

СОЗДАНИЕ ЭКОБЕЗОПАСНЫХ АККУМУЛЯЦИЙ РАДИОНУКЛИДОВ НА ИСКУССТВЕННЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ ПО МОДЕЛЯМ ФОРМИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ АНОМАЛИЙ

В.П. Ковалев, А.Е. Богуславский

Рассмотрена возможность формирования могильников радиоактивных отходов по моделям образования месторождений урана. Приведен вариант реализации экобезопасного могильника урана.

При проектировании экобезопасных захоронений отходов ядерно-топливного цикла кроме общих требований, которые предъявляются к любым опасным отходам добавляются еще одно – надежность удержания захораниваемых элементов в течение продолжительного времени. В соответствии с периодом полураспада достаточное снижение активности происходит по истечении десяти периодов полураспада, при этом остаётся ~ 0,098% от количества радиоактивного изотопа содержащегося в начальный момент времени. Если осколочные элементы, такие как Cs-137 и Sr-90 (периоды полураспада соответственно 30 и 29,12 лет) достаточно изолировать на 300 лет, то для трансурановых элементов Pu-239 и Am-243 (периоды полураспада 24065 и 7380 лет) нужно закладывать консервацию уже на сотни тысяч лет. А захоронение урана и его продуктов распада (^{238}U $T_{1/2}=4.47 \cdot 10^9$ лет; ^{235}U $T_{1/2}=7.04 \cdot 10^8$ лет; ^{234}U $T_{1/2}=2.445 \cdot 10^5$ лет; ^{226}Ra $T_{1/2}=1600$ лет) может представлять опасность неопределенно долгое время. В то же время известно большое количество месторождений и рудопроявлений урана, которые даже при значительных запасах не оказывают существенно влияния на качество окружающей среды. Организовывая могильники по моделям апробированным в природных условиях можно снизить экологический риск до минимума. В качестве одного из образцов для проектирования захоронений можно принять модель образования гипергенных урановых месторождений, которые образовывались из водных растворов с исходно низкой концентрацией рудного компонента. Используя разные алюмосиликатные и органические поглощающие радиоактивные элементы материалы, можно подобрать оптимальные композиции для большинства типов отходов, нарабатываемых предприятиями ядерной промышленности.

Геохимические предпосылки для проектирования могильников РАО

Геохимией накоплен большой объём данных по взаимодействию природных растворов и различных природных субстратов. Одним из первых эксперименты по хемосорбции уранила глинистыми минералами коллоидальной размерности проводил Э. Эблер, который после насыщения глин ураном наблюдал появление минералов урана в процессе старения коллоидов. Импульс для развития работ в этом направлении придала потребность в создании минерально-сырьевой базы ядерной отрасли и наработка жидких радиоактивных отходов. В конце 50-х годов Б.М. Ласкорин, С.С. Метальников и А.С. Терентьев рассматривали возможность извлечения урана из сульфат-хлоридных вод алюмо-, титано- и ферригелями, которые служат хорошими соосадителями $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, в том числе на соответствующих геохимических барьерах в зоне гипергенеза. Из растворов с содержанием урана 200 мг/л они высаживали 8,4 мг/см³ на боксите и до 60,1 мг/см³ на ферригеле [1]. Тогда же Е.В.Рожкова, Е.Г. Разумная, М.Б. Серебрякова и О.В. Щербак, оценивая роль сорбции в осадочных породах, концентрировали на монтмориллонитах от 0,06 до 0,33 % U, тогда как на каолинитах всего 0,01-0,02%. В 50-е годы уже было ясно, что для удаления остающихся в жидких хвостах радиоактивных примесей совершенно неэффективно использовать прямое осаждение [2]. В Англии эти растворы очищались пропусканием через ионообменные колонки с вермикулитом (ЕКО до 250 мг/100г). Насыщенный вермикулит удалялся как твердый отход [3]. Помимо урана катионообменные глинистые минералы со структурным мотивом 2:1 активно поглощают многие осколки деления (в частности Sr-90 и Cs-137), а также трансурановые элементы. Поглощение урана из сернокислых растворов каолинитом, иллиитом и монтмориллонитом исследовалось Г.М.

Алхазашвили, Б.В. Невским и И.М. Архаровой, которые нашли, что максимальная хемосорбция достигается из растворов с нейтральной реакцией (pH=7,0) [4]. Исследования ионообменных процессов между разбавленными растворами, содержащими радионуклиды, и смектитами широко ведутся в 70-е годы и позже за рубежом [5]. Начиная с середины 50-х годов постепенно утверждается взгляд о существенной роли глинистых составляющих осадков в качестве осадителя урана, выносимого водами из кор выветривания. Хотя глинистые минералы уступают по поглотительной способности фосфаторганическим и углеродорганическим соединениям, их аккумуляционная роль в отношении урана неоспорима. Это отчетливо проявляется в латеритных корках выветривания тропиков, субтропиков и, особенно в зонах окисления урановых месторождений с сульфидами, где практически отсутствуют органокомплексы. Во вторичных ореолах рассеяния глинистые минералы пород резко обогащены уранилом.

Начиная с трудов Б.Б. Полюнова и А.И. Перельмана [6-7] в геохимии активно развива-

ется понятие о геохимических барьерах – участках, где на небольшом расстоянии происходит существенное изменение одного или нескольких контролирующих параметров. При этом фазы, равновесные в одних условиях, становятся неравновесными при других и выпадают из раствора. По этому механизму сформированы многие месторождения полезных ископаемых и на его основе можно формировать искусственные залежи. Для накопления урана в природных условиях приповерхностной зоны самыми значимыми являются сорбционный, восстановительный с H_2S и глеевый геохимические барьеры. На этих барьерах и их сочетаниях сформировались многие экзогенные месторождения урана на юге Западно-Сибирской равнины: Далматовское, Добровольское, Тобольское, Сенжарское, Хохловское, Семизбайское (Зауралье, Сев. Казахстан), мелкие рудопроявления среднего течения р. Алей и Смоленское (Алтайский край), Пригородное (область Новосибирская), Малиновское (Кемеровская область) и Быстрое (Красноярский край) (рис 1).



Рис. 1. Схема размещения урановых месторождений на юге Сибири

Варианты практической реализации

Общим принципом для всех проектируемых могильников будет организация геохимических барьеров, на которых будут осаждаться загрязняющие компоненты. Инженерные решения систем очистки могут быть самыми разными, что зависит от объёма, формы и специфики отходов. Возможные варианты: сорбционные колонны, открытые отстойники, траншеи и т.д., для всех этих вариантов общим будет использование природных минеральных и органо-минеральных материалов для создания геохимического барьера. В Институте геологии разработаны системы очистки для разных типов отходов, ряд из кото-

рых получил реализацию на предприятиях топливно-ядерного цикла. В частности для захоронения урана и его дочерних продуктов нужно стремиться к образованию геохимических барьеров хемосорбционного типа на пересечении водного потока с богатыми минеральными сорбентами водопроницаемыми породами. В таких условиях в проектируемых накопителях радиоактивных элементов как и в природе, загрязненные воды, просачиваясь сквозь эти породы, будут очищаться от загрязняющих компонентов.

Одна из моделей реализации отстойника построенного с использованием принципов геохимических барьеров представлена на рис. 2.

СОЗДАНИЕ ЭКОБЕЗОПАСНЫХ АККУМУЛЯЦИЙ РАДИОНУКЛИДОВ НА ИСКУССТВЕННЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ ПО МОДЕЛЯМ ФОРМИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ АНОМАЛИЙ

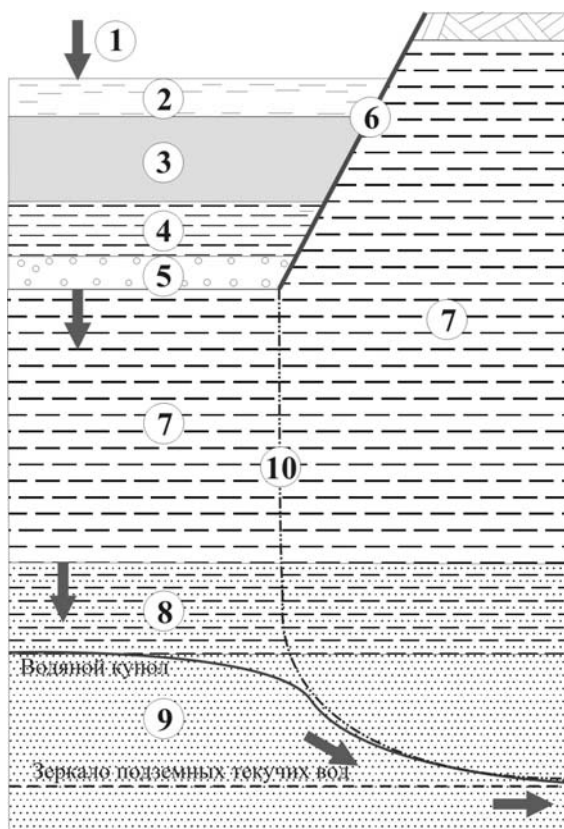


Рис. 2. Принципиальная геотехнологическая схема глубокой очистки технических вод от радионуклидов с удержанием их в составе твердых алюмосиликатных фаз, обладающих повышенными катионообменными и сорбционными свойствами:

1 – направление движения технических вод, 2 – слой отстаивающихся вод, 3 – слой шлама (технических илов): гашеная известь, карбонаты, моно- и полиураты кальция, содержание урана > 0,1%, 4 – алевро-иллитовая смесь (хемосорбирующий фильтрующий барьер), на которой происходит основная очистка технических вод, которая удерживает 97-99% уранила; 5 – гравийно-галечный слой, 6 – глиняный водоупор, 7 – лёссовидные покровные суглинки, на которых уран сорбируется глинистыми минералами и осаждаются гидроксидами Fe, Mn, Ti и др., кислотная волна улучшает проточность за счет разложения кальция, содержание урана в воде $\sim n \cdot 10^{-4}$ - $n \cdot 10^{-5}$ г/л, 8 – супеси, в которых воды продолжают очищаться до концентрации U $\sim n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-7}$ г/л.; 9 – пески, 10 – внешний контур формирующейся техногенной залежи

В настоящее время в Российской Федерации законодательно закреплена необходимость отказа от открытых захоронений ядерных отходов, однако на ряде предприятий такие отстойники продолжают использоваться до полного заполнения, и не исключен вариант изменения

законодательной базы если будет доказана надежность и безопасность таких хранилищ.

Отстойник спроектирован среди суглинистых отложений, которые подстилаются супесями и затем песками, важными параметрами при выборе места расположения хранилища являются: собственная сорбционная ёмкость суглинков, коэффициент фильтрации суглинков и положение верхнего водоносного горизонта. Среди суглинистых отложений формируется котлован, борта которого обваловываются глинами для создания водоупора, который препятствующего горизонтальной миграции неочищенных отходов. Для обеспечения равномерного растекания сбросных вод по его днище перекрывается слоем гравийно-галечной или щебнистой смеси. На нем располагается слой песчано-глинистой смеси с повышенной сорбционной ёмкостью, которая должна будет принять в себя подавляющую часть (97-99%) уранила. В качестве материала для этого слоя могут использоваться запасы бентонитовые глины (это необходимо для регулирования коэффициента миграции слоя) или другие глинистые минералы с высокой сорбционной ёмкостью. В рассматриваемой модели материалами для этого слоя были предложены иллиты одного из местных месторождений. Для их изучения было поставлено две серии экспериментов. В первом – определялся захват урана материалом без какой-либо предварительной химической подготовки. Во второй серии опытов материал тех же проб вначале модифицировался: предварительно обрабатывался в 20%-ном азотнокислом растворе. Как показали эксперименты обработка увеличила сорбирующий уран на 25-50%. Наивысшая сорбционная ёмкость среди необработанных проб достигала 32,4 мг на 100 г.

После обработки азотнокислым раствором поглощающий комплекс связывал уран в количестве 40 мг/100 г. При этом содержание урана в таких смесях возрастает с 1 г/т до 400 г/т, т.е. более чем в 400 раз. Такие иллиты вполне сравнимы по поглощающим свойствам с рядовыми бентонитами. В ходе статических экспериментов насыщение колонок варьировало от 14 мг/100г до 36 мг/100г, т.е. концентрация урана составила от 140 до 360 г/т и четко коррелировала с содержанием глинистой фракции в смесях, из которых состоят фильтрационные колонки. Расчетные значения ЕКО глинистых фракций очень близки друг к другу и сравнимы с таковыми, полученными в результате динамических испытаний.

После очистки на этом слое фильтрующиеся воды будут доочищаться в подстилаю-

ших покровных лессовидных суглинках и подвергаться свертыванию в супесях и песках, содержащих глинистые примеси. Во время многолетней подачи в хвостохранилище пульпы содержащиеся в ней взвеси уранатов кальция, гидроксидов кальция, карбонатов кальция и других твердых соединений будут накапливаться в виде илового слоя, постепенно увеличивающего свою мощность. Со временем в накапливающихся илах пойдут процессы кристаллизации аморфных осадков с увеличением размерности частиц, а также агрегация последних с увеличением порового пространства. Образующиеся в таких осадках гидраты, вероятно, не способны образовывать многослойные пленки прочно и рыхло связанной с их поверхностями воды. В ходе работы созданного барьера сверху от него будет нарастать слой уранатов, а снизу уранил-алюмосиликатных соединений. При этом геохимический хемосорбционный барьер продолжит эффективно препятствовать широкому разрастанию ореола урана в суглинках, а тем более в супесях и песках, в которых во время работы проточного реактора возникает линза отфильтрованных вод. Высота поднятия водяного купола зависит от объема технических растворов и рельефа водоносного горизонта.

Количество урана, которое способен законсервировать данный отстойник без заметной эмиссии в подземные воды, зависит от ёмкости поглощения урана и объема песчано-глинистой смеси, принимающей на себя основную массу растворенного урана. Суммарное количество урана в залежи может быть увеличено за счет добавки в гравийно-галечный горизонт металлического железа (скрап, крошка, стружка). Под действием технических растворов элементарное железо начнет окисляться до трехвалентного состояния с появлением гидроксида, хлопья которого при выпадении из раствора начнут интенсивно соосаждать $UO_2(OH)_2$. Коэффициент геохимического обогащения ураном коллоидов гидроксида железа весьма велик. В опытах по проливанью через колонки запесоченных бентонитов сбросных имитаторов растворов Красноярского ЭХЗ, содержащих нитрат уранила, в образующемся под действием кислотной волны хроматографическом слое $Fe(OH)_3$ небольшой мощности связывалось до 95% насыщавшего колонку урана. Аналогичным соосаждающим действием будут обладать $Al(OH)_3$ и $Si(OH)_4$, образующиеся при растворении кислыми растворами первичных и вторичных алюмосиликатов. Зо-

ли этих гидроксидов при коагуляции также будут соосаждать (но в меньших количествах) $UO_2(OH)_2$ с появлением в будущем при старении гелей ураноносных гиббситов, гиалитов (опалов) и аллофонов.

Отстойник эксплуатируется до момента заполнения чаши известковыми с уранатами илами. После этого он подлежит консервации – сформированная залежь должна быть снабжена сверху 30-50-сантиметровым водоупором (предпочтительно глиняным), чтобы исключить инфильтрацию через залежь атмосферных водных осадков. Над водоупором следует насыпать достаточной толщины слой грунта и почвы, организовав соответствующие посадки растений. Желательно навсегда исключить создание в непосредственной близости от могильника водных бассейнов, которые могут вступить через какие-то части сформированного тела в гидравлическую связь с грунтовыми водами. В этой искусственной залежи наиболее обогащенным будет верхний слой технических илов состоящий из гашеной извести, карбонатов и труднорастворимых моно- и полиуратов кальция. Концентрация урана в слое находится на уровне $n \approx 0,1\%$. Под ним расположится слой с содержанием $0,04\%$ урана, который примет на себя основной объем растворенного урана. Следующим по степени обогащения окажется слой суглинков с содержанием $0,0067\%$ урана. Под ним расположится линзовидный шлейф (ореол) рассеяния техногенного урана в супесях и песках с содержанием до $0,0005-0,001\%$ урана (рис. 3).

Эволюция могильника после консервации

После запечатывания залежи из нее постепенно начнет вытесняться атмосферным воздухом свободная в гравитационном отношении вода и практически вся залежь очутится в зоне аэрации. Слоистая залежь могильника в течении первых лет освободится от гравитационной воды. В ней останется конституционная, гидроксильная и гидратная вода в составе минералов и отчасти капиллярная вода. При уплотнении осадков и старении коллоидов затем начнется частичная потеря в небольших объемах капиллярной и связанной воды, что приводит к медленному перераспределению вещества, перекристаллизации и собирательной кристаллизации твердых фаз. Значительная часть сорбированного урана будет сегрегирована в форме самостоятельных минералов урана – силикатов и оксидов.

СОЗДАНИЕ ЭКОБЕЗОПАСНЫХ АККУМУЛЯЦИЙ РАДИОНУКЛИДОВ НА ИСКУССТВЕННЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ ПО МОДЕЛЯМ ФОРМИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ АНОМАЛИЙ

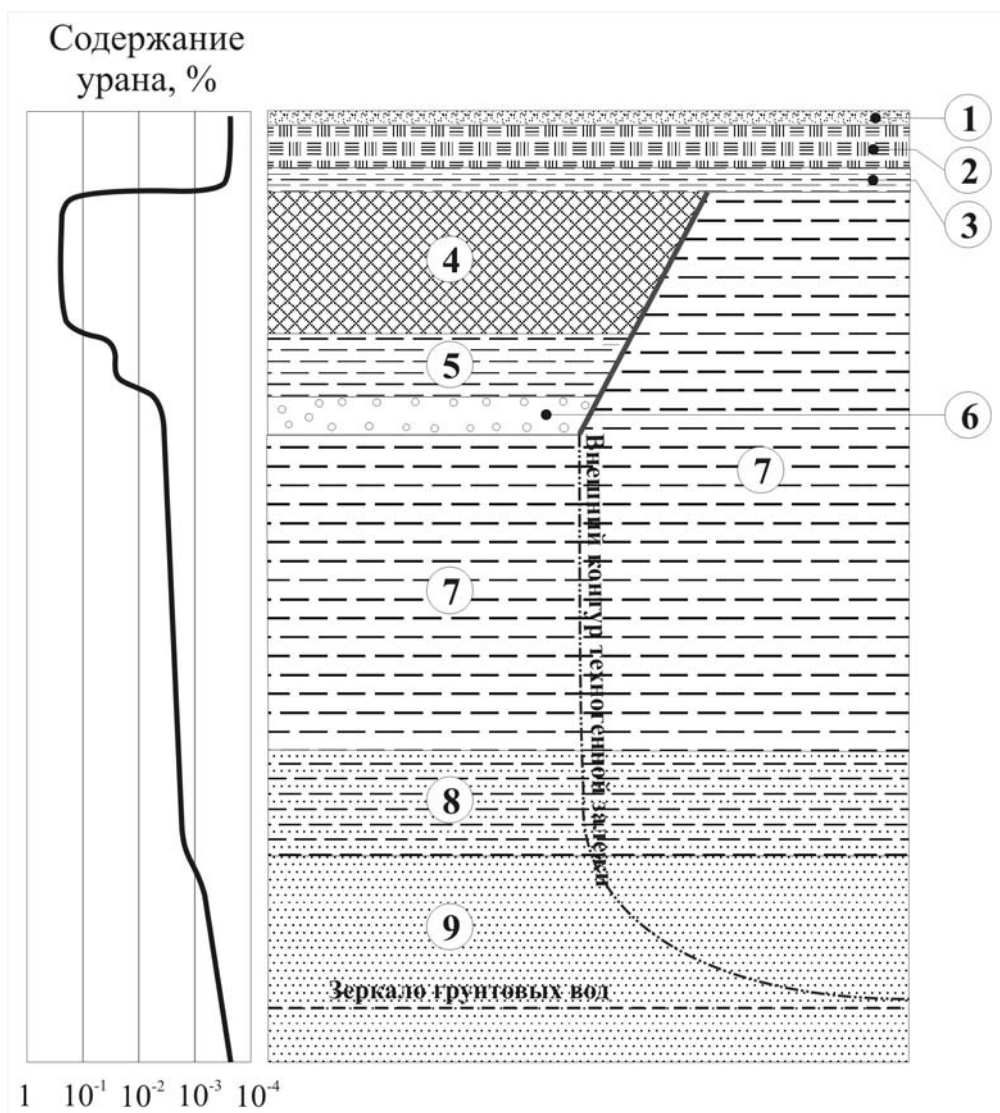


Рис. 3. Строение запечатанного могильника РАО:

1 – слой почвы; 2 – насыпной грунт; 3 – глиняный водоупор; 4 – слой шлама (технических илов): гашеная известь, карбонаты, моно- и полиуранаты кальция, содержание урана > 0,1%; 5 – алевроглинистый сорбционный барьер, содержание урана ~ 0,04%; 6 – гравийно-галечный слой; 7 – лёссовидные покровные суглинки, содержание урана ~ 0,007%; 8 – супеси, содержание урана ~ 0,003%; 9 – пески, содержание урана ~ 0,001%

Труднорастворимые аморфные уранаты кальция (или двойные уран-кальциевые оксиды), накопившиеся в илах будут испытывать только раскристаллизацию. Так как залежь находится над уровнем грунтовых вод, а сверху перекрыта гидроизолирующим слоем, то она не будет подвержена подземной химической денудации.

Долгосрочные прогнозы поведения нужно составлять с учетом изменения тектонической активности региона. Возможны три сценария: а) залежь остается над водоносным горизонтом, перекрытая водоупорным слоем глин; б) при вздымании поверхности перекрывающие горизонты размываются под действием поверхност-

ной денудации и породы с высокими содержаниями выходят на поверхность; в) при погружении залежь опускается ниже уровня подземных вод. Первый сценарий наиболее оптимален – обогащенные породы не контактируют с подземными и поверхностными водами и радиоактивные элементы остаются в пределах залежи. При втором сценарии в результате воздымания поверхности усилится боковой твердый и жидкий поверхностный сток. Труднорастворимые уранаты при попадании в среду в результате эрозии начнут рассеиваться с твердым стоком в песчано-глинистом материале, при этом их концентрация на расстоянии первых километ-

ров будет соизмерима с природными нерудными россыпями уран-содержащих минералов. Более растворимые силикаты и оксиды урана будут разрушаться с образованием концентраций в воде не выше природного фона для вод ($n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-7}$ г/л). Вынос урана из слоя алевроглинистого сорбционного барьера и лёссовидных покровных суглинков в растворенной форме составит первые килограммы в год и сопоставим с выносом урана из слоя незагрязненных суглинков того же объема. В третьем сценарии при опускании нынешней поверхности и, как следствие, обводнении залежи грунтовыми водами, заметно проявит себя восстановительный режим, и U^{6+} будет переходить в U^{4+} . Соединения четырехвалентного урана весьма труднорастворимы [9], и заметного обогащения ураном подземных вод не произойдет. Уран в близких к фоновым концентрациям $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-8}$ г/л будет выноситься с подземным стоком, что не отразится на экологической характеристике территории.

Главный эффект осуществления данной модели могильника – это его согласованность и уравновешенность с вмещающими образованиями. В результате мы имеем объект по всем основным параметрам аналогичный природным аккумуляциям, примеры которых широко представлены практически во всех климатических зонах. Используя принципы, заложенные при проектировании предложенной модели, можно создавать очистные сооружения фактически для любых типов отходов ядерной промышленности, что в свою очередь послужит стимулом для развития атомной энергетики.

Предложенный проект отстойника был разработан для одного из предприятий Мина-

тома РФ, он прошел необходимые экспертизы и согласования среди природоохранных ведомств. К сожалению, по ряду причин экономического характера его реализация была остановлена на стадии проектирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ласкорин Б.М., Метальников С.С., Терентьев А.С. Извлечение урана из природных вод // Тр. 2-й Междунар. конф. По мирному использованию атомной энергии. Т.3. – М.: Атомиздат, 1959. – С. 259-265.
2. Рожкова Е.В., Разумная Е.Г., Серебрякова М.Б., Щербак О.В. Роль сорбции и концентрации урана в осадочных породах // Тр. 2-й Междунар. конф. По мирному использованию атомной энергии. Т.3. – М.: Атомиздат, 1959. – С. 13-33.
3. Даусон Д., Лонг Г. Химия в ядерной энергетике. – М.: Госатомиздат, 1962. – 195 с.
4. Алхазашвили Г.М., Невский Б.В., Архарова И.И. Результаты экспериментального изучения сорбции урана из сернокислых растворов каолинитом, иллитом и монтмориллонитом // Атомная энергия. – 1964. – Т. 16. – С. 54-68.
5. Shiao S.-U., Rafferty P., Meyer R.E. Ion-exchange equilibria between montmorillonite and solutions of moderate to high ionic strength // Radioactive Waste in Geologic Storage. American Chemical Society. – 1979. – P. 297-324.
6. Польшов Б.Б. Кора выветривания. – Л.: Из-во АН СССР, 1934. – 342 с.
7. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. – М: Недра, 1968. – 330 с.
8. Богуславский А.Е., Ковалев В.П. Перераспределение U, Ra, Th и K-40 в ландшафтах Приобского плато и Восточной Кулунды // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – Т. 11, N 6. – С. 893-906.
9. Основные черты геохимии урана. – М.: Изд. АН СССР, 1963. – 352 с.