

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Родионова Анастасия Андреевна

**Относительная эффективность сорбции Cs, Sr, Ra, Am, Pu, Np и U на
минералах при глубинном захоронении радиоактивных отходов**

1.4.13 – Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в лаборатории Дозиметрии и радиоактивности окружающей среды на кафедре радиохимии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

- Научный руководитель** – **Петров Владимир Геннадиевич**, кандидат химических наук
- Официальные оппоненты** – **Кулюхин Сергей Алексеевич**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, заместитель директора института по научной работе
- Тюпина Екатерина Александровна**, кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», доцент
- Уткин Сергей Сергеевич**, доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук, заведующий отделением анализа долгосрочных рисков в сфере обеспечения ядерной и радиационной безопасности

Защита диссертации состоится «20» марта 2024 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 10, ауд. 308.

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru (А.В. Северин, учёный секретарь диссертационного совета МГУ.014.6), skigirla@mail.ru (А.А. Родионова, соискатель)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/2867>

Автореферат разослан «__» февраля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



А.В. Северин

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Развитие атомной энергетики невозможно без решения проблем, связанных с безопасным обращением с радиоактивными отходами (РАО). Особую опасность для окружающей среды представляют высокоактивные отходы (ВАО), содержащие в своём составе долгоживущие радионуклиды, которые требуют большей степени локализации и долговременной изоляции от окружающей среды.

Мировым сообществом признано, что до момента реализации технологий трансмутации долгоживущих радионуклидов наиболее эффективным методом изоляции ВАО является их захоронение в глубокие геологические формации. В настоящее время в мире продолжается активный поиск наиболее перспективных площадок с различной геологической структурой для захоронения ВАО, в основном это глины, кристаллические породы и солевые формации.

В России реализуется проект по созданию пункта окончательной изоляции РАО 1 и 2 класса на участке «Енисейский» Нижнеканского массива (НКМ) на территории Красноярского края. Для обоснования безопасности хранилища предварительно планируется создание подземной исследовательской лаборатории (ПИЛ). Технология захоронения ВАО подразумевает их размещение в условиях герметичной изоляции, создаваемой мультибарьерной системой защиты, которая включает в себя как инженерные (матрица с ВАО, контейнер и глинистый буфер), так и природные барьеры безопасности (вмещающие кристаллические породы).

Вмещающие породы являются последним барьером, препятствующим попаданию радионуклидов в окружающую среду, поэтому необходимо в полной мере оценить их вклад в удерживание радионуклидов на достаточно длительном промежутке времени. С этой целью требуется проведение прогнозного моделирования миграции радионуклидов в районе будущего захоронения. Получение количественных параметров, характеризующих сорбционные свойства самих вмещающих пород по отношению к целевым радионуклидам, является одним из важнейших составляющих набора исходных данных для геомиграционного моделирования.

Породы участка «Енисейский» отличаются весьма разнообразным минеральным составом, поэтому исследование общих закономерностей сорбции радионуклидов породами, слагающими место будущего захоронения, должно быть дополнено пониманием роли отдельных минеральных фаз. Особое значение представляют минералы, заполняющие трещины, которые могут стать как основными путями миграции радионуклидов, так и зонами их удерживания.

Целью данной работы стало определение количественного вклада отдельных минералов вмещающих пород участка «Енисейский» в сорбцию радионуклидов с различным химическим поведением.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Разработка методического подхода количественного анализа микрораспределения Cs, Sr, Ra, Am, Pu, Np и U на минеральных фазах пород с использованием цифровой радиографии и программ обработки изображений;
2. Установление параметров относительной эффективности сорбции (ОЭС) исследуемых радионуклидов на минеральных фазах цельных образцов пород участка «Енисейский» на основе разработанного методического подхода;

3. Проведение сравнительной оценки коэффициентов распределения Cs, Sr, Ra, Am, Pu, Np и U на порошках отдельных минералов и параметров ОЭС радионуклидов для цельных образцов пород;

4. Проведение сорбции Cs, Sr, Am на образцах трещиноватых пород участка «Енисейский» в условиях влияния различных температур и установление параметров ОЭС представленных радионуклидов на отдельных минералах пород с помощью разработанного методического подхода.

Научная новизна

1. Впервые разработан методический подход количественного анализа микрораспределения радионуклидов на различных минеральных фазах кристаллических пород с использованием цифровых радиограмм и изображений, полученных методом растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ с РСМА).

2. Впервые предложено использовать параметр относительной эффективности сорбции (ОЭС) радионуклидов на минеральных фазах кристаллических пород для количественной оценки микрораспределения Cs, Sr, Ra, Am, Pu, Np и U.

3. На основе разработанного методического подхода впервые установлен количественный вклад вторичных минералов зон трещиноватости в сорбцию Cs, Sr, Am в условиях влияния различных температур путём получения значений ОЭС радионуклидов на отдельных минеральных фазах пород.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в получении количественных параметров сорбции и микрораспределения радионуклидов на минеральных фазах цельных пород участка «Енисейский» с целью проведения дальнейшего прогнозного моделирования поведения радионуклидов в условиях будущего захоронения ВАО. На основе полученных данных по сорбции радионуклидов и проведения моделирования была определена глубина проникновения растворов, содержащих Cs, Sr, Am, в толщу трещиноватого образца породы участка «Енисейский». Параметр ОЭС может быть применен для определения поверхностных коэффициентов распределения радионуклидов на отдельных минералах цельного образца породы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный методический подход определения ОЭС радионуклидов на отдельных минеральных фазах позволяет количественно проанализировать микрораспределение Cs, Sr, Ra, Am, Pu, Np и U на минеральных фазах пород и установить вклад каждой фазы полиминеральной системы в удерживание радионуклидов.

2. Новый параметр ОЭС учитывает одновременное влияние нескольких минеральных фаз и дополняет традиционный подход (расчеты на основе коэффициентов распределения) к количественной оценке сорбции радионуклидов на вмещающих породах будущего пункта глубинного захоронения РАО.

3. Микрораспределение Cs, Sr, Am на трещиноватых образцах пород свидетельствует о доминирующей роли вторичных минеральных фаз пород участка «Енисейский» при сорбции радионуклидов в условиях влияния различных температур.

Методология и методы исследования. В работе использовался комплекс современных инструментальных методов исследования: жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия, альфа-спектрометрия, цифровая радиография с использованием запаасающих пластин Imagine Plate, РЭМ

с РСМА, рентгенофлуоресцентная спектрометрия с микронным разрешением (микро РФЛА), метод физической адсорбции-десорбции азота (БЭТ). Сравнительный анализ радиограмм и РЭМ-изображений проводился с использованием программы ImageJ (Wayne Rasband, США), для автоматизации процесса применялась программа, разработанная на основе языка программирования Python с применением пакетов scikit-image и scikit-learn. Для определения процентного содержания минералов на поверхности цельного образца породы была применена программа обработки изображений ENVI (L3Harris Geospatial, Boulder, США).

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.13 – Радиохимия по области исследований: состояние и распределение радионуклидов в различных фазах, методы радиохимического анализа, автордиография, проблемы обращения с радиоактивными отходами, формы существования и миграции радионуклидов в природных средах.

Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью полученных результатов, сопоставимостью расчетов ОЭС двумя независимыми методами, представительностью используемых в совокупности инструментальных методов и контролем правильности (повторные измерения, расчет неопределенности и др.). Результаты исследования базируются на обширном материале, представленном образцами нескольких кернов трех скважин участка «Енисейский».

Личный вклад автора заключается в подготовке образцов пород участка «Енисейский» и порошков минералов к сорбционным экспериментам; проведении экспериментов; применении цифровой радиографии для изучения микрораспределения радионуклидов на минералах образцов пород участка «Енисейский»; анализе состава образцов пород по данным РЭМ с РСМА; разработке методического подхода количественного анализа микрораспределения радионуклидов на образцах пород участка «Енисейский».

Апробация результатов. Результаты диссертационной работы представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и российских научных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» 2017 г., 2018 г. (Москва, Россия); XII конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия» 2017 г. (Москва, Россия); Российская конференция по радиохимии «Радиохимия» 2018 г., 2022 г. (Санкт-Петербург, Россия); 27-ая Международная конференция по ядерным трекам и радиационным измерениям «27th International Conference on Nuclear Tracks and Radiation Measurements» 2017 г. (Страсбург, Франция); Третья международная научно-практическая конференция «Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров» 2021 г. (Москва, Россия); Международная конференция по геохимии и смежным дисциплинам «Goldschmidt» 2021 г. (онлайн); Международная конференция по химии «Ядерный топливный цикл – NFC3» 2021 г. (онлайн).

Публикации. Основные материалы работы отражены в 15 публикациях, в том числе 4 статьи в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 2 статьи в рецензируемых научных изданиях и 9 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 119 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, полученных результатов и их обсуждения, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка цитируемой литературы, содержащего 215 наименований. Работа содержит 44 рисунка и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы её цель и основные задачи, показаны научная новизна работы и её практическая значимость, а также изложены положения, выносимые на защиту.

Раздел 1 (Обзор литературы) состоит из трех подразделов. В первом кратко описана проблема обращения с РАО и рассмотрены концепция окончательной изоляции ВАО в среде вмещающих пород и проект по размещению хранилища на участке «Енисейский». Второй подраздел посвящён взаимодействию радионуклидов с вмещающими горными породами, в том числе рассмотрены химические процессы, оказывающие влияние на миграцию радионуклидов в подземных водах, проанализированы механизмы и модели, характеризующие удерживание радионуклидов на минеральных фазах вмещающих пород, сорбционные свойства кристаллических пород, исследуемых за рубежом и в России, а также закономерности сорбции отдельных радионуклидов на минеральных фазах, входящих в состав горных пород. В третьем подразделе представлено краткое заключение к обзору литературы.

Раздел 2 (Экспериментальная часть) работы содержит детальное описание рассматриваемых образцов пород/минеральных фаз, условий проведения сорбционных экспериментов на примере различных радионуклидов (^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{90}Sr , ^{241}Am , $^{237,239}\text{Np}$, $^{239,240}\text{Pu}$ и $^{232,238}\text{U}$), а также основных методов исследования.

Раздел 3 (Результаты и их обсуждение) включает: разработку методического подхода количественного анализа микрораспределения радионуклидов на минеральных фазах цельных пород участка «Енисейский»; определение значений ОЭС радионуклидов на основе разработанного методического подхода; установление сорбционных свойств минералов участка «Енисейский» на основании валовых сорбционных экспериментов с последующим сравнением поведения радионуклидов в полиминеральной и мономинеральной системах; изучение микрораспределения радионуклидов на минералах пород участка «Енисейский» с учетом трещиноватых зон, в том числе при варьировании температуры; установление сорбционного поведения цезия на минералах зон трещиноватости в одно- и двухкомпонентных системах.

3.1 Разработка методического подхода определения параметра относительной эффективности сорбции радионуклидов на минеральных фазах

С целью проведения количественной оценки сорбционной способности минералов, входящих в состав цельных образцов пород, по отношению к Cs, Sr, Ra, Am, Np, Pu и U и получения параметра ОЭС, характеризующего вклад отдельных минеральных фаз цельных образцов пород в сорбцию радионуклидов, был разработан методический подход, схема которого приведена на рис. 1.

Методический подход включает в себя следующие стадии: приготовление плоскополированных препаратов; проведение сорбционных экспериментов; определение минеральных фаз с использованием РЭМ с РСМА; получение изображений радиограмм препаратов для установления пространственного распределения сорбированных радионуклидов на поверхности образцов; проведение сравнительного анализа радиограмм и РЭМ изображений; расчет параметра ОЭС. Особое внимание в разработанном методическом подходе уделяется двум заключительным этапам, на которых проводится сравнение радиограмм образцов и РЭМ-изображений и получение параметра ОЭС.

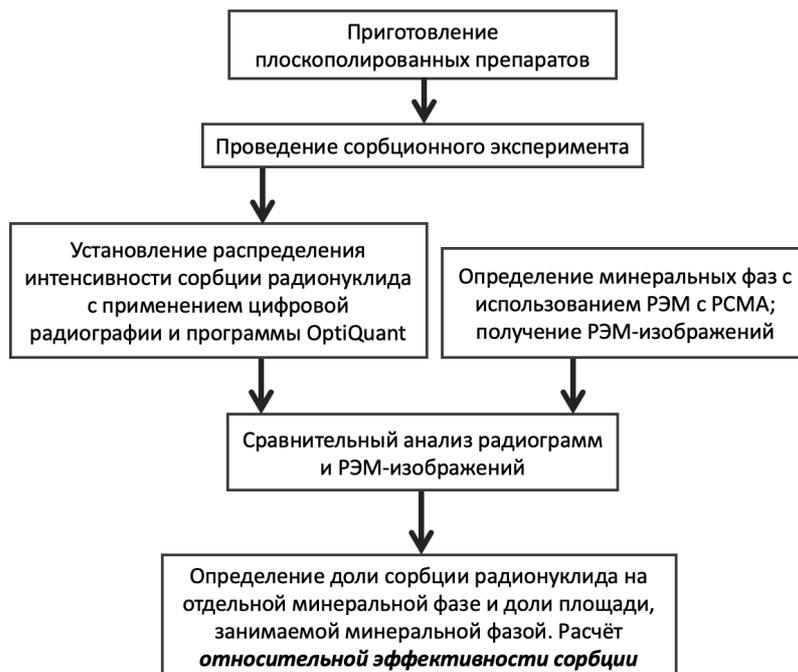


Рисунок 1 – Блок-схема методического подхода определения параметра относительной эффективности сорбции радионуклидов на минералах цельных образцов пород.

Данные этапы были реализованы с применением программы обработки изображений ImageJ (*метод 1*) и программных пакетов scikit-image и scikit-learn на основе языка программирования Python в случае полуавтоматического способа (*метод 2*).

Метод 1. Суть данного метода заключается в преобразовании черно-белого изображения радиограммы, полученного в программе OptiQuant, в индексированное 16-цветное изображение в программе ImageJ. Для этого на радиограмме выделяется интересующая область, и применяется таблица цветового поиска Lookup table (LUT) (рис. 2).

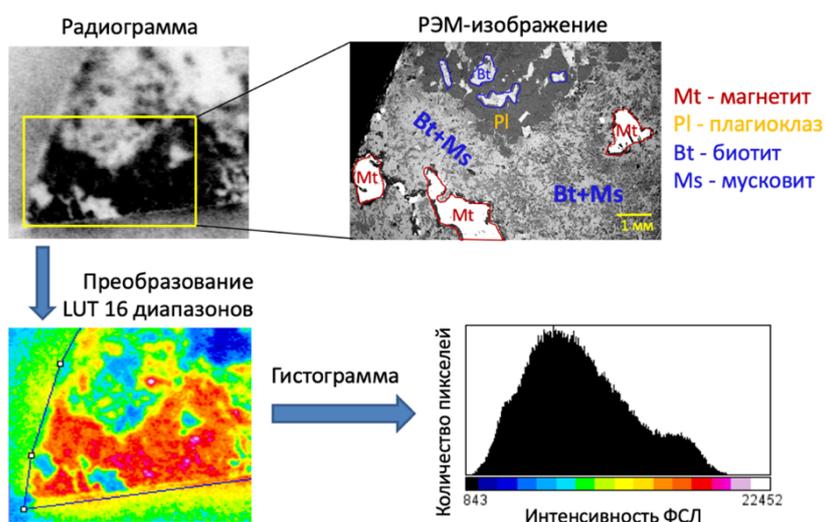


Рисунок 2 – Схема метода сравнительного анализа радиограмм и РЭМ-изображения (*метод 1*) для определения параметра относительной эффективности сорбции на примере сорбции радия на образце породы участка «Енисейский» с глубины 166 м.

В результате весь диапазон интенсивности фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) разбивается на 16 цветных диапазонов. Данное преобразование позволяет упростить визуализацию и последующее сопоставление радиограмм с идентифицированными минеральными фазами/ассоциациями минералов, отмеченных на РЭМ-изображении (рис. 2).

Количественный анализ радиограмм проводится в программе ImageJ путем получения гистограмм интенсивностей, демонстрирующих зависимость интенсивности ФСЛ от количества пикселей (рис. 2). Интенсивность ФСЛ в каждом пикселе радиограммы прямо пропорциональна значению запасенной энергии излучения и, следовательно, активности сорбированного радионуклида, а количество пикселей определяет площадь препарата. Таким образом, исходя из распределения интенсивности ФСЛ по площади препарата, можно определить долю сорбированного радионуклида на установленных минеральных фазах/ассоциациях минералов, а также долю площади данных минеральных фаз/ассоциаций минералов.

Последним этапом разработанного методического подхода является определение параметра ОЭС, рассчитываемого по формуле (1).

$$\text{ОЭС}_{i,j} = \frac{I_{i,j}/I_{j,0}}{S_i/S_0} \quad (1),$$

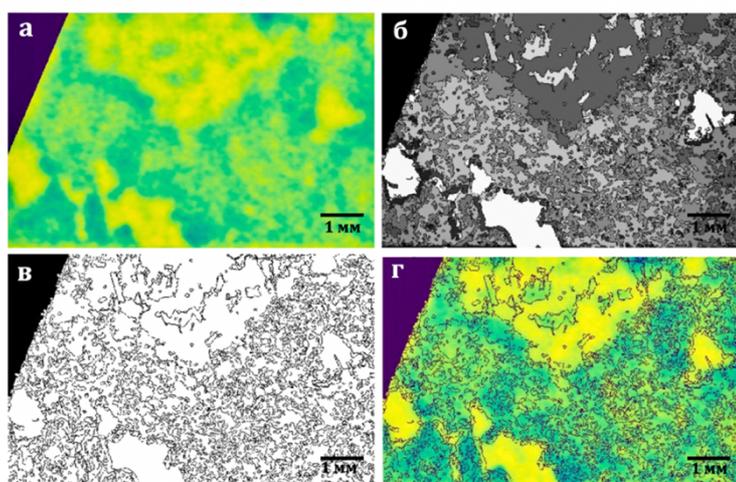
где $\text{ОЭС}_{i,j}$ – относительная эффективность сорбции радионуклида j на минеральной фазе i ; $I_{i,j}$ – интенсивность ФСЛ, пропорциональная количеству радионуклида j , сорбированного на минеральной фазе i ; $I_{j,0}$ – интенсивность ФСЛ, пропорциональная количеству радионуклида j , сорбированного на общей поверхности образца, контактирующей с раствором, S_i – поверхность минеральной фазы i , S_0 – общая поверхность образца, контактирующая с раствором.

Недостатком данного метода является сложность в разграничении минеральных фаз, которые по интенсивности сорбции попадают в одинаковый диапазон ФСЛ. Для таких случаев рассчитывались суммарные доли сорбции радионуклидов на минеральных фазах.

Метод 2. В полуавтоматическом методе сравнительный анализ радиограмм и РЭМ-изображений осуществляется в разработанной программе с применением пакетов scikit-image и scikit-learn на основе языка программирования Python. Для проведения сравнения РЭМ-изображение и радиограмма приводятся к одинаковому размеру для последующего автоматического наложения их друг на друга. Затем полученные изображения включают в исходный код программы, в которой сравнение изображений и обработка гистограмм проводится автоматически. Иллюстрация метода 2 приведена на рис. 3. Основными этапами сравнительного анализа радиограммы и РЭМ-изображения в данном случае являются:

- Применение медианного фильтра для получения более качественного изображения радиограммы путем удаления шумов и достижения приемлемого уровня сглаживания (рис. 3а);
- Кластеризация РЭМ-изображения с целью разделения минеральных фаз на основании различных интенсивностей пикселей, используя диаграмму смежности регионов (рис. 3б);
- Бинаризация РЭМ-изображения для получения черно-белого изображения с отображением четко очерченных границ минеральных фаз (рис. 3в);
- Наложение бинаризованного РЭМ-изображения на обработанную радиограмму (рис. 3г);
- Определение доли сорбции радионуклидов на каждой минеральной фазе и доли площади, занимаемой минеральной фазой;

- Определение параметра ОЭС для минеральной фазы, входящей в состав исследуемого образца (формула (1)).



а) преобразованное изображение радиограммы сорбции радия; б) сегментированное РЭМ-изображение образца; в) бинаризованное РЭМ-изображение образца; г) автоматическое наложение бинаризованного РЭМ-изображения на преобразованное изображение радиограммы

Рисунок 3 – Иллюстрация полуавтоматического метода сравнения радиограмм и РЭМ-изображений для определения параметра относительной эффективности сорбции на примере сорбции радия образце породы участка «Енисейский» с глубины 166 м.

В отличие от метода 1, основанном на применении программы ImageJ, полуавтоматическим методом 2 удалось разграничить некоторые минеральные фазы, для которых интенсивность ФСЛ попадает в одинаковый диапазон, что показано на примере сорбции нептуния (таблица 1). Сравнивая результаты, полученные двумя методами, можно отметить их сходимость на примере кварца и биотита, для которых значения ОЭС совпадают, а в случае монацита значения ОЭС также являются близкими (таблица 1).

Таблица 1 – Значения относительной эффективности сорбции (ОЭС) нептуния на минералах/ассоциациях минералов образца Р12 участка «Енисейский».

Метод 1 – сравнительный анализ радиограмм и РЭМ-изображений с использованием программы ImageJ; метод 2 – полуавтоматический метод сравнения. КПШ – калиевые полевые шпаты

Минеральные фазы	Значения ОЭС нептуния	
	Метод 1	Метод 2
кварц	0,8±0,2	0,8±0,2
калиевые полевые шпаты (КПШ)	*	0,8±0,2
(КПШ+ альбит)	1,1±0,2	**
(альбит + биотит)	1,2±0,2	**
альбит	*	0,9±0,2
биотит	1,4±0,2	1,4±0,2
монацит	2,5±0,3	2,2±0,3

* В некоторых случаях методом 1 не удастся разграничить минеральные фазы по интенсивностям ФСЛ, поэтому значения ОЭС представлены для смеси минералов.

** Методом 2 удалось разделить смесь минеральных фаз и определить значения ОЭС для отдельных минералов.

Таким образом, на основании разработанного методического подхода (рис. 1) впервые установлен параметр ОЭС, характеризующий вклад отдельных минеральных фаз цельных образцов пород участка «Енисейский» в сорбцию различных радионуклидов.

3.2, 3.3 Установление сорбционных свойств минералов участка «Енисейский» по отношению к радионуклидам в случае полиминеральных и мономинеральных систем

Согласно описанному в подразделе 3.1 методическому подходу рассмотрены сорбционные свойства минеральных фаз цельных образцов пород участка «Енисейский» по отношению к ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{241}Am , $^{237,239}\text{Np}$, $^{239,240}\text{Pu}$ и $^{232,238}\text{U}$. В результате для каждой минеральной фазы определены значения параметра ОЭС определенного радионуклида, что позволило оценить сорбционные свойства минералов в условиях их конкуренции (полиминеральная система).

Для обоснования полученных значений нового параметра ОЭС проведены валовые сорбционные эксперименты на порошках минералов (мономинеральная система), входящих в состав пород участка «Енисейский» зоны НКМ (таблица 2) в тех же условиях, в которых рассматривалась сорбция на цельных образцах пород.

Таблица 2 – Минеральные фазы, входящие в состав изученных образцов пород участка «Енисейский» из скважин P10, P11, P12

Классификация		Минералы	Формула
Каркасные силикаты		Кварц	SiO_2
		Калиевые полевые шпаты	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
		Альбит	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
		Цеолиты	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ca}(\text{Sr}), \text{K}_2, \text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Слоистые силикаты	Слюды	Мусковит Биотит	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{OH}, \text{F}]_2$
	Группа хлоритов	Хлорит	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6$
	Глины	Каолинит	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
Островные силикаты		Гранат Эпидот	$\text{Mg}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ $\{\text{Ca}_2\} \{\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}\} (\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$
Карбонаты		Кальцит	CaCO_3
Фосфаты		Апатит Монацит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$ CePO_4
Оксиды		Магнетит Ильменит Рутил	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ FeTiO_3 TiO_2

Сорбция радионуклидов изучалась на примере следующих минеральных фаз (таблица 2): кварц, мусковит, биотит, кальцит, апатит и магнетит с удельными поверхностями ($\text{м}^2/\text{г}$): 0,4; 12,3; 4,9; 0,2; 67,1 и 1,3 соответственно. В результате установлены коэффициенты распределения (K_d , мл/г) Cs, Sr, Am, Np, Pu и U на рассмотренных минеральных фазах при различных соотношениях жидкой и твердой фаз (Ж/Т).

На основании полученных данных, характеризующих сорбционные свойства отдельных минералов, проведены сравнение поведения радионуклидов в мономинеральной и полиминеральной системах и выбор наиболее сорбционно-эффективных минеральных фаз по отношению к каждому изученному элементу.

В случае сорбции цезия (рис. 4а) отмечено, что преимущественными фазами его удерживания как в случае полиминеральной системы, так и в случае мономинеральной являются слоистые силикаты – биотит и мусковит, что в свою очередь объясняется их слоистой структурой, характеризующейся наличием ионообменных центров, которые принимают непосредственное участие в сорбции одно- и двухзарядных катионов [1].

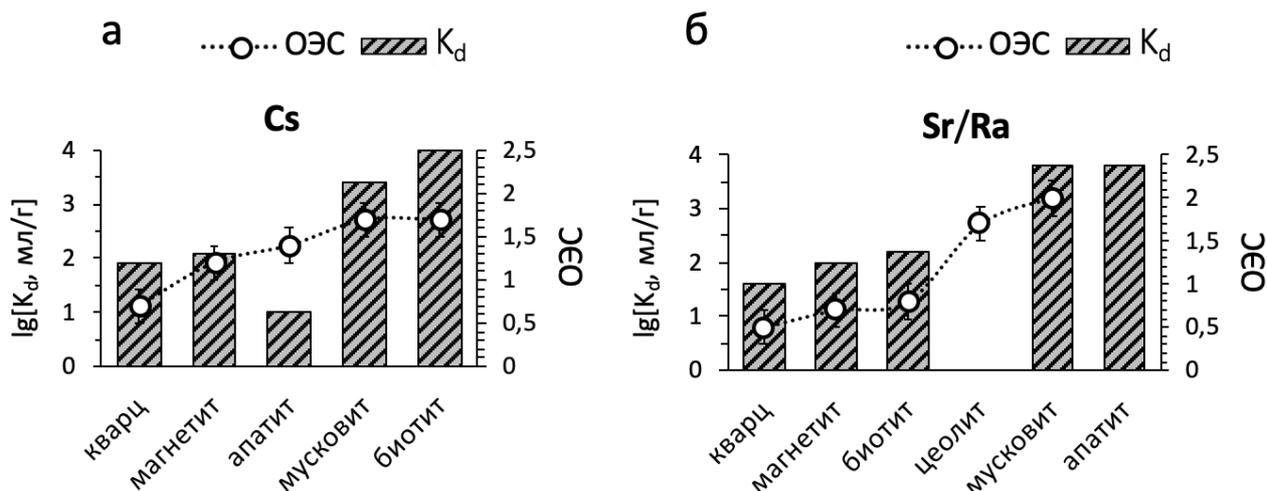


Рисунок 4 – Количественные параметры сорбции цезия (а), стронция и радия (б) на различных минеральных фазах мономинеральной системы (K_d) и полиминеральной системы минералов (усредненные значения ОЭС) пород участка «Енисейский».

Стронций и радий являются двухвалентными элементами, поэтому для них характерно схожее поведение в обеих системах. Вследствие низкого заряда и большого ионного радиуса радия и стронция предпочтительным механизмом сорбции для них является ионный обмен, что объясняет полученные максимальные значения по степени сорбции и ОЭС на слоистом силикате мусковите (рис. 4б); в некоторых работах также отмечается возможность механизма комплексообразования на поверхности [2,3]. Другими эффективными фазами по отношению к сорбции данных элементов отмечены минеральные фазы цеолита и апатита [4]. Исходя из значений ОЭС (0,5–0,7), отмечено, что наименее сорбционно-эффективным по отношению к сорбции одно- и двухвалентных элементов является кварц, тогда как в мономинеральных экспериментах значение K_d для кварца может достигать 10⁴ мл/г в случае сорбции цезия (рис. 4). Также стоит отметить, что в мономинеральной системе разница в сорбции между минералами, обладающими низкой и высокой эффективностью, может различаться на несколько порядков величины, тогда как в полиминеральной системе она изменяется только в несколько раз. Например, в случае стронция, исходя из значений K_d, разница в сорбции на кварце и мусковите составляет два порядка, тогда как значения ОЭС различаются в три раза.

При проведении сравнения сорбционных свойств минералов по отношению к америцию на основании полученных значений ОЭС можно отметить различие минеральных фаз по эффективности сорбции (рис. 5). Тогда как, исходя из приведенных значений K_d , невозможно было

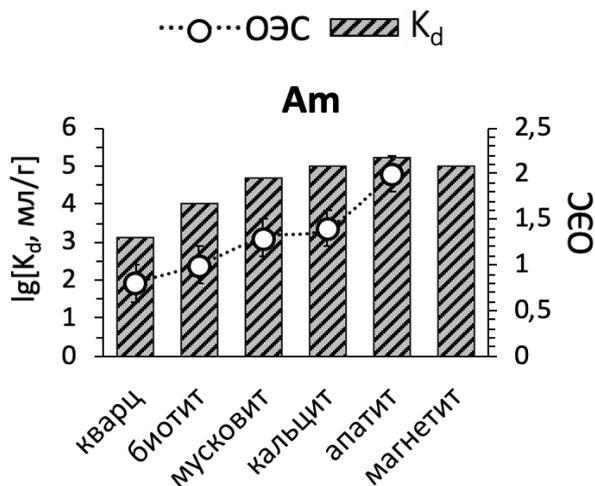


Рисунок 5 – Количественные параметры сорбции америция на различных минеральных фазах мономинеральной системы (K_d) и полиминеральной системы минералов (усредненные значения ОЭС) пород участка «Енисейский».

установить наиболее сорбционно-эффективные фазы, так как америций в большинстве случаев удерживается количественно ($K_d \sim 10^5$ мл/г для мусковита, магнетита, гидроксиапатита и кальцита).

В литературе отмечено, что основным механизмом сорбции америция является комплексообразование на поверхности минералов, в особенности это касается минералов, содержащих комплексообразующие анионы CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , к которым как раз относится апатит, чем возможно и объясняется его высокая сорбционная способность [5].

Преимущественными фазами сорбции для плутония в случае мономинеральной и полиминеральной систем являются апатит и магнетит (рис. 6а).

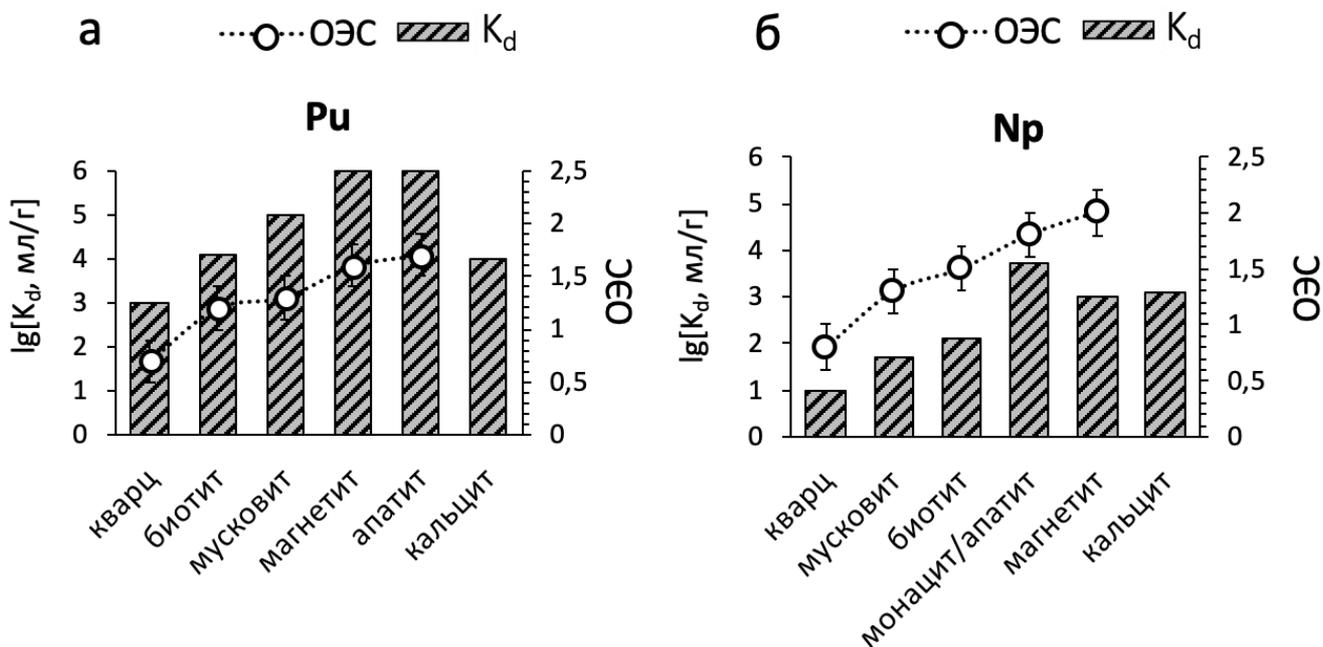


Рисунок 6 – Количественные параметры сорбции плутония (а) и нептуния (б) на различных минеральных фазах мономинеральной системы (K_d) и полиминеральной системы минералов (усредненные значения ОЭС) пород участка «Енисейский».

Высокое сродство плутония по отношению к апатиту, также как и в случае с америцием, объясняется образованием поверхностных комплексов. Также отмечена эффективность сорбции

магнетита по отношению к плутонию, который в восстановленной форме Pu(IV) обладает большим сродством к поверхности данного минерала [6].

Высокая сорбционная способность фосфатов (монацит, гидроксиапатит) и карбонатов (кальцит) по отношению к нептунью также может объясняться механизмами образования комплексов на поверхности (рис. 6б) [7]. Эффективность магнетита можно обосновать тем, что в его составе присутствует Fe(II), которое способно восстанавливать Np(V) до Np(IV), для которого характерно образование наиболее стабильных комплексов с поверхностью сорбента. Среди слоистых силикатов был выделен биотит, который обладает средними сорбционными свойствами

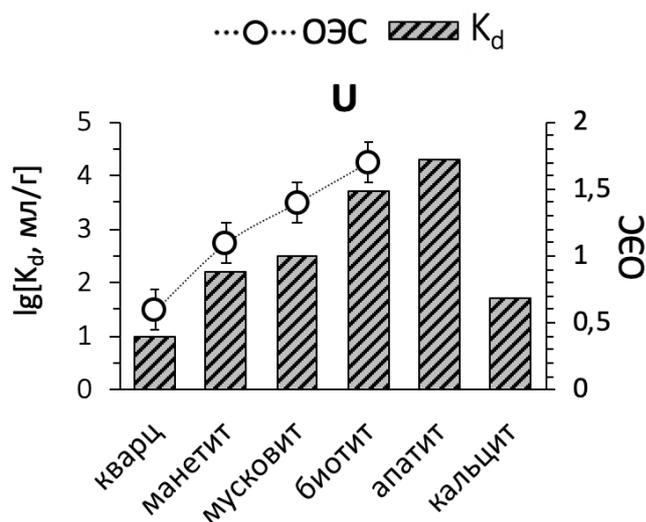


Рисунок 7 – Количественные параметры сорбции урана на различных минеральных фазах мономинеральной системы (K_d) и полиминеральной системы минералов (усредненные значения ОЭС) пород участка «Енисейский».

мономинеральных экспериментов преимущественными фазами сорбции для урана являются гидроксиапатит и биотит.

Сравнительный анализ сорбционных свойств минеральных фаз в полиминеральной и в мономинеральной системах показал согласованность данных по ОЭС и значениям K_d радионуклидов, что подчеркивает достоверность ранее разработанной методики. Однако количественно разница в сорбции между минералами, обладающими низкой и высокой эффективностью, в мономинеральной и полиминеральной системах сильно отличается: для значений K_d на несколько порядков, для ОЭС – не более чем в четыре раза.

3.4 Изучение микрораспределения Cs, Sr, Am на минеральных фазах пород с наличием трещиноватых зон

Известно, что породы участка «Енисейский» характеризуются наличием трещин, которые могут стать основными путями переноса радионуклидов. При этом трещины выполнены тонкодисперсными минералами, что может сыграть значительную роль в удерживании радионуклидов.

что возможно связано с тем, что в составе данного минерала также присутствует Fe(II).

Для урана тенденция поведения, как в мономинеральной системе, так и в полиминеральной системе сохраняется (рис. 7). При этом как наиболее эффективными минеральными фазами по отношению к сорбции урана были выделены слоистые алюмосиликаты: мусковит и биотит (ОЭС равны 1,4 и 1,7 соответственно), для которых характерно наличие краевых участков (FES-центры), способствующих удерживанию урана по механизму комплексобразования на поверхности [8]. Исходя из данных

Для изучения сорбционных свойств пород участка «Енисейский» с учетом наличия минералов-заполнителей трещин был выбран цельный образец из скважины P11, который представлял собой гидротермально измененный хлоритизированный гнейс с присутствием кварц-кальцитовых и цеолитовых жил. На основании данных РЭМ с РСМА установлено, что в состав трещиноватого образца P11 входят следующие минералы: хлорит, эпидот, калиевые полевые шпаты, альбит, цеолит, кварц, рутил, кальцит (формулы минералов приведены в таблице 2).

Сорбционные свойства трещиноватого образца гнейса были исследованы по отношению к ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am . В результате определены коэффициенты распределения (K_d) Cs, Sr, Am, рассчитанные на площадь поверхности данного образца ($\text{мл}/\text{см}^2$): 6,6; 0,9; 26,1 соответственно. Таким образом, сорбционная способность изученного образца по отношению к радионуклидам увеличивается в ряду $\text{Sr} < \text{Cs} < \text{Am}$, где америций является наиболее удерживаемым радионуклидом на образце.

Для изучения микрораспределения Cs, Sr, Am на минеральных фазах образца трещиноватого гнейса получены черно-белые изображения радиограмм трех соответствующих дисков после проведения сорбционных экспериментов. Установлено, что Cs и Sr распределяются по поверхности образца крайне неравномерно (рис. 8).

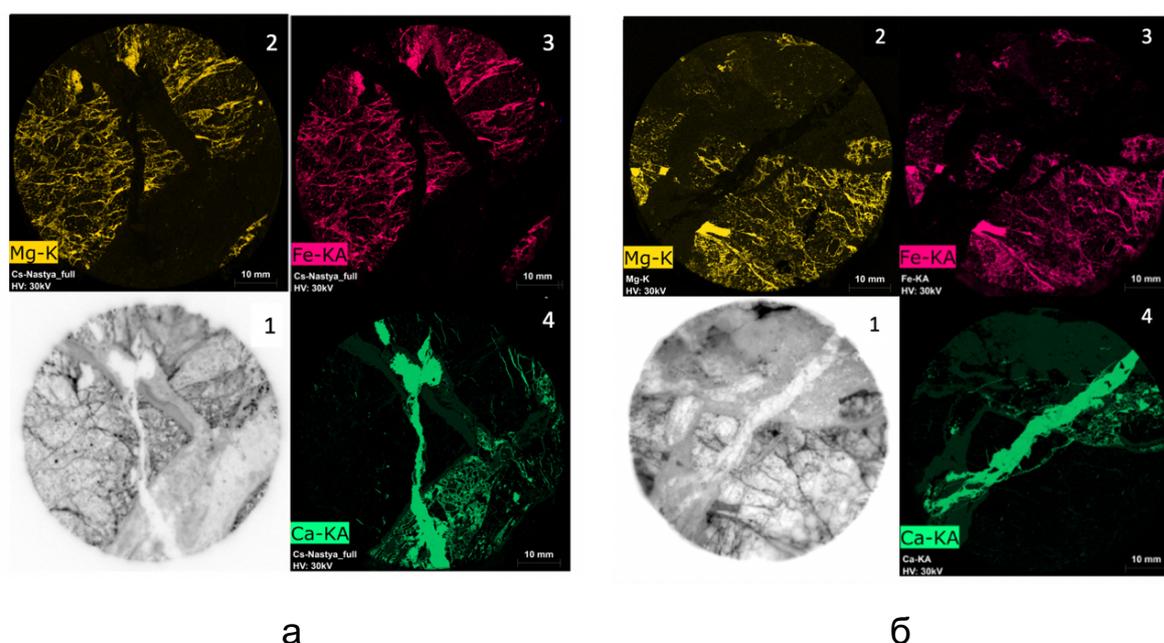
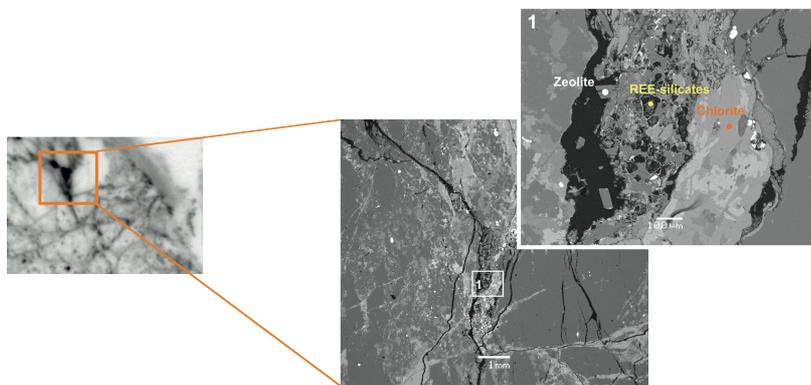


Рисунок 8 – 1 – радиограмма сорбции Cs (а) и Sr(б) на трещиноватом образце гнейса P11, 2,3 – элементные карты по распределению Mg и Fe на поверхности образца (идентификация хлорита), 4 - элементная карта по распределению Ca на поверхности образца (идентификация кальцита).

Установлено, что Cs и Sr преимущественно сорбировались на вторичном минерале – хлорите, который является заполнителем трещин, а также в зонах с выкрошенными минеральными фазами – цеолит, силикаты редкоземельных элементов (РЗЭ) и хлорит. Эти результаты были подтверждены как методом рентгеновской флуоресценции (микро РФЛА) при построении элементных карт (рис. 8), так и методом РЭМ с РСМА (рис. 9) при более детальном рассмотрении поверхности образца в местах локализации радионуклидов (затемненные области радиограммы).



Chlorite –хлорит, REE-silicates – силикаты РЗЭ, Zeolite – цеолит

Рисунок 9 – Распределение цезия на минералах-заполнителях трещины (радиограмма слева, РЭМ-изображения справа).

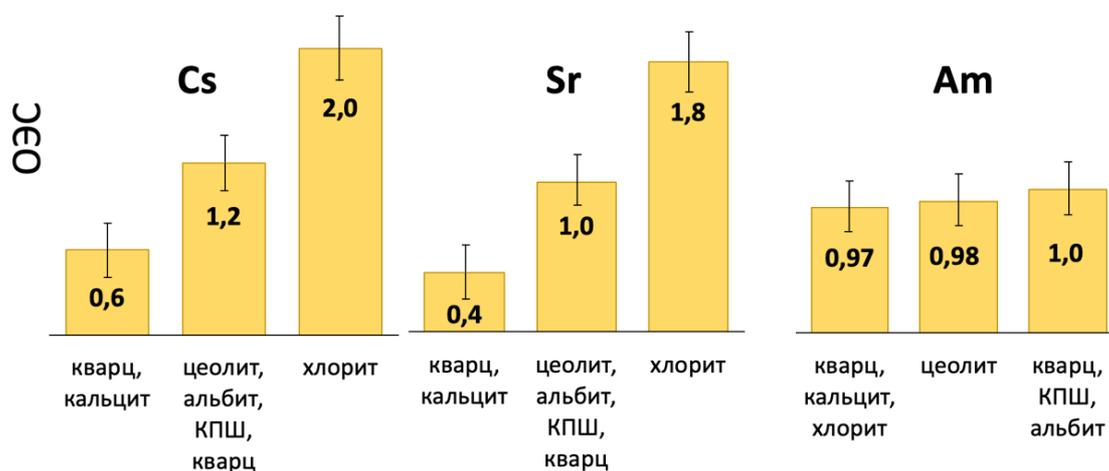
Показано, что минеральные фазы кварца, полевого шпата и кальцита характеризуются низкой эффективностью сорбции по отношению к Cs и Sr.

Схожее поведение стронция и цезия может объясняться аналогичным механизмом их сорбции на минеральных фазах. Однако сорбция стронция может происходить по двум механизмам: ионный обмен и образование

внешнесферных комплексов на поверхности минералов.

В случае америция было отмечено равномерное распределение по минеральным фазам трещиноватого образца породы, что можно объяснить его характерной количественной сорбцией на минералах, которое мы наблюдали в мономинеральных экспериментах (см. подраздел 3.3). С другой стороны, при рассмотрении параметров ОЭС в полиминеральной системе на примере образцов P12 установлено, что преимущественной фазой сорбции для америция является апатит. Так как в составе трещиноватого образца гнейса P11 не встречается данная минеральная фаза, то подтвердить ранее сделанный вывод не представлялось возможным.

Помимо качественной оценки распределения Cs, Sr, Am на поверхности трещиноватого образца гнейса, получены значения параметра ОЭС изученных радионуклидов на отдельных минералах/ассоциациях минералов исследуемого образца (рис. 10).



КПШ-калиевые полевые шпаты

Рисунок 10 – Данные по относительной эффективности сорбции (ОЭС) цезия, стронция и америция на минералах/ассоциациях минералов образца трещиноватого гнейса P11.

Сравнивая данные по распределению радионуклидов на образцах гнейсов из скважин P11 и P12, можно отметить схожие значения ОЭС. В случае одновалентного цезия наиболее сорбционно-эффективными фазами являются слоистые алюмосиликаты, для образца P12 (рис. 4а) – мусковит и

биотит со значениями ОЭС 1,7–1,8; для трещиноватого образца P11 (рис. 10) – хлорит со значением ОЭС 2. Для двухвалентных радия и стронция преимущественными фазами также являются слоистые алюмосиликаты. Радий сорбировался на мусковите со значением ОЭС 2 в случае образца P12 (рис. 4), в то же время стронций эффективно удерживается хлоритом, найденным в трещиноватом образце P11 (рис. 10). Для америция ОЭС для большинства минеральных фаз составляют значения около 1 за исключением минеральной фазы апатита, найденной в образце P12 (рис. 5).

3.5 Поведение цезия на порошках минералов-заполнителей трещин в одно- и двухкомпонентных системах

Для установления вклада отдельных минеральных фаз зон трещиноватости в сорбцию радионуклидов изучено поведение цезия на раздробленных минеральных фазах кварца, биотита и цеолита NaA, которые имитировали минеральные фазы зон трещиноватости в образце P11. Исследование сорбции цезия на вышеописанных минеральных фазах проводили в системах двух типов: однокомпонентных, где минералы представлены по отдельности, и двухкомпонентных, где минералы были сгруппированы в системы: кварц-биотит и кварц-цеолит NaA.

Показано, что сорбция цезия в двухкомпонентной системе двух минеральных фаз биотита и кварца протекает эффективнее, чем суммарная сорбция тех же минеральных фаз по отдельности, хотя в случае системы цеолит-кварц разница между суммарной сорбцией отдельных минералов и сорбцией в двухкомпонентной системе не наблюдается.

Сорбция цезия на раздробленных минеральных фазах однокомпонентных и двухкомпонентных систем охарактеризована количественно путем определения параметров (мл/г) (таблица 3).

Таблица 3 – Коэффициенты распределения (K_d) цезия на минеральных фазах в однокомпонентных и двухкомпонентных системах (кварц-биотит, кварц-цеолит) и параметры ОЭС для двухкомпонентных систем

Системы	lg [K_d , мл/г]			ОЭС
	Минералы	Однокомпонентная система	Двухкомпонентная система	
кварц-биотит	кварц	0,51±0,40	0,18±0,11	0,2±0,1
	биотит	3,08±1,12	3,43±2,30	1,1±0,2
кварц-цеолит	кварц	0,51±0,40	0,40±0,18	0,1±0,1
	цеолит	3,64±2,00	3,66±2,32	1,0±0,2

Установлено, что значения K_d для биотита и цеолита достигают порядка 10^3 мл/г как в однокомпонентной, так и в двухкомпонентной системах, при этом сорбционная эффективность цеолита выше, чем у биотита, что может объясняться различной природой сорбентов (так, цеолит NaA – синтетический сорбент, а биотит имеет природное происхождение), а также различием в удельной поверхности минералов (цеолит NaA – $11,7$ м²/г; биотит – $4,9$ м²/г). Также стоит отметить, что значения K_d для кварца на три порядка ниже, чем у биотита (рассматривался нами как аналог хлорита), что сильно отличается от разницы в значениях ОЭС между хлоритом и смесью кварца с кальцитом в двухкомпонентной системе образца P11 (рис. 10).

Для проведения сравнительной оценки вклада минеральных фаз полиминеральной системы, представленной цельным образцом породы P11, с двухкомпонентной системой, представленной смесью минералов, имитирующих минеральное выполнение трещин образца P11, нами рассчитаны параметры ОЭС цезия для смеси порошков минеральных фаз (таблица 3). Следует отметить, что разница в значениях ОЭС цезия между двумя минеральными фазами двухкомпонентных систем кварц-биотит и кварц-цеолит на порядки ниже, чем разница в значениях K_d .

Сравнивая результаты ОЭС цезия на хлорите и кварце с примесью кальцита цельного образца P11 с соответствующими результатами в случае биотита и кварца в двухкомпонентной системе смешанных порошков минералов можно отметить, что значения ОЭС цезия на хлорите и кварце с кальцитом различаются в три раза (рис. 10), тогда как в случае биотита и кварца значения ОЭС различаются в 5 раз (таблица 3). Таким образом разница в значениях лежит в пределах одного порядка. Такая разница может объясняться различной поверхностью представленных минеральных фаз, так как на цельном образце поверхность минеральных фаз была шлифована и рассчитывалась как геометрическая площадь без учета пористости, тогда как удельная поверхность порошков была определена методом БЭТ. Второе различие заключается в том, что при дроблении минералов возможно образование дополнительных сорбционных центров за счёт появления внутренней удельной поверхности, что способствует удерживанию радионуклидов.

3.6 Изучение микрораспределения Cs, Sr, Am на минеральных фазах пород с наличием трещиноватых зон в зависимости от температуры

Поведение радионуклидов в среде вмещающих пород в условиях пункта глубинного захоронения РАО определяется повышенной температурой, которая обусловлена присутствием тепловыделяющих радионуклидов в отходах.

Для установления удерживающих свойств вмещающих пород с наличием минералов-заполнителей трещин, а также изучения микрораспределения Cs, Sr, Am на данных минералах в зависимости от температуры нами был использован образец P10 участка «Енисейский». Данный образец представлял собой гнейс из зоны изменения, характеризующийся наличием цеолитовых жил. На основании данных РЭМ с РСМА установлено, что в состав образца P10 входят следующие минеральные фазы: хлорит (слоистый силикат), эпидот (островной силикат), калиевые полевые шпаты, альбит, цеолит, кварц (каркасные силикаты), магнетит (оксид), что в целом совпадает с минеральным составом трещиноватого образца P11, за исключением отсутствия кальцита в образце P10 (таблица 2).

Показано, что при 25 °С наименее удерживаемым элементом является стронций со значением коэффициента распределения (K_a) 6 мл/см² (рис. 11), в то время как америций и цезий удерживаются значительно лучше (K_a 16 мл/см²). Таким образом можно считать, что полученные данные частично совпадают с ранее полученными данными по сорбции данных элементов на образце P11, где стронций также оказался слабоудерживаемым по сравнению с остальными элементами. При этом с ростом температуры до 50–70 °С отмечено, что сорбция стронция протекает эффективнее, чем сорбция цезия. Так, при 70 °С значения K_a для стронция составляет 63 мл/см², а в случае цезия – 25 мл/см² (рис. 11).

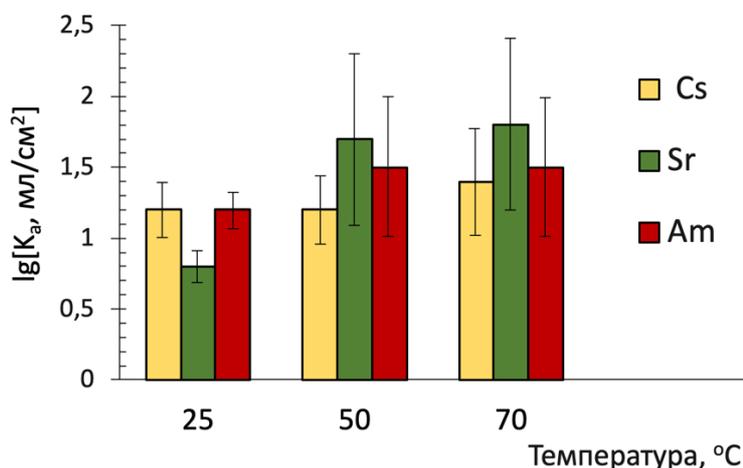
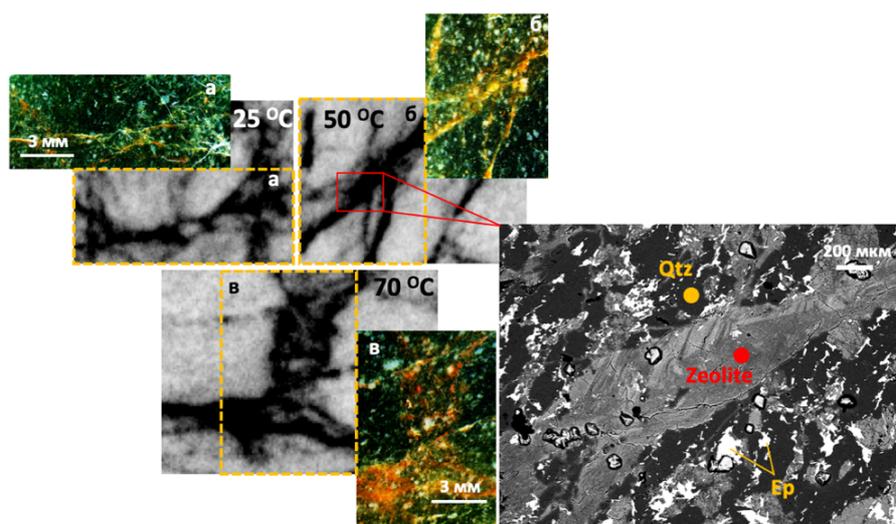


Рисунок 11 – Коэффициенты распределения (K_d) Cs, Sr, Am на поверхности образца P10 при различных температурах; $I=0,01$ моль/л.

что может быть связано с положительными значениями энтальпии образования комплексов на поверхности минералов. Незначительное увеличение значений коэффициентов распределения на поверхности образца P10 между 25 и 50–70 °C также характерно для америция. При этом стоит отметить, что в случае 50 и 70 °C значения K_d оказались равными – 32 мл/см².

На рис. 12 приведено распределение цезия при трех различных температурах.



а, б, в: радиограммы сорбции цезия при 25, 50 и 70 °C (изображения с оранжевыми рамками); а, б, в: оптические изображения участков исследуемого образца (цветные изображения), соответствующие черно-белым радиограммам; справа – РЭМ-изображение с отмеченными минеральными фазами образца, соответствующее области, выделенной красной рамкой, на радиограмме (50 °C). Qtz – кварц, Zeolite – цеолит, Ep – эпидот

Рисунок 12 – Распределение Cs на минеральных фазах поверхности образца P10 в зависимости от температуры.

В результате анализа данных цифровой радиографии установлено неравномерное распределение Cs, Sr и Am на поверхности образца P10 при всех температурах. Показано, что вне зависимости от температуры среды цезий, стронций и америций преимущественно удерживаются на Ca(Sr)-цеолите, который относится к вторичным минералам, формирующим минеральный состав

трещин. В нашем случае Ca(Sr)-цеолит был найден в составе цеолитовых жил образца P10. Эпидот и полевые шпаты продемонстрировали среднюю сорбционную способность по отношению цезию, стронцию и америцию. Наименее эффективной фазой по отношению к изученным радионуклидам оказалась фаза кварца, что уже много раз было отмечено в предыдущих подразделах (см. 3.2–3.5).

На основании разработанного нами методического подхода установлены значения ОЭС изученных радионуклидов на минеральных фазах трещиноватого образца P10. Для менее эффективной минеральной фазы кварца значения ОЭС радионуклидов варьировались от 0,4–0,6, что согласуется с ранее полученными данными для образца P12 (рис. 4,5), где значения ОЭС были меньше единицы: для цезия – 0,6; радия (аналог стронция) – 0,5–0,7; америция – 0,7. Следует отметить данные о сорбции цезия, стронция и америция на Ca(Sr)-цеолите, так как данная минеральная фаза была обнаружена нами в образцах впервые, поэтому провести сравнение с ранее полученными результатами не представлялось возможным. Отмечено, что по значениям ОЭС Ca(Sr)-цеолит не уступает в эффективности сорбции цезия и стронция на хлорите, который также является минералом, заполняющим трещины в образце P11 (рис. 10). В среднем значения ОЭС цезия и стронция на Ca(Sr)-цеолите лежат в диапазоне 1,6–2, на хлорите значения ОЭС составляют 1,8–2. Сорбция америция на образце P10 отличается от случая его сорбции на ранее рассмотренном образце P11. Для америция, как и в случае сорбции стронция и цезия на образце P10, вне зависимости от температуры среды наиболее предпочтительным минералом является Ca(Sr)-цеолит (ОЭС 1,7–2,1). Таким образом, эффективность сорбции изученных радионуклидов на образце P10 контролируется единственной минеральной фазой вне зависимости от температуры.

3.7 Заключение

В результате исследования сорбционных свойств монолитных образцов пород из трёх различных скважин участка «Енисейский» (P12, P11, P10), в том числе образцов с наличием трещиноватых зон, был установлен количественный вклад основных минеральных фаз пород в сорбцию радионуклидов с различным химическим поведением (таблица 4).

Таблица 4 – Усредненные значения ОЭС радионуклидов на минералах цельных образцов пород участка «Енисейский»

Минералы	Значения ОЭС					
	Cs	Sr/Ra	Am	Pu	Np	U
кварц	0,7	0,5	0,8	0,7	0,8	0,6
калиевые полевые шпаты	0,9	0,9	0,9	-	-	0,9
альбит	1	0,7	-	0,8	0,9	0,9
Ca(Sr)-цеолит	1,3	1,7	1,7	-	-	-
мусковит	1,7	2	1,2	1,3	1,3	1,4
биотит	1,6	0,8	0,8	1,2	1,4	1,7
хлорит	2	1,8	1	1,9	-	-
гранат	1	-	0,9	1	-	-
кальцит	1,4	-	1,4	-	-	-
апатит	1,4	-	2	1,7	-	-
монацит	1,4	-	-	-	2	-
магнетит	1,2	0,7	-	1,6	2	1

Шкала значений ОЭС



ВЫВОДЫ

1. Разработан методический подход количественного анализа микрораспределения радионуклидов при их сорбции на различных минеральных фазах пород, основанный на сопоставлении цифровых радиограмм с РЭМ-изображениями. С использованием нового параметра «относительной эффективности сорбции (ОЭС)», равного отношению степени сорбции радионуклида (по цифровой радиограмме) к площади минеральной фазы, состав которой определяется на основе РСМА, удалось оценить вклад отдельных фаз полиминеральной системы в сорбцию радионуклидов.

2. На основании полученных значений ОЭС Cs, Sr, Ra, Am, Pu, Np и U на поверхности минеральных фаз пород участка «Енисейский» были выделены наиболее сорбционно-эффективные фазы для следующих радионуклидов:

- Cs – слоистые алюмосиликаты: мусковит, биотит, хлорит;
- Sr/Ra – слоистые алюмосиликаты: мусковит и хлорит, каркасный алюмосиликат – Ca(Sr)-цеолит;
- U – слоистый алюмосиликат – биотит;
- Am – фосфат – апатит, каркасный алюмосиликат – Ca(Sr)-цеолит
- Pu – Fe-содержащий минерал – магнетит, карбонат – апатит,
- Np – фосфат РЗЭ – монацит, Fe-содержащий минерал – магнетит.

3. Показано, что закономерности сорбции радионуклидов на отдельных минеральных фазах в мономинеральных и полиминеральных системах сохраняются. При этом разница в сорбции между минералами, обладающими низкой и высокой эффективностью, отличается для полиминеральной и мономинеральной систем: значения ОЭС изменяются не более чем в четыре раза, тогда как значения K_d – на несколько порядков величины.

4. При изучении микрораспределения Cs, Sr, и Am на поверхности минеральных фаз цельных образцов трещиноватых пород участка «Енисейский» установлено, что ключевое значение при сорбции представленных радионуклидов имеют вторичные минералы, являющиеся заполнителями трещин. Наиболее эффективными минеральными фазами по отношению к стронцию и цезию являются фазы хлорита и Ca(Sr)-цеолита, для америция – Ca(Sr)-цеолит.

5. Установлены количественные параметры сорбции Cs, Sr, и Am (поверхностные коэффициенты распределения (K_a) и параметр ОЭС) на трещиноватых образцах пород участка «Енисейский» в условиях влияния различных температур. Показано, что при увеличении температуры значения K_a увеличиваются в случаях сорбции Sr (с 6,3 мл/г при 25 °С до 63, 1 мл/г при 70 °С) и Am (с 15,8 мл/г при 25 °С до 31, 6 мл/г при 70 °С). На основании микрораспределения Cs, Sr, и Am по минералам трещиноватых пород установлено, что вторичный минерал Ca(Sr)-цеолит является основной удерживающей фазой по отношению к рассмотренным радионуклидам вне зависимости от температуры.

Публикации автора с соавторами по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus:

1. Родионова А.А., Петров В.Г., Власова И.Э., Япаскерт В.О., Петров В.А., Полуэктов В.В., Хаммер Й., Калмыков С.Н. Цифровая радиография для оценки относительной эффективности сорбции радионуклидов различными минералами скальных пород // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 1. С. 35-41 (Rodionova A.A., Petrov V.G., Vlasova I.E., Yapaskurt V.O., Petrov V.A., Poluektov V.V., Hammer J., Kalmykov S.N. Digital Radiography for Evaluating the Relative Efficiency of Radionuclide Sorption onto Various Rock Minerals // Radiochemistry. 2019. Vol. 61, № 1. P. 37-43). (Scopus, IF 0,9; 0,7 п.л./80%).

2. Petrov V.G., Vlasova I.E., Rodionova A.A., Yapaskurt V.O., Korolev V.V., Petrov V.A., Poluektov V.V., Hammer J., Kalmykov S.N. Preferential sorption of radionuclides on different mineral phases typical for host rocks at the site of the future Russian high level waste repository // Applied Geochemistry. 2019. Vol. 100. P. 90-95. (Scopus, WoS, IF 3,4; 0,8 п.л./40%).

3. Родионова А.А., Петров В.Г., Власова И.Э. Сорбция Np, Pu, Am, Sr, Cs на минеральных фазах пород Нижнеканского гранитоидного массива в условиях ПГЗРО // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 6. С. 573-582 (Rodionova A.A., Petrov V.G., Vlasova I.E. Sorption of Np, Pu, Am, Sr, Cs on the Mineral Phases of the Nizhnekansky Granitoid Massif under Conditions of Underground Repositories for Radioactive Wastes // Radiochemistry. 2022. Vol. 64, № 6. P. 740-749. (Scopus, IF 0,9; 1 п.л./90%).

4. Rodionova A.A., Petrov V.G., Vlasova I.E., Rozov K.B., Nevolin I.M., Yapaskurt V.O., Rumynin V.G., Kalmykov S.N. Sorption and Spatial Distribution of ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ²⁴¹Am on Mineral Phases of Fractured Rocks of Nizhnekansky Granitoid Massif // Energies. 2022. Vol. 15, № 19. 7440, P. 1-16. (Scopus, WoS, IF 3,2; 1,3 п.л./60%).

Прочие публикации:

5. Rodionova A.A., Petrov V.G., Vlasova I.E., Kalmykov S.N., Petrov V.A., Poluektov V.V., Hammer J. The radionuclide distribution onto different mineral phases of the rocks of the exocontact zone of Nizhnekansky granitoid massif // Perspectives in Science. 2019. Vol. 12, 100406. P. 1-4.

6. Родионова А.А., Петров В.Г., Власова И.Э. Сорбция и пространственное распределение радионуклидов на минералах трещиноватых пород участка «Енисейский» // Радиоактивные отходы. 2022. Т. 17, № 4. С. 89-93.

7. Rodionova A.A., Petrov V.G., Vlasova I.E. The radionuclide distribution onto different mineral phases of the rocks of the exocontact of Nizhnekansky granitoid massif // тезисы конференции «27th International Conference on Nuclear Tracks and Radiation Measurements». Страсбург, Франция, 2017. С. 187.

8. Родионова А.А. Изучение распределения радионуклидов по различным участкам пород Нижнеканского гранитоидного массива // тезисы XXIV международной научной конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2017». Москва, Россия, 2017. С. 690.

9. Родионова А.А. Распределение радионуклидов по различным минеральным фазам пород в зоне экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива // тезисы XII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия 2017». Москва, Россия, 2018. С. 202-204.

10. Родионова А.А. Количественная оценка сорбции радионуклидов на различных минеральных фазах пород Нижнеканского гранитоидного массива // тезисы XXV международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2018». Москва, Россия, 2018. С. 788.

11. Родионова А.А., Петров В.Г., Власова И.Э., Хаммер Й.Р., Петров В.А., Полуэктов В.В., Калмыков С.Н. Сорбция радионуклидов на различных минеральных фазах пород зоны экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива // тезисы IX Российской конференции с международным участием «Радиохимия 2018». Санкт-Петербург, Россия, 2018. С. 245.

12. Rodionova A.A., Vlasova I.E., Petrov V.G. Sorption and spatial distribution of radionuclides onto fractured rocks of the exocontact zone of the Nizhnekansky granitoid massif // тезисы конференции «Nuclear Fuel Cycle: A Chemistry Conference «NFC3 2021» (онлайн), Франция, 2021. С. 36.

13. Rodionova A.A., Vlasova I.E., Petrov V.G. Distribution of radionuclides in heterogeneous systems of mineral phases typical for crystalline rocks of the Russian underground research laboratory // тезисы конференции «Goldschmidt 2021» (онлайн), Франция, 2021. С. 1.

14. Родионова А.А., Петров В.Г., Власова И.Э. Сорбция и пространственное распределение радионуклидов на минералах трещиноватых пород Нижнеканского гранитоидного массива // тезисы III международной научно-практической конференции «Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров». Сергиев Посад, Россия, 2021. С. 41-44.

15. Родионова А.А., Власова И.Э., Япаскурт В.О., Неволин Ю.М., Петров В.Г. Сорбция и пространственное распределение радионуклидов на минералах трещиноватых пород фазах пород Нижнеканского гранитоидного массива в условиях ПГЗРО // тезисы X Российской конференции с международным участием «Радиохимия 2022». Санкт-Петербург, Россия, 2022. С. 230.

Список литературы:

1. McKinley J.P., Zachara J.M., Heald S.M., Dohnalkova A., Newville M. Microscale Distribution of Cesium Sorbed to Biotite and Muscovite // Environ. Sci. Technol. 2004. Vol. 38, № 4. P. 1017–1023.

2. Ames L.L., McGarrah J.E., Walker B.A. Sorption of uranium and radium by biotite, muscovite and phlogopite // Clays Clay Miner. 1983. Vol. 31, № 5. P. 343–351.

3. Lee S.S., Fenter P., Park C., Sturchio N.C., Nagy K.L. Hydrated cation speciation at the muscovite (001)-water interface // Langmuir. 2010. Vol. 26, № 22. P. 16647–16651.

4. Lazić S., Vuković Z. Ion exchange of strontium on synthetic hydroxyapatite // J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic. 1991. Vol. 149, № 1. P. 161–168.

5. Allard B., Beall G.W. Sorption of americium on geologic media // J. Environ. Sci. Heal. Part

A Environ. Sci. Eng. 1979. Vol. 14, № 6. P. 507–518.

6. Powell B.A., Fjeld R.A., Kaplan D.I., Coates J.T., Serkiz S.M.. Pu(V)O₂⁺ adsorption and reduction by synthetic magnetite (Fe₃O₄) // Environ. Sci. Technol. 2004. Vol. 38, № 22. P. 6016–6024.

7. Moore R.C. et al. Sorption of Np(V) by synthetic hydroxyapatite // Radiochim. Acta. 2003. Vol. 91, № 12. P. 721–727.

8. Arnold T., Utsunomiya S., Geipel G., Ewing R.C., Baumann N., Brendler V. Adsorbed U(VI) surface species on muscovite identified by laser fluorescence spectroscopy and transmission electron microscopy // Environ. Sci. Technol. 2006. Vol. 40, № 15. P. 4646–4652.

Благодарности:

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю к.х.н. Владимиру Геннадиевичу Петрову за руководство и помощь на всех этапах работы, а также искренне благодарит к.х.н. Ирину Энгельсовну Власову за научное консультирование и помощь в проведении исследований.

За помощь в методической части работы автор выражает особую признательность к.х.н. Вадиму Викторовичу Королеву (химический факультет МГУ).

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры радиохимии, в том числе, к.г.-м.н. Андрею Сергеевичу Торопову, Марии Романовне Хабаровой, к.х.н. Анне Юрьевне Романчук, к.х.н. Анне Сергеевне Семенковой, к.х.н. Александре Вячеславовне Ржевской за помощь в проведении исследований и подготовке работы; к.х.н. Александру Викторовичу Гопину и д.ф.-м.н. Игорю Александровичу Преснякову за ценные замечания и рецензирование работы. Особую благодарность автор выражает заведующему кафедрой радиохимии академику, д.х.н. Степану Николаевичу Калмыкову.

Автор также благодарит следующих сотрудников: к.г.-м.н. Василия Олеговича Япаскурта (геологический факультет, МГУ); к.х.н. Юрия Михайловича Неволина (ИФХЭ РАН); чл.-корр. РАН, д.г.-м.н. Владислава Александровича Петрова, Валерия Викторовича Полуэктова (ИГЕМ РАН).

Отдельную благодарность автор выражает сотрудникам СПБО ИГЭ РАН: к.г.-м.н. Константину Борисовичу Розову; к.г.-м.н. Антону Михайловичу Никуленкову и чл.-корр. РАН, д.г.-м.н. Вячеславу Гениевичу Румынину за научную консультацию и помощь в проведении исследований.

Автор благодарит сотрудников ГЕОХИ РАН, прежде всего коллектив лаборатории радиохимии: д.х.н. Сергея Евгеньевича Винокурова, к.х.н. Светлану Анатольевну Фимину, Анну Владимировну Фролову и Ксению Юрьевну Белову за ценные замечания и рабочую атмосферу; а также д.х.н. Александра Павловича Новикова за рецензирование работы.

Безмерную благодарность автор выражает своим родным и близким, в особенности, Татьяне Петровне Родионовой, Андрею Викторовичу Родионову и Арбузовой Нине Петровне за искренние переживания и поддержку на всех этапах работы.

Автор благодарит руководство программы развития МГУ за возможность использования в исследованиях следующих приборов: M4 TORNADO PLUS, Bruker и Quantulus GCT 6220, Perkin Elmer.