

ПОВЕДЕНИЕ Pu В УСЛОВИЯХ ПОДЗЕМНОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ОЯТ

Гаськова О.Л. (ИМП СО РАН), Букаты М.Б. (ТФ ИГНГ СО РАН)

gaskova@uiggm.nsc.ru; факс: (3832) 33-27-92 тел: (3832)33-30-26

При решении проблемы удаления из экосферы радионуклидов трансурановой группы, требуемый срок изоляции которых составляет сотни тысяч и даже миллионы лет, главное значение приобретает геологическая среда. К моменту, когда, возможно, она останется единственным барьером (500-1000 лет), уровень безопасности хранилища будет в основном определяться интенсивностью миграции в ней Pu и Am, которые входят в структурную решетку уранинита ($\text{UO}_{2(s)}$). Критерии выбора геологических сред для захоронения ВАО в настоящее время научно обоснованы [1]. Установлено, что главным условием высокой устойчивости минералов урана являются восстановительные близейтральные свойства подземных вод или ничтожное их количество в районе могильника. Например, в Германии и США в настоящее время активно разрабатывается концепция захоронения отходов в соляных выработках (Gorleben and Salado salt formations), в Швеции – в гранитах (Äspö site), в США – миоценовых риолитовых туфах (Yucca Mountain в Южной Неваде). По авторитетному мнению [2] «в целом по петрофизическим свойствам породы повышенной основности более благоприятны для строительства могильников ВАО, чем граниты, гнейсы и другие породы кремнекислого состава».

При построении модели предполагалось, что репозиторий ОЯТ размещен в скальной породе “максимально неблагоприятного” гранитного состава по [3]. Через определенное время после его консервации происходит насыщение трещинного пространства вмещающих пород подземными водами. Расчеты в гетерофазной 12-компонентной системе H-O-K-Na-Ca-Mg-Fe-Al-Si-S-C-Pu проводились по алгоритму GIBBS с использованием банка термодинамической информации UNITHERM (пакет программ “HCh”) [4]. Для плутония взяты данные из БД NAGRA [5].

Результаты расчетов показали, что при 25°C (P_{sat}) устойчивой оказывается ассоциация Q, Ab, Micr, Musk, Epid, Mg-chlorite, F-apatite, CaF_2 . Преобладающими по массе переменного-валентных компонентов и, следовательно, потенциал задающими ред-окс условий в растворе являются пары дафнит + эпидот – пирит; дафнит – пирит или дафнит – гематит в зависимости от вариаций отношения вода/порода и включенных в модель минералов. При равновесных pH 9,4 – 10 ед., значения Eh их очень близки (от -0,45 до -0,33 V). В этих условиях Pu в растворе ($4 \cdot 10^{-11}$ моль/л) присутствует в виде $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$ в равновесии с PuO_2 (hydr, aged). Именно так в базе данных [5] обозначается гидролизованная, но прошедшая старение твердая фаза диоксида Pu(IV). Отметим, что в открытой системе (до Eh 0,4V и $p\text{CO}_2 = -3,0$) ситуация практически не изменяется.

Yucca Mountain является единственным из проектируемых объектов долгосрочного захоронения ВАО в аэробных условиях. Поскольку имеются надежные данные по составу вод из водонасыщенных горизонтов непосредственно ниже захоронения, например [6], то есть возможность оценить в них возможную концентрацию растворенного Pu. Оказалось, что вода (well J-13 at the YM) пересыщена по отношению к кварцу, гетиту или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и Mg-хлориту; при увеличении концентрации Al на 0,5 лог. ед. появляется гидролизированный монтмориллонит (таблица). Несколько иной набор минералов “выпадает” при использовании программы и БД WATEQ4F [7], специально предназначенной для моделирования состава грунтовых и поверхностных вод. Одно несомненно, что образуется большое число коллоидов, преимущественно состава $\text{SiO}_{2(\text{am})}$ или $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$, значительно меньшее $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или смектитов. Концентрация Pu в растворенной форме не превышает значения $4,1 \cdot 10^{-11}$ моль/л даже в этих условиях. Эта величина находится на уровне ПДК для вод, предназначенных для бытового использования.

В то же время, тестовые испытания на планируемых и действующих полигонах захоронения и особенно экспериментальные данные по растворимости облученных фаз U и Pu свидетельствуют об устойчивых концентрациях $\text{Pu} \geq 10^{-8}$ моль/л и даже до 10^{-6} моль/л именно в восстановительных условиях в водах из гранитных пород [8, 9, 10, 11]. Причина этого, в общем, ясна – локальное изменение редокс-потенциалов, возникающее благодаря α -радиолизу воды и хлоридных сред, растворение нестехиометрических и аморфных фаз (радиационно наведенный эффект препятствует их “старению”), перенос Pu в коллоидной форме (частицы 0.001-1 мкм).

Состав вод (well J-13 at the YM [6]) и количество выпавших минералов

Катион, mmol/L	Анион, mmol/L	Минералы,% параметры ("HCh")	Минералы, Индекс Насыщения* ("WATEQ4F")
Na ⁺ 1.99	F ⁻ 0.11	SiO ₂ , 96.5	Allophane (a, p) ±0.4
K ⁺ 0.129	Cl ⁻ 0.20	FeOOH 0.3	[Al(OH) ₃] _(1-x) [SiO ₂] _x
Li ⁺ 0.009	NO ₃ ⁻ 0.14	Mg-chlorite 3.2	Halloysite
Ca ⁺⁺ 0.324	SO ₄ ²⁻ 0.19	traces of montmoril.	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ·nH ₂ O -0.044
Mg ⁺⁺ 0.083	SiO ₂ 1.02	PuO ₂ (hydr, aged)-,	Silica gel SiO _{2(am)} +0.025
Mn ⁺⁺ >0.0001	HCO ₃ ⁻ 2.1	Eh = 430 mV,	Chalcedony SiO ₂ +0.559
Fe ^{2+/3+} >0.001	PH = 7.4	log f _{O2} = -23.5	Calcite CaCO _{3(cr)} -0.776
Eh = 430 mV		pH = 7.6	Ferrihydrite +1.5

* ИН = 0±0.3 означает равновесие в пределах погрешности расчетов

Термодинамическое моделирование позволяет провести и более детальные исследования. По данным [9], у поверхности ОЯТ в тех же самых водах [6] окислительный потенциал будет ~600mV, это означает интенсивное растворение PuO_{2(s)} и повышение расчетных концентраций комплексов PuO₂(CO₃)⁻ с небольшой долей карбонатных комплексов Pu(VI) до 3·10⁻⁹ моль/л. Буферируемые средой редокс условия уже на небольшом удалении (или через некоторое время) приводят к тому, что эти комплексы оказываются в неустойчивом состоянии окисления и являются источником формирования наночастиц PuO₂·nH₂O_(am), ведь общая методика приготовления коллоида в лаборатории, например, как раз и заключается в создании локально пересыщенного раствора, что ведет к образованию зародышей твердой фазы, уже имеющей физическую поверхность раздела. Последующая коагуляция и рост должны приводить к падению концентраций в растворе с увеличением размера частиц [12]:

$$\log K_{sp}^0 (\text{particle size } d) = -58 \pm 1 + 23/d \text{ (nm)}$$

где K_{sp}^0 – константа растворимости по [5]. Однако, данное уравнение не имеет отношения ко времени этого процесса, а есть сведения, что, например, для Th (IV) в течение 100-400 дней не происходит изменений в размере частиц [13]. Вполне возможно, что в растворе устанавливается устойчивое метастабильное (steady state) состояние Pu(OH)_{4(aq)} ⇌ PuO₂·2H₂O_(am), а образование псевдоколлоидов, т.е. захват плутония другими коллоидными частицами, обычно представленными глинистыми минералами, кремнеземом, гидроксидами железа, хлоритом и т.д., идет по механизму адсорбции первых и соосаждения вторых.

В то же время, экспериментальные данные [12] наглядно свидетельствуют о том, что захват Pu снижается в ряду гематит >> кремнистые коллоиды > монтмориллонит (равные концентрации коллоидов). Количество их может быть легко оценено в расчетах типа приведенных в таблице. Кроме того, (гидр)оксиды железа прочно удерживают Pu, а кремний и монтмориллонит легко высвобождают при изменении условий окружающей среды. Таким образом, роль петрохимического состава вмещающих пород может быть рассмотрена еще и с этой точки зрения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ проектов 02-05-64623 и 03-05-64548)

Литература

1. Подземное захоронение радиоактивных отходов. 1981. Основное руководство. Вена: МАГАТЭ, 56 с.
2. Лавров Н.П., Омеляненко Б.И., Величкин В.И. // 1994. Геоэкология. №6. С. 3.
3. Богатилов О.А., Косырева Л.В., Шарков Е.В. 1987. Средние химические составы магматических горных пород // М.: Недра, 152 с.
4. Шваров Ю.В. 1999 // Геохимия. №4. С. 431.
5. NAGRA/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01 // Technical report 02-16, 2002.
6. Harrar J.E., Carley J.F., Isherwood W.F., Raber E. 1990. Report of the Committee to review the use of J-13 well water in Nevada nuclear waste storage investigations.
7. Ball J.W., Nordstrom D.K. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic database // U.S. Geological Survey. 1991.

8. *Runde W., Conradson S.D., Efurud D.W., et al.* 2002 // *Appl. Geochem.* 17. P. 837.
9. *Finn P.A., Hoh J.S., Wolf S.F. et al.* 1996 // *Radiochim Acta.* 75. P 65. 1
10. *Амосов П.В.* 2002 // *Геоэкология.* №6. с. 506.
11. *Лаверов Н.П., Омельяненко Б.И., Юдинцев С.В.* 2003 // *Геология рудных месторождений.* 45. №1. С. 3.
12. *Fanghanel Th., Neck V.* 2002 // *Pure Appl. Chem.* 74. N10. P. 1985.
13. *Bitea C., Muller R., Neck V., Walter C., Kim J.I.* 2002 // *Proc. E-MRS Spring Meeting, Symp. Colloid.* Strasbourg, France.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПИГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/geoecol-5.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна