита способствовало замедлению диффузии, но, во-первых, этот эффект оказался гораздо ниже ожидаемого, во-вторых, непонятно, почему его значимость уменьшалась в последовательности $\text{НТО} > \text{U} > \text{Cs}$. Возможно, ответ заключается в двойственности проявления этого фактора: с одной стороны, увеличение доли смектита приводит к изменению поровой структуры, отрицательно влияющему на диффузию радионуклидов, с другой – в результате набухания увеличивается содержание воды в материале, а этот фактор влияет на диффузию положительно и более значительно.

В настоящее время едва ли реально построить, а тем более верифицировать по экспериментальным данным общую модель поровой диффузии для всех радионуклидов, прежде всего из-за соотношения диапазона вариации значений эффективных коэффициентов диффузии и интервала неопределенностей экспериментальных данных. Однако частные эмпирические решения для численного прогноза

диффузионных свойств глинистых материалов в конкретных физико-химических условиях вполне пригодны для расчетов миграции радионуклидов и достоверной оценки безопасности защитных инженерных барьеров.

В отношении преимуществ для создания защитного барьера при захоронении РАО однозначного лидера из испытанных материалов по изученным свойствам (диффузия, сорбция, концентрация в поровом растворе) не выявлено. Одни материалы обеспечивали минимизацию диффузионного переноса радионуклидов за счет низкой общей пористости, другие – за счет изменения структуры пористости под влиянием набухания смектита, третьи – за счет химических особенностей, благоприятных для понижения концентраций радионуклидов в поровом растворе в результате сорбции и осаждения. Это приводило в итоге к близким результатам. Для того, чтобы добиться синергетического эффекта, необходимо подобрать или создать материал, который будет обладать максимально достижимым комплексом полезных свойств. Но эта задача лежит за рамками данной работы.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Delage P., Cui Y. J., Tang A. M.* // J. Rock Mech. Geotech. Eng. 2010. Vol. 2, N 2. P. 111.
2. *Dohrmann R., Kaufhold S., Lundqvist B.* // Developments in Clay Science / Eds F. Bergaya, G. Lagaly. Elsevier, 2013. Vol. 5, Ch. 5.4. P. 677.
3. Characterization of Swelling Clays as Components of the Engineered Barriers System for Geological Repositories: IAEA-TECDOC-1718. Vienna: IAEA, 2013. 102 p.
4. *Sellin P., Leupin O. X.* // Clays Clay Miner. 2013. Vol. 61, N 6. P. 477.

5. Birgersson M., Hedström M., Karnland O., Sjöland A. // Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste / Eds. M.J. Apted, J. Ahn. Woodhead, 2017. 2nd ed, Ch. 12. P. 319.
6. Ильина О. А., Крупская В. В., Винокуров С. Е., Калмыков С. Н. // Радиоактивные отходы. 2019. № 4 (9). С. 71.
7. Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В., Кушиков В.В., Матюнин Ю.И., Полуэктов П.П., Поляков А.С., Тетерин Э.Г. // Фосфатные стекла с радиоактивными отходами / Под ред. А.А. Вашмана, А.С. Полякова. М.: ЦНИИатоминформ, 1997. 172 с.
8. Мартынов К.В., Захарова Е.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 1. С. 80.
9. Кочкин Б.Т., Мальковский В. И., Юдинцев С. В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). М.: ИГЕМ РАН, 2017. 384 с.
10. Garcia-Gutierrez M., Cormenzana J.L., Missana T., Mingarro M., Molinero J. // J. Iber. Geol. 2006. Vol. 32, N 1. P. 37.
11. Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 4. С. 371.
12. Martynov K.V., Konstantinova L.I., Konevnik Yu.V., Proshin I.M., Zakharova E.V. // Exp. Geosci. 2014. Vol. 20, N 1. P. 94.
13. Мартынов К.В., Захарова Е.В. // Тр. Всерос. ежегод. семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (М., 2022) / Отв. редактор О.А. Луканин. М.: ГЕОХИ РАН, 2022. С. 379.
14. Kong J., Lee C.-P., Sun Y., Hua R., Liu W., Wang Z., Li Y., Wang Y. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 328. P. 717.
15. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Кулюхин С.А. // Радиоактивные отходы. 2022. № 2 (19). С. 68.
16. Tsai T.-L., Tsai S.-C., Chang D.-M., Cheng W.-H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 330. P. 1317.
17. Wolfrum C., Lang H., Moser H., Jordan W. // Radiochim. Acta. 1988. Vol. 44/45. P. 245.
18. Kozaki T., Sato Y., Nakajima M., Kato H., Sato S., Ohashi H. // J. Nucl. Mater. 1999. Vol. 270. P. 265.
19. Tachi Y., Yotsuji K. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. Vol. 132. P. 75.
20. Fukatsu Y., Yotsuji K., Ohkubo T., Tachi Y. // Appl. Clay Sci. 2021. Vol. 211. Article 106176.
21. Lee C.-P., Hu Y., Tien N.-C., Tsai S.-C., Shi Y., Liu W., Kong J., Sun Y. // Minerals. 2021. Vol. 11. P. 875.
22. Lee C.-P., Hu Y., Chen D., Tien N.-C., Tsai S.-C., Shi Y., Lee I.-H., Ni C.-F. // Minerals. 2021. Vol. 11, N 10. Article 1075.
23. Ochs M., Lothenbach B., Wanner H., Sato H., Yui M. // J. Contam. Hydrol. 2001. Vol. 47. P. 283.
24. Tachia Y., Yotsujia K., Suyamaa T., Ochs M. // J. Nucl. Sci. Technol. 2014. Vol. 51, N 10. P. 1191.
25. Zhang C., Shomali A., Coasne B., Derome D., Carmeliet J. // ACS Nano. 2023. Vol. 17. P. 4507.
26. Ochs M., Talerico C. SR-Can. Data and Uncertainty Assessment. Migration Parameters for the Bentonite Buffer in the KBS-3 Concept: Technical Report TR-04-18. Stockholm, 2004. 155 p.

Diffusion of Tritium, Technetium, Cesium, and Uranium from Phosphate Glass Leachates in Pore Solution of Clay Materials

K. V. Martynov*, Yu. V. Konevnik, E. V. Zakharova

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119071 Russia
e-mail: mark0s@mail.ru

Received April 13, 2023; revised June 16, 2023; accepted June 20, 2023

The through diffusion method at room temperature was used to study the migration of radionuclides (^3H , ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{233}U) in compacted samples of clay materials during pore diffusion from a model leachate of the RW phosphate matrix with a total salt content of about 400 mg/L. Based on the results of the experiments, the effective diffusion coefficients and coefficients of the sorption distribution of radionuclides for the studied barrier clay materials were determined. Regularities of the diffusion transfer of tritium, cesium and uranium depending on the structure, mineral composition of clay materials and the content of radionuclides in the pore solution are revealed. Numerical models are proposed for calculating the effective pore diffusion coefficients of these radionuclides. There are still insufficient data to analyze the factors affecting the diffusion of technetium.

Keywords: radioactive waste, underground disposal, phosphate glass, groundwater, radionuclides, leaching, migration, clay barrier, smectite, pore solution, diffusion, sorption retention, sedimentation