

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Петров Владимир Геннадиевич

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	8
1.1. Изоляция высокоактивных отходов во вмещающих породах.....	8
1.1.1 Характеристика высокоактивных отходов.....	8
1.1.2 Концепция окончательной изоляции высокоактивных отходов.....	9
1.1.3 Геологические аспекты размещения глубинного хранилища.....	9
1.1.4 Выбор участка для окончательной изоляции высокоактивных отходов.....	10
1.1.5 Создание подземной исследовательской лаборатории.....	12
1.2 Взаимодействие радионуклидов с вмещающими горными породами.....	13
1.2.1 Химические процессы в среде горных пород, определяющие поведение радионуклидов.....	13
1.2.2 Физико-химические модели и механизмы сорбции радионуклидов на поверхности сорбентов.....	14
1.2.3 Изучение сорбционного поведения радионуклидов на различных кристаллических породах	19
1.2.4 Закономерности сорбции радионуклидов на различных минералах на основе проведения сорбционных мономинеральных экспериментов.....	23
1.3 Заключение к обзору литературы.....	46
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	48
2.1 Характеризация и подготовка образцов пород/минеральных фаз для проведения сорбционных экспериментов.....	48
2.2 Подготовка модельных растворов подземных природных вод, содержащих радионуклиды, для проведения сорбционных экспериментов.....	50
2.3 Проведение сорбционных экспериментов на цельных образцах пород керна P12.....	52
2.4 Проведение мономинеральных сорбционных экспериментов на порошках минералов.....	52
2.5 Проведение сорбционных экспериментов на цельном образце керна P11 с наличием трещиноватых зон.....	53
2.6 Проведение сорбционных экспериментов на измельченных минеральных фазах, имитирующих минеральное выполнение трещиноватых зон, в одно и двухкомпонентных системах.....	54
2.7 Проведение сорбционных экспериментов на цельном образце керна P10 с наличием трещиноватых зон при условии влияния температуры.....	55
2.8 Определение минеральных фаз на цельных образцах пород кернов P12, P11 и P10.....	56

2.9 Определение доли площади, занимаемой отдельной минеральной фазой в образце P11	57
2.10 Проведение цифровой радиографии для оценки распределения радионуклидов на цельных образцах пород.....	57
2.11 Проведение цифровой радиографии для установления зависимости ФСЛ от активности сорбированных радионуклидов.....	58
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	59
3.1 Разработка методического подхода для определения параметра относительной эффективности сорбции радионуклидов на минеральных фазах	59
3.1.1 Определение параметра относительной эффективности сорбции путем проведения сравнительного анализа радиограмм и РЭМ- изображений с использованием программы ImageJ (метод 1).....	61
3.1.2 Определение параметра относительной эффективности сорбции полуавтоматическим способом (метод 2)	64
3.1.3 Установление зависимостей интенсивностей ФСЛ от активности альфа-, бета-, гамма-излучающих радионуклидов	67
3.1.4 Установление зависимости между интенсивностями ФСЛ исходной радиограммы и её преобразованного цветного изображения в программе ImageJ	69
3.2 Определение параметров относительной эффективности сорбции для различных минеральных фаз по отношению к радионуклидам Cs, Ra, Am, Np, Pu и U на основе разработанного методического подхода.....	71
3.3 Установление сорбционных свойств минералов на основании валовых сорбционных экспериментов.....	79
3.4 Изучение микрораспределения Cs, Sr, Am на минеральных фазах пород с наличием трещиноватых зон.....	85
3.5 Поведение цезия на порошках минералов-заполнителей трещин в одно- и двухкомпонентных системах	94
3.6 Изучение микрораспределения Cs, Sr, Am на минеральных фазах пород с наличием трещиноватых зон в зависимости от температуры	96
3.7 Заключение.....	102
ВЫВОДЫ	103
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	105

ВВЕДЕНИЕ

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 геологией для захоронения ВАО: в основном это глины, кристаллические породы и солевые формации [1–3].

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) [4]. Технология захоронения ВАО подразумевает их размещение в условиях герметичной изоляции путем создания многобарьерной системы защиты, которая включает в себя как инженерные (матрица с ВАО, контейнер и глинистый буфер), так и природные барьеры безопасности (вмещающие кристаллические породы).

Последним барьером, препятствующим попаданию радионуклидов в окружающую среду, являются вмещающие породы, 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.

При изучении сорбционных свойств пород участка «Енисейский» необходимо учитывать тот факт, что кристаллические породы представляют собой сложную полиминеральную систему с разнообразным минеральным составом [5]. Поэтому исследование общих закономерностей сорбции радионуклидов породами, слагающими место будущего захоронения, должно быть дополнено пониманием роли отдельных минеральных фаз. Особое значение представляют минеральные выделения зон трещиноватости, которые могут стать как основными путями миграции радионуклидов, так и зонами их удерживания [6].

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, 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 запасающих 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.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Изоляция высокоактивных отходов во вмещающих породах

Удаление ВАО из среды обитания человека является важной проблемой, так как они представляют наибольшую опасность для окружающей среды, что связано с их высокой активностью (накоплено 1,5 млрд Ки) и наличием долгоживущих радионуклидов, которые могут вносить вклад в дозовое воздействие на биосферу на протяжении долгого времени [7,8]. В настоящее время наиболее безопасным вариантом длительной изоляции ВАО во всем мире считается их захоронение в глубокие геологические формации на глубине – 400 – 500 метров. Такой способ размещения отходов считается технически доступным и научно обоснованным. Более того, технология захоронения отвержденных ВАО в глубокие геологические формации решает ряд концептуальных проблем по обращению с ними, в том числе минимизирует радиационную опасность для населения, исключает вероятность намеренного хищения радиоактивных материалов, и, главное, снимает бремя хранения накопленных отходов с будущих поколений [9,10]. Основной проблемой реализации проекта безопасной изоляции ВАО является выбор пригодных геологических формаций, поэтому в настоящее время во всем мире идет активный поиск площадок с различной геологией, пригодных для создания глубинных хранилищ.

1.1.1 Характеристика высокоактивных отходов

Согласно рекомендуемой классификации международного агентства по атомной энергетике радиоактивные отходы (РАО) делятся на шесть классов: освобожденные от контроля отходы (содержат настолько малые концентрации радионуклидов, что не требуют никаких мер радиационной защиты), очень короткоживущие отходы (содержат только радионуклиды с очень коротким периодом полураспада), очень низкоактивные отходы (активность на уровне или чуть выше уровней, установленных для освобождения от контроля), низкоактивные отходы (подлежат приповерхностному захоронению), среднеактивные отходы (содержат долгоживущие радионуклиды и подлежат захоронению на глубине от десятков до сотен метров), высокоактивные отходы (содержат как короткоживущие, так и долгоживущие радионуклиды и требуют большой степени локализации и изоляции в глубоких геологических системах захоронения) [11].

Основными характеристиками РАО являются: потенциальная экологическая опасность, содержание наиболее важных радионуклидов, удельное тепловыделение и активность [12].

ОЯТ состоит из урана, трансурановых (Np, Pu, Am, Cm), платиновых элементов (Ru, Rh, Pd) и других продуктов деления (Cs, Sr, Tc, I и др.). Содержание урана в ОЯТ составляет 94,7-97,5%; плутония - 0,78-0,86% в ОЯТ из реактора ВВЭР, 0,53% из реактора РБМК; долгоживущие продукты деления составляют 0,21-0,28% в ОЯТ из реактора ВВЭР и 0,17% из реактора РБМК. После переработки ОЯТ, извлечения элементов, имеющих практическую ценность (U, Pu для получения топлива, РЗЭ и т.д.), необходимо позаботиться об оставшихся РАО, которые представляют экологическую опасность и подлежат дальнейшему кондиционированию и захоронению.

По истечению достаточно длительного срока хранения РАО наибольшую опасность для окружающей среды будут представлять долгоживущие радионуклиды: $^{239-240}\text{Pu}$, $^{241,243}\text{Am}$, ^{237}Np , ^{129}I , ^{99}Tc , ^{135}Cs , поэтому необходимо в полной мере изучить возможность их миграции с подземными водами.

1.1.2 Концепция окончательной изоляции высокоактивных отходов

Для того, чтобы избежать попадания радионуклидов в окружающую среду, принята концепция безопасности геологических хранилищ, основанная на использовании инженерных и природных барьеров в системе захоронения, которые выполняют защитные функции в течение различных периодов времени [2].

В стандартных конструкциях хранилищ предусматриваются следующие барьеры: матрица с ВАО, металлическая канистра для матрицы из коррозионностойкого материала, глинистый буфер между канистрой и вмещающей породой и сама вмещающая порода, которая является последним барьером, препятствующим попаданию радионуклидов в окружающую среду [13]. Несмотря на высокую защиту, по истечении длительного периода времени существует риск разгерметизации хранилища. Поэтому, изучению миграции радионуклидов в среде вмещающих пород уделяют особое внимание.

1.1.3 Геологические аспекты размещения глубинного хранилища

Площадка для размещения глубинного хранилища должна удовлетворять ряду требований: вмещающие породы должны обладать комплексом фильтрационных, геохимических и сорбционных свойств, чтобы воспрепятствовать миграции радионуклидов в биосферу. При этом породы должны залегать на приемлемой глубине; площадка не должна находиться в зоне тектонического движения; толщи пород не должны содержать водоносных горизонтов и полезных ископаемых [9].

Изучение участков с различными геологическими характеристиками ведется многими странами уже на протяжении десятилетий. Основными потенциально пригодными типами пород были выделены: каменная соль, глины, кристаллические породы.

Каменная соль. Несмотря на то, что каменная соль имеет высокую растворимость в воде, её месторождения существуют уже миллионы лет. Преимущество каменной соли заключается в том, что скорость миграции радионуклидов через соль будет очень мала в почти любых спрогнозированных условиях. Теплопроводность соли выше, чем у кристаллических пород, что способствует её меньшему разогреву. Помимо этого, каменная соль обладает пластичностью и способностью залечивать трещины. К основным недостаткам соли относят её низкую сорбционную ёмкость в отношении радионуклидов, а также слабые инженерно-геологические свойства [3,9]. Среди стран, которые активно рассматривали соляные формации в качестве пунктов захоронения можно выделить Германию (лаборатория Asse, Gorleben, Morsleben), США (лаборатория WIPP) [14].

Глинистые породы. Преимущество глин в качестве геологических формаций для захоронения РАО заключается в низкой гидравлической проницаемости, высокой сорбционной способности по отношению к радионуклидам и способностью залечивать трещины. В настоящее время глинистые породы рассматриваются такими странами как Бельгия (Hades), Франция (GIGEO), Германия (Конрад) [14].

Кристаллические породы. Кристаллические породы (граниты, гнейсы, базальты и др.) положительно оцениваются благодаря высокой механической прочности и хорошей теплопроводности, однако основным недостатком является наличие трещиноватых зон, которые являются основными путями миграции радионуклидов [9,15]. Кроме того, требуется большое количество исследований прежде чем рекомендовать такие формации для размещения ВАО, так как кристаллические породы различаются по своим фильтрационным и сорбционным свойствам. В связи с этим уже более 30 лет многими странами (Канада, Швеция, Швейцария, Финляндия и т.д.), в том числе и Россией ведётся активное изучение пород данного вида (гранитоиды, гнейсы, гранито-гнейсы).

1.1.4 Выбор участка для окончательной изоляции высокоактивных отходов

В 1970-ых годах в России было разработано предложение о захоронении остеклованных ВАО в долговременном хранилище. К этому времени уже был накоплен опыт проходки скважин большого диаметра до глубины более 1000 м. С использованием опыта бурения были разработаны основные технические решения по использованию глубоких скважин для захоронения ВАО. Для реализации технических решений на одной из заводских площадок ПО

«Маяк (Южный Урал) выполнялась работа по оценке полигона, приемлемого для сооружения скважинного могильника отвержденных ВАО. Таким образом были пробурены несколько исследовательских скважин глубиной от 300 до 1200 м [16]. Российскими специалистами в достаточной мере была рассмотрена проблема создания подземных объектов и размещения тепловыделяющих РАО в условиях вечной мерзлоты (Новая Земля) [17]. Архипелаг Новая Земля полностью соответствовал концепции изоляции РАО в многолетнемерзлых кристаллических породах, но вскоре работы на данном участке были прекращены. В качестве потенциально благоприятных вмещающих пород для захоронения РАО также рассматривались кристаллические породы Кольского полуострова, на котором было изучено порядка 16 площадок. В результате финансирование проектов на Кольском полуострове было прекращено из-за изменений в политике и планах Минатома РФ в отношении обращения с ОЯТ и РАО.

Наиболее успешным проектом в России по созданию хранилища для высокоактивных отходов стал проект, реализуемый с конца 20 в. в районе Нижнеканского массива (НКМ) [7]. Среди трёх рассматриваемых участков «Енисейский», «Итатский», «Каменный» в зоне НКМ наиболее перспективным оказался участок «Енисейский». На основании результатов исследований, проведенных в пределах площади на участке «Енисейский», выделена перспективная площадка 37, на которой начались детальные инженерно-геологические изыскания для создания будущего хранилища ВАО. Площадка 37 расположена на расстоянии около 4 км от ГХК в пределах Закрытого административно-территориального образования (ЗАТО) г. Железногорска (рисунок 1.1).

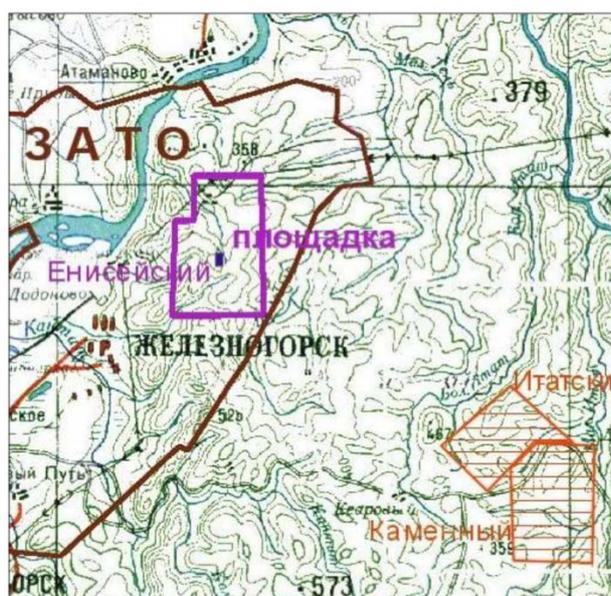


Рисунок 1.1 – Схема расположения участка «Енисейский» и площадки 37 для объекта захоронения РАО [18].

Участок «Енисейский» сложен следующими группами пород: силлиманитсодержащие плагиогнейсы, гранитизированные разновидности гранито-гнейсов и плагиогнейсов, интенсивно метаморфизованный габбродиабаз. Это массивные, средне- и крупнозернистые породы [7]. Отходы планируется размещать в зоне экзоконтакта Нижнеканского массива, которая преимущественно сложена глубокометаморфическими плагиогнейсами, которые были изменены частично при высоких температурах [5].

1.1.5 Создание подземной исследовательской лаборатории

С целью подтверждения строительства пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов Правительством РФ было принято решение для начала ввести в эксплуатацию подземную исследовательскую лабораторию (ПИЛ) для проведения различных видов исследований, которые должны быть направлены на подтверждение пригодности массива горных пород для размещения РАО [19,20]. Схема ПИЛ показана на рисунке 1.2.

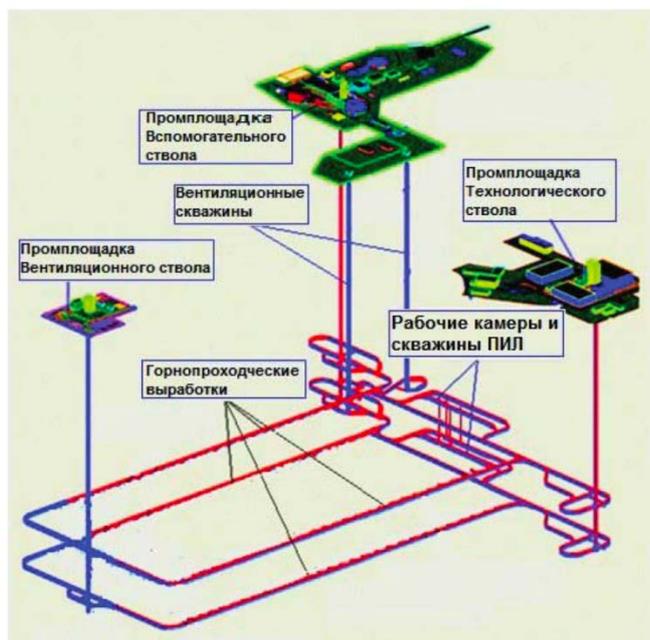


Рисунок 1.2 – Принципиальная схема и основные сооружения ПИЛ [19].

Всего в ПИЛ планируется организовать 7 основных видов экспериментов: термомеханические для оценки воздействия тепловых и силовых нагрузок на зону разуплотнения массива; геомеханические по определению максимальных напряжений, приводящих к разрушению пород; гидрогеологические для исследования обводненности горных выработок; по оценке свойств материалов барьеров безопасности; микробиологические и геохимические, которые должны учитывать движение и локализацию подземных вод, в т.ч. миграцию

радионуклидов в крупных зонах трещиноватости; мониторинговые, которые уже будут осуществляться на этапе эксплуатации ПИЛ; эксперименты по отработке загрузки РАО, которые начнутся после принятия конструкторских решений по упаковкам РАО и скважинам для захоронения [4].

1.2 Взаимодействие радионуклидов с вмещающими горными породами

Для проведения прогнозного моделирования поведения радионуклидов в среде вмещающих пород необходимо подробное рассмотрение химических процессов, которые возможно будут происходить в данной среде. В связи с этим большое внимание должно быть уделено химическим формам нахождения радионуклидов в условиях подземных вод, а также основным механизмам, за счет которых преимущественно происходит удерживание радионуклидов на поверхности различных минеральных фаз, входящих в состав горных пород.

1.2.1 Химические процессы в среде горных пород, определяющие поведение радионуклидов

Поведение радионуклидов в среде геологических формаций определяется химическими условиями, характерными для данной среды, например значение pH, концентрация радионуклидов, окислительно-восстановительный потенциал, ионная сила растворов, растворимость минеральных фаз, присутствие коллоидных частиц (например, коллоидные частицы бентонитового буфера, биокolloиды), присутствие органических компонентов и микроорганизмов [21–24].

При изучении параметров подземных вод, отобранных с различных участков будущих захоронений РАО, представленных кристаллическими породами (Швейцария, Скандинавия, Германия, Россия, Франция), было подтверждено, что для подземных вод характерна нейтральная или слабо щелочная среда с pH, лежащим в большинстве случаев в диапазоне 6–8, также они обладают восстановительными свойствами, что связано с потреблением кислорода бактериями, и с присутствием восстановителей (содержание Fe^{2+}) [22,23,25,26]. На основании этого можно предположить протекание окислительно-восстановительных реакций в системе, которые могут приводить к восстановлению высоковалентных актинидов и ограничению их миграции [27,28].

Подземные воды содержат растворенные соли с общей минерализацией около 300 мг/л, а в некоторых случаях концентрация солей в растворах может достигать 10 г/л, что может привести

к осаждению многих катионов металлов [23]. Осаждение легкогидролизуемых элементов (An^{3+} , An^{4+}) происходит путем образования нерастворимых гидроксидов [22,29].

Присутствие большого количества анионов, например, HCO_3^-/CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} в подземных водах может привести к образованию различных комплексов с ионами металлов. При этом относительная способность лигандов к формированию комплексов со многими металлами уменьшается в ряду $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > PO_4^{3-} > Cl^-$ [30]. Образование карбонатных комплексов является одним из важных факторов при миграции радионуклидов в среде геологических формаций. Поэтому большое количество работ посвящено изучению химических свойств актинидов в присутствии CO_2 [31,32].

Ключевыми процессами, контролирующими миграцию радионуклидов в среде вмещающих кристаллических пород, являются процессы сорбции/десорбции. Считается, что именно сорбция является доминирующим процессом, участвующим в удерживании радионуклидов на вмещающих породах [33]. Во многих природных системах степень сорбции контролируется электростатическим поверхностным зарядом минеральной фазы, величина которого зависит от ряда факторов, включая pH [30,34]. Взаимодействие катионов радионуклидов с поверхностью твердых минеральных фаз главным образом происходит за счет хемосорбции, которая представлена различными механизмами, такими как комплексообразование на поверхности, характерное в большей степени для актинидов, и ионный обмен, присущий одно- и двухвалентным катионам металлов [35,36]. Более подробное рассмотрение основных механизмов сорбции элементов на твердых минеральных фазах будет изложено далее.

1.2.2 Физико-химические модели и механизмы сорбции радионуклидов на поверхности сорбентов

Для описания и понимания процессов сорбции и десорбции радионуклидов в различных системах, в частности для изучаемой нами полиминеральной системы горных пород, используются различные подходы [37].

Эмпирические модели. Наиболее простыми подходами для описания сорбционных и десорбционных процессов являются эмпирические модели, которые обычно используются в том случае, если химические условия протекания сорбционных процессов являются инвариантными во времени и пространстве [38]. Использование таких моделей основано на получении параметров, исходя из изотерм сорбции. В общем случае, изотерма представляет собой зависимость концентрации сорбированного элемента на сорбенте от давления/концентрации элемента во внешней фазе (газ, раствор) при постоянной температуре [39].

Наиболее простым типом сорбционной изотермы является линейная изотерма типа Генри, которая описывается следующим уравнением [37]:

$$S = K_d C, \quad (1.1),$$

где S (моль/г) – концентрация элемента на сорбенте, C (моль/мл) – концентрация элемента, оставшегося в растворе, K_d (мл/г) – коэффициент распределения.

Исходя из вышеуказанного соотношения, вытекает физический смысл коэффициента распределения (K_d), который характеризует распределение элемента между двумя контактирующими фазами раствора и сорбента и показывает избирательность сорбента по отношению к исследуемому элементу. Но стоит отметить, что данное соотношение часто используется только для узкого диапазона концентраций и его простота не гарантирует точность результатов. Также данный параметр является чувствительным к химическим условиям водной и твердой фаз, таким как: рН среды, присутствие лигандов в растворе, различное соотношение твердой и жидкой фаз, наличие сорбционных центров разной активности и особенности химического состава сорбента [40].

Тем не менее K_d является важным параметром, так как характеризует сорбент с точки зрения его эффективности удерживания различных радионуклидов в заданных условиях, поэтому данный параметр применяется для оценки распределения и удерживания радионуклидов в среде вмещающих пород [41]. На основании сорбционных экспериментов на порошках минералов/пород получено большое количество данных по коэффициентам распределения, но, несмотря на это, основная сложность заключается в выборе оптимального значения K_d , который будет пригоден для условий, характерных для определенного участка миграции радионуклидов, и заметно отличающихся от лабораторных.

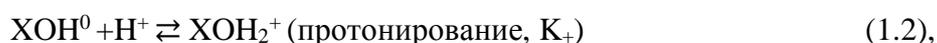
Для определения удерживающих свойств сорбентов, в том числе пород, может также применяться поверхностный коэффициент распределения K_a (мл/см²), который является аналогом K_d , но учитывает не массу сорбента, а его поверхность, контактирующую с раствором. На основании данного параметра возможно провести оценку сорбции различных радионуклидов (Cs , Sr , Pu и др.) на поверхности цельных образцов кристаллических пород в условиях подземного захоронения РАО [42,43].

Стоит отметить, что для определения ёмкости сорбента, количества его сорбционных центров, механизмов сорбции, учёта конкурирующих катионов используются другие типы изотерм (изотермы Фрейндлиха, Ленгмюра, изотерма Ленгмюра S-типа, ионообменные изотермы и др.) [44,45].

Эмпирические модели являются простыми в использовании, однако их недостаточно для полного понимания сорбционных процессов. В связи с этим возникла необходимость в разработке новых подходов, основанных на применении термодинамических параметров, с

которыми напрямую связаны сорбционные процессы, что в свою очередь привело к изучению модели поверхностного комплексообразования [37].

Модели поверхностного комплексообразования основаны на законе действующих масс и описываются реакциями сорбции, протекающими в системе. Данные модели учитывают изменения химических форм веществ, происходящие в результате реакций, а также конкурирующие процессы и влияние различных химических условий на сорбцию [46]. Для описания механизма поверхностного комплексообразования выделяют три типа моделей: модель диффузионного слоя (DLM), модель постоянной ёмкости (CCM) и модель тройного слоя (TLM) [47,48]. Для всех трех моделей предполагается равновесные реакции, включающие протонирование/депротонирование амфотерных поверхностных функциональных групп (XOH), и которые представлены следующими уравнениями [49]:



где K_+ , K_- – константы, характеризующие кислотность поверхности.

Сама реакция сорбции катиона на минеральной поверхности представлена в следующем виде:



где XOH^0 – функциональная группа нейтральной поверхности, Cat^{z+} – сорбируемый катион, K_p – константа равновесия. Стоит отметить, что данная реакция характерна для образования внутрисферных комплексов, которые могут быть как монодентантными, так и бидентантными. Для образования внешнесферных комплексов, в частности для модели тройного слоя, уравнение будет иметь немного другой вид:



Внутрисферные поверхностные комплексы не содержат молекулы воды между ионами адсорбата и поверхностными функциональными группами, в то время как внешнесферные поверхностные комплексы содержат по меньшей мере одну молекулу воды между ионом адсорбата и поверхностью минерала.

Наглядно образование различных видов поверхностных комплексов представлено на рисунке 1.3. Применять описанные выше термодинамические модели можно на конкретных минералах, непосредственно на которых происходит сорбция ионов [37].

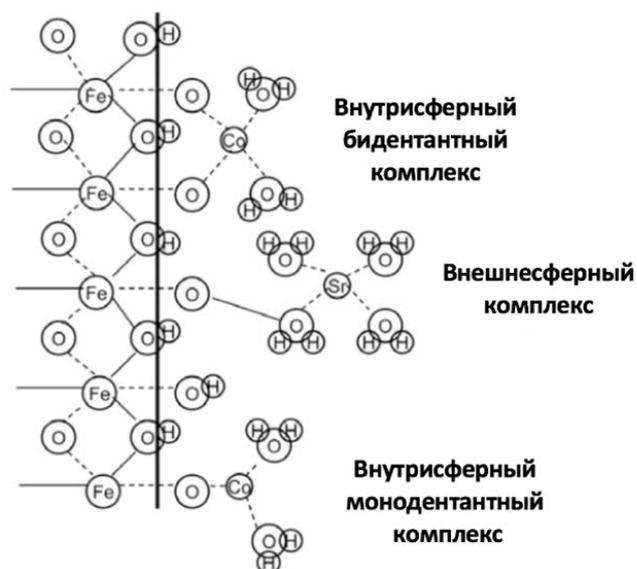


Рисунок 1.3 – Схематическое представление образования внешних и внутрисферных комплексов на поверхности раздела твердой и жидкой фаз [37].

Так как природные материалы (осадки, почвы, породы) имеют сложный состав и представляют собой поликомпонентную систему, то применение моделей поверхностного комплексообразования для них имеет ряд неопределенностей. В этом случае для описания адсорбционных процессов на материалах сложного состава было предложено два подхода: подход компонентной аддитивности (СА) и обобщенный подход (GA) [47,50]. Первый подход заключается в суммировании термодинамических параметров или результатов моделирования, полученных для каждого компонента (минеральной фазы) системы по отдельности, таким образом подход основан на данных, полученных исходя из монокомпонентных экспериментов без корректировки параметров с учетом многокомпонентности системы [37]. Второй подход основан на идее о том, что поверхность материала поликомпонентного состава является слишком сложной, чтобы рассматривать ее с точки зрения вклада отдельных компонентов в сорбцию ионов. В обобщенном подходе предполагается, что адсорбция может быть представлена с помощью реакций, в которых участвуют общие поверхностные функциональные группы, для которых стехиометрия и константы равновесия определяются путем подбора экспериментальных данных для компонентной совокупности в целом [47].

Механизм ионного обмена. Одним из наиболее важных механизмов, характеризующих сорбцию радионуклидов на различных природных сорбентах (почвах, минералах, отложениях), является механизм ионного обмена [40]. Реакция ионного обмена заключается в обмене легко обменивающихся ионов, которые уравнивают собственный поверхностный заряд сорбента, на ионы, присутствующие в жидкой фазе раствора. Внимание к механизму ионного обмена в исследованиях химии почв было привлечено после того, как в 1850 году было показано, что

поглощение калия почвами, приводит к выделению эквивалентного количества кальция и магния из почв [51]. В настоящее время данный механизм входит в основу термодинамических моделей, которые описывают различные геохимические процессы, а также поведение загрязнителей, в том числе радионуклидов, в геологической среде [52–56]. Например, одним из распространенных случаев является удерживание одно и двухзарядных катионов металлов слоистыми силикатами, которые из-за их специфичного строения могут обмениваться катионами, находящимися в их межслойном пространстве на катионы металлов в растворе [56–58]. На примере цезия реакция ионного обмена выглядит следующим образом [56]:

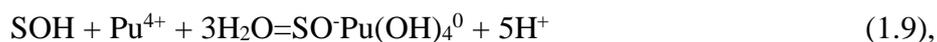
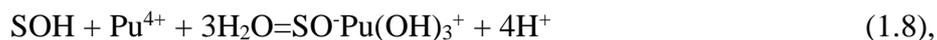
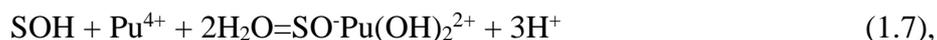


где u – валентность иона A , AX_u и CsX – обменивающиеся катионами молекулы жидкой и твердой фаз, Cs^+ и A^{u+} обменивающиеся катионы.

Для изучения реакций ионного обмена возможно построение экспериментальных ионообменных изотерм, исходя из которых возможно установить обмен между катионами в условиях конкуренции, что количественно выражается в коэффициенте селективности [59].

Окислительно-восстановительные реакции, сопровождающие сорбцию. Сорбция радионуклидов, для которых характерно наличие нескольких степеней окисления в водных растворах, таких как Np , Pu , U , может сопровождаться окислительно-восстановительными реакциями. При этом данные процессы характерны для взаимодействий радионуклидов как с минералами, обладающими окислительно-восстановительными свойствами (магнетит, пиролюзит, биотит), так и с минералами, не обладающими такими свойствами (α - FeOOH – гётит).

В работе [26] отмечено, что в присутствии Fe -содержащих минералов (биотит, пирит) происходит восстановление Np(V) до Np(IV) . Кинетика сорбции плутония на гётите [60] показала, что наиболее эффективное извлечение Pu(IV) происходит в диапазоне pH 5–6, тогда как для Pu(V) максимум сорбции за то же время достигается при значении pH 8. В результате было обнаружено, что в случае Pu(V) за время контакта 20 дней максимум сорбции сдвигается в диапазон более низких значений pH , что указывает на восстановление Pu(V) до Pu(IV) при сорбции на поверхности гётита. Такое поведение плутония авторы объясняют несколькими возможными вариантами: существование Pu(IV) является термодинамически более выгодным, чем Pu(V) ; на поверхности гётита могут присутствовать незначительное количество восстановителей; восстановление Pu(V) происходит посредством радиолиза или реакций диспропорционирования. Авторы также не исключают вариант, что вода может играть роль восстановителя в процессе адсорбции Pu(V) на поверхность гётита. В результате сорбция восстановленного Pu(IV) на поверхности гётита описывается следующими реакциями:



где SOH представляет поверхность минерала.

Восстановление плутония до Pu (IV) на поверхности гематита было продемонстрировано в работе [61], при этом предположения о том, что движущей силой такого процесса являются диспропорционирование Pu(V) на поверхности или в результате воздействия продуктов радиолиза, были опровергнуты. В работе [62] было рассмотрено сорбционное поведение U(VI) на биотите и магнетите и отмечено, что сорбция в обоих случаях сопровождается его восстановлением до U(IV). Полученные данные указывают на то, что актиниды в высокой степени окисления, являющиеся достаточно мобильными в водных системах, могут быть переведены в менее мобильную форму путем их восстановления до An⁴⁺.

Таким образом при изучении механизмов сорбции актинидов на различных минеральных фазах необходимо учитывать протекание окислительно-восстановительных реакций, которые приводят к изменениям степеней окисления элементов, что в конечном итоге влияет на их поведение в геологических средах.

1.2.3 Изучение сорбционного поведения радионуклидов на различных кристаллических породах

Как уже было отмечено, возможность захоронения ВАО в глубокие геологические формации, представленные кристаллическими породами, активно изучается специалистами различных стран, таких, как Финляндия, Швеция, Швейцария, Франция, Япония, Россия, Китай и т.д. [23,63–66]. Для этого проводится множество различных экспериментов, которые направлены на изучение свойств как самих вмещающих пород, так и условий среды, в которой будет проходить миграция радионуклидов.

Зарубежные работы. Большое количество работ посвящено изучению «grimзельского» гранодиорита в рамках проекта Grimsel Test Site (Швейцария) для установления параметров удерживания радионуклидов, таких как коэффициент диффузии (D_e), коэффициент распределения K_d и др. При этом как правило работы делятся на два типа: 1) изучение сорбционных характеристик раздробленных образцов породы в лабораторных условиях, 2) проведение *in situ* экспериментов непосредственно на самом исследуемом участке цельной породы для установления параметров удерживания [67–71]. Гранодиорит из Гримзеля содержит преимущественно такие минералы, как кварц (30-40 об.%), плагиоклаз (30-40 об.%), калий полевой шпат (10-20 об.%), биотит (5-10 об.%); акцессорными минералами (<5 об.%) являются мусковит, эпидот, хлорит, амфибол, апатит.

Основываясь на результатах работ [68,69,71], был сделан вывод, что значения K_d зависят от удельной площади поверхности образцов пород. Так, на размолотом образце гранодиорита значение K_d составляет $0,1 \text{ м}^3/\text{кг}$ при исходной концентрации цезия 10^{-8} моль/л [68] в растворе имитаторе подземной воды (рН 9,7), а в условиях *in situ* экспериментов на цельных образцах тех же пород значения K_d составляют соответственно $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ и $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$. Такое расхождение объясняется удельной площадью поверхности образцов, так как в случае раздробленного образца она составляет $0,33 \text{ м}^2/\text{г}$, а для образца цельной породы – $0,03 \text{ м}^2/\text{г}$ [68]. В работе [72] также отмечалась большая разница в K_d цезия между цельными и размолотыми образцами кристаллических пород участка «Хоронобе» (Япония), что объяснялось авторами двумя факторами: разными значениями удельной площади поверхности образцов, а также соотношением Т/Ж (твёрдая фаза сорбента/жидкая фаза раствора), увеличение которого приводит к снижению значений K_d , что объясняется возможным уменьшением эффективной площади поверхности за счет столкновения частиц, которые находятся в непосредственной близости друг от друга.

С целью интерпретации значений K_d , полученных исходя из сорбции цезия (концентрация 10^{-9} моль/л) на раздробленных породах участка «Олкилуото» (Финляндия), и использования их для оценки K_d на цельных породах того же участка была изучена зависимость K_d от размера зерен раздробленных пород [73]. В результате было установлено, что значения K_d для раздробленных пород не могут быть достоверно интерполированы для цельных пород. Авторы предположили, что в результате дробления породы создается новая удельная внутренняя поверхность, которая может доминировать над внешней поверхностью, что способствует сорбции радионуклидов.

Влияние ионной силы растворов на степень извлечения цезия было исследовано в работе [74], где показано, что с увеличением ионной силы растворов степень удерживания цезия падает. При этом наиболее конкурирующим катионом является калий, что подтверждается тем, что катионы, обладающие схожим радиусом и близкой энергией гидратации могут заменять друг друга посредством ионообменных реакций [75].

В работах [71,76] при исследовании цельных образцов пород методами автордиографии и лазерной флуоресцентной микроскопии было установлено неравномерное распределение Cs(I) и Eu(III) на образцах. Цезий преимущественно сорбировался на слоистом алюмосиликате (биотит), несмотря на то, что по объему биотит занимал всего лишь 5-10% от всего образца. В результате показано, что сорбция радионуклидов может контролироваться определенными минорными минералами, присутствующими в образце.

При изучении поведения радионуклидов в толще пород нельзя оставлять без внимания тот факт, что кристаллические породы характеризуются наличием трещиноватых зон, которые

оказывают влияние на устойчивость горных пород, интенсивность проявления деформаций и водопроницаемость.

Предполагается, что трещины являются как основными путями миграции радионуклидов, так и их удерживания в пористой матрице породы, выполненной тонкодисперсными минеральными фазами [77–79]. В работах [42,80] отмечено, что вторичные минералы, заполняющие трещины, играют важную роль в замедлении переноса радионуклидов, так как обладают хорошими сорбционными свойствами. В работе [81] посредством проведения цифровой радиографии образца «токийского» гранита с наличием трещиноватых зон показано, что альфа-излучающие радионуклиды (уран, торий) локализуются в акцессорных минералах (апатит, ортит, циркон) в зоне хлоритизированного биотита, а также в глинистых минералах вмещающей породы. При изучении распределения Cs, Sr, Се, Am, Se и Tc на тонких срезах габбровых пород методом цифровой радиографии канадским исследователям удалось установить наиболее эффективные минеральные фазы зон разломов для сорбции радионуклидов [82]. В результате авторами отмечено, что практически для всех изученных радионуклидов сорбция на вторичных минеральных скоплениях значительно выше, чем на первичных породообразующих минералах. Оливин, серпентин и хлорит продемонстрировали высокую сорбционную способность по отношению к селену. Каолинит, ломонтит и серицит оказались эффективными к сорбции Sr, Cs, Am и Se. Стронций также хорошо сорбировался на эпидоте. Магнетит оказался единственным породообразующим минералом, сорбирующим технеций. Таким образом при изучении миграции радионуклидов в условиях подземного захоронения надо принимать во внимание минеральное выполнение зон трещиноватости, так как локализация радионуклида преимущественно происходит на конкретной минеральной фазе или минеральной группе.

Отечественные работы. В России, как уже было отмечено, в качестве исследуемого объекта для размещения хранилища с ВАО был выбран Нижнеканский массив (НКМ), сложенный метаморфическими и магматическими породами. Работы по изучению данного объекта ведутся уже в течение двух последних десятилетий. На территории Нижнеканского гранитоидного массива было рассмотрено достаточно много участков, но среди всех были отмечены только три: «Итатский», «Каменный», «Енисейский» [7,83].

В работах [83,84] рассматривались сорбционные свойства измельченных образцов гранитоидов с участков «Итатский» и «Каменный». Сорбционные эксперименты были проведены, как в статических, так и в динамических условиях при различных значениях рН. В результате были получены значения K_d радионуклидов Cs, Pu, Am, Np для измельченных образцов, которые составили ($\text{см}^3/\text{г}$): $(5-9) \cdot 10^2$, $(7-9) \cdot 10^2$, $(1,3-3,4) \cdot 10^2$, 4–28 соответственно.

В работе [85] были изучены сорбционные свойства раздробленных образцов пород участка «Енисейский» для которого характерны следующие группы пород: силлиманитсодержащие плагиогнейсы (глубины 166 и 417 м), гранитизированные разновидности гранито-гнейсов и плагиогнейсов (глубины 459 и 476 м), метаморфизованный габбродиабаз (глубина 443 м) [86]. В результате была отмечена количественная сорбция радионуклидов Cs, Ra, Am, Np, Pu (концентрация 10^{-9} моль/л) на представленных образцах с K_d порядка $0,1 \text{ м}^3/\text{кг}$, что сопоставимо со значениями K_d для образцов «grimзельского» гранодиорита.

Удерживающие свойства образцов пород участка «Енисейский», также были рассмотрены с учетом влияния температуры, которая в условиях захоронения ВАО может быть повышена. В работе [87] на примере измельченных образцов пород были определены значения K_d радионуклидов: Cs, Sr, U при температуре 20 и 90 °С, рН среды 8–8,5. В результате для каждого изученного радионуклида рассчитанные значения K_d лежат в некотором интервале, что связано с различным минеральным составом образцов. Также было установлено, что с увеличением температуры в случае Sr значения K_d увеличиваются, что объяснялось смещением кривой зависимости сорбции радионуклидов от рН в более кислую область.

Помимо установления основных сорбционных параметров (коэффициент распределения, степень сорбции) кристаллических пород исходя из валовых сорбционных экспериментов, посредством проведения цифрой радиографии также изучено микрораспределение радионуклидов на поверхности цельных образцов пород (полиминеральная система) [88]. Отмечено, что сорбция радионуклидов проходит крайне неравномерно. Например в сорбцию цезия значительный вклад вносят слоистые алюмосиликаты (биотит мусковит и т.д.), аналогичный вывод был приведен в работе [87]. Наименее эффективными сорбентами в случае радионуклидов Ra, Am, Cs, Pu являются кварц и полевые шпаты [85]. Установлено, что наибольшей эффективностью в отношении сорбции америция обладает биотит, что было количественно подтверждено путем дробления цельного образца на минеральные фазы и измерения каждой фракции на гамма-спектрометре [88]. Неравномерное распределение Cs, Sr, Am, Pu, Np на минеральных фазах полиминеральных систем гнейсов и долеритов пород НКМ при различных температурах было отмечено в работах Коневник и соавторов [89,90]. Основную роль в сорбции представленных радионуклидов вне зависимости от температуры сыграли темноцветные минералы (биотит, магнетит). Таким образом ещё раз показано, что удерживание радионуклидов может контролироваться отдельными минералами полиминеральных систем пород.

В результате геологического исследования скважин участка «Енисейский» на некоторых участках было обнаружено наличие нарушений сплошности геологической среды. Отмечают

минерализованные и открытые трещинные проявления [91]. Таким образом, породный материал участка «Енисейский» представлен как монолитными фрагментами пород с закрытыми (залеченными) трещинами, так и породным материалом из зоны дробления. Исходя из такого описания были проведены две серии экспериментов: 1) сорбция радионуклидов (Cs, Sr, Se, Tc, Eu) на поверхности трещин; 2) сорбция тех же радионуклидов в матрице трещиноватых пород из зоны дробления [15,92]. В результате было установлено, что наиболее эффективными образцами по отношению к Cs, Eu, Pu являются породы из зоны контакта гнейсов и долеритов с K_d порядка 10^3 мл/г. Такие высокие значения в случае цезия и плутония обуславливались наличием биотита и глинистых минералов в составе трещиноватого образца, тем самым авторами ещё раз было подтверждено влияние минерального состава на сорбцию радионуклидов.

Таким образом, основными факторами, определяющими удерживающие свойства кристаллических пород, являются условия среды, в которых протекают сорбционные процессы, а также минеральный состав пород, на основании которого можно охарактеризовать и предсказать сорбцию радионуклидов. Чтобы количественно оценить вклад каждого минерала в сорбцию радионуклидов необходимо рассмотреть более подробно сорбционные свойства различных минералов, входящих в состав кристаллических пород. Как правило для получения параметров K_d , как уже было отмечено, проводят эксперименты на порошках минералов. Поэтому на основании литературных данных, полученных исходя из серии мономинеральных экспериментов на порошках, будет предпринята попытка оценить подход K_d для проведения сравнительного анализа сорбционной способности минеральных фаз по отношению к удерживанию радионуклидов.

При рассмотрении сорбции наиболее значимых радионуклидов (Cs, Sr, Ra, Am, Pu, Np и U) на минеральных фазах в условиях подземного захоронения необходимо уделить внимание различным группам минералов, которые чаще всего встречаются в составе кристаллических пород: слоистые алюмосиликаты (глины, слюды, гидрослюды), каркасные алюмосиликаты (кварц, полевые шпаты, цеолиты), Fe-содержащие минералы (магнетит, гематит, гётит), фосфаты (апатит, гидроксиапатит), карбонаты (кальцит).

1.2.4 Закономерности сорбции радионуклидов на различных минералах на основе проведения сорбционных мономинеральных экспериментов

Цезий. Активное изучение удерживания цезия на породах, почвах, отложениях и минералах ведется по нескольким причинам: во-первых, среди изотопов цезия отмечен долгоживущий изотоп ^{135}Cs с периодом полураспада $2,3 \cdot 10^6$ лет, а во-вторых, его высокая растворимость позволяет ему мигрировать через грунтовые воды в биосферу. Подвижность цезия

может быть снижена за счет его сорбции на породах, окружающих хранилище ВАО и представленных различными минеральными фазами. Тем самым рассмотрение удерживающих характеристик отдельных минералов может помочь в оценке сорбционной способности породы в целом [93].

Цезий в растворе представлен в единственной форме Cs^+ , поэтому он не является чувствительным к изменению окислительно-восстановительных условий среды. В виду большого ионного радиуса цезия и низкого заряда механизмом его сорбции является ионный обмен, основываясь на котором, зачастую можно предсказать поведение цезия на минералах, структура которых способствует протеканию данного процесса.

Слоистые алюмосиликаты (слюды), к которым относятся такие минералы, как мусковит, биотит, хлорит и т.д., обладают кристаллографической слоистой структурой с наличием ионообменных центров, которые принимают непосредственное участие в сорбции цезия [93]. Кристаллическая решетка слоистых алюмосиликатов представляет собой TOT-слой, который образуется чередованием октаэдрических (O) и тетраэдрических слоев (T). В узлах решетки находятся атомы кислорода и гидроксид ионы, в центрах октаэдров могут присутствовать Al, Fe, Mg, а в центрах тетраэдров Si. TOT-слои в большинстве случаев связаны между собой при помощи компенсирующего заряд иона K^+ , который слабо гидролизуется и укладывается в сопряженные дитригональные полости [94]. Выделяют несколько типов областей связывания цезия с поверхностью слюд: межслойное (межпакетное) пространство с замещением калия, краевые (концевые) участки, а также деформированные краевые участки структуры (FES-центры), которые являются наиболее селективными к сорбции цезия (рисунок 1.4) [93].

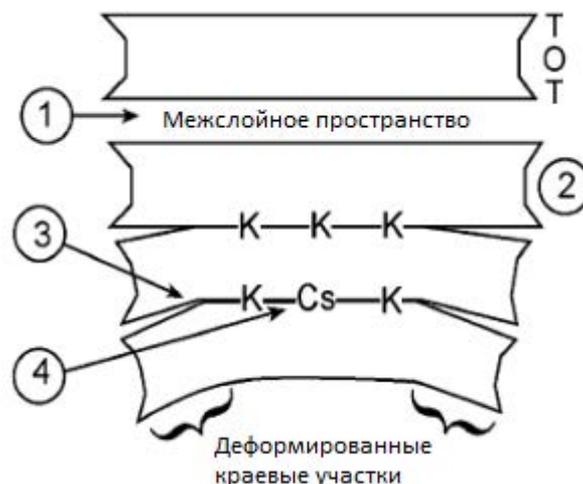


Рисунок 1.4 – Схематическая структура слоистых алюмосиликатов: TOT-слой; потенциальные центры сорбции цезия: 1) катионообменные центры в межпакетном пространстве, 2) краевые участки, 3) деформированные краевые участки, 4) замена K^+ на Cs^+ в межслоевом пространстве.

В работе [95] на примере сорбции цезия на иллите (гидрослюда) был рассмотрен механизм сорбции цезия на FES-центрах. Отмечено, что сорбция цезия на FES-центрах является необратимым процессом, на который оказывают влияние размер иона, плотность заряда и энергия гидратации. Так как цезий обладает большим ионным радиусом и, как следствие, низкой энергией гидратации, то он легко может терять свою гидратную оболочку и замещать калий, который находится в межслоевом пространстве FES-центров. Также было отмечено влияние конкурирующих катионов на сорбцию цезия. Было показано, что кальций оказывает меньшее влияние на сорбцию цезия, чем барий, что опять же связано с энергией гидратации мешающих катионов. Уставлено, что коэффициенты распределения цезия на слоистых алюмосиликатах могут варьироваться в диапазоне 10^3 – 10^5 мл/г при концентрациях цезия 10^{-6} – 10^{-9} моль/л [68,96,97].

Изучению сорбционных свойств цеолитов по отношению к цезию также было уделено внимание. Цеолиты обладают кристаллической каркасно-полостной структурой и большими расстояниями между узлами решетки. При этом отрицательный заряд открытой структуры цеолита $[AlSi]O_4^-$ компенсируется щелочным или щелочноземельным ионами, которые способны к обмену на другие катионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) [98]. Типичным представителем природных цеолитов является клиноптилолит. Как было отмечено в работе [99], адсорбционная способность клиноптилолита по отношению к цезию составила 42,3 мг/г, что значительно выше, чем для стронция (6,7 мг/г), и объясняется меньшим гидратированным ионным радиусом цезия, который свободно встраивается в структуру клиноптилолита. В работе [100] были получены значения K_d цезия в диапазоне pH 7–8,1 по отношению к клиноптилолиту. В результате наибольшее значение достигается при pH 8,1, которое составило $1,6 \cdot 10^4$ мл/г. В работе [101] было проведено сравнение сорбционных свойств клиноптилолита и иллита (гидрослюда), при этом значения K_d в обоих случаях составили $3 \cdot 10^3$ мл/г, несмотря на то, что сорбционная емкость клиноптилолита в 5 раз превышает ёмкость иллита. В работах [40,102] были исследованы сорбционные свойства цеолитов типа шабазит. Показано, что катионообменная ёмкость цеолитов не является основным фактором, оказывающим влияние на удерживание цезия, куда важнее их структура [102]. С повышением pH раствора изменение значений K_d цезия на шабазите не столь существенное, однако максимум сорбции достигается при pH 7,2 со значением K_d $15 \cdot 10^3$ мл/г [40].

Помимо структуры минералов влияние на их сорбционные свойства оказывает удельная площадь поверхности минералов [68]. Отмечено, что эффективность сорбции цезия, выраженная коэффициентами распределения, на различных минеральных фазах с размером частиц 0,3 мкм уменьшается в ряду биотит (304 мл/г) > плагиоклаз (180 мл/г) > калиевый полевой шпат (36,8 мл/г) > кварц (10), при этом площадь удельной поверхности минеральных фаз характеризуется

такой же тенденцией биотит ($1,39 \text{ м}^2/\text{г}$) > плагиоклаз ($0,15 \text{ м}^2/\text{г}$) > калиевый полевой шпат ($0,07 \text{ м}^2/\text{г}$) > кварц ($0,06 \text{ м}^2/\text{г}$). Таким образом наблюдается примерно линейная зависимость между K_d и удельной площадью поверхности.

В работе [103] была проведена оценка сорбционной способности минералов по отношению к цезию в зависимости от их катионообменной ёмкости. Авторы отметили, что на катионообменную ёмкость влияют электростатические взаимодействия между минеральной поверхностью и катионами в растворе, а также ионообменные реакции, происходящие между катионами, входящими в структуру минерала, и катионами из раствора. При этом природа катионов в минеральной структуре оказывает значительное влияние на сорбционные характеристики. Как и в предыдущих работах, наиболее эффективными минеральными фазами по отношению к цезию оказались глинистые минералы (каолинит и монтмориллонит).

Радий. Изучение поведения радия в окружающей среде представляет особый интерес, что обуславливается существованием его радиоактивного изотопа ^{226}Ra , образующегося в результате распада природного ^{238}U , и обладающего среди изотопов радия самым большим периодом полураспада 1600 лет. Более того, для некоторых стран (Швеция, Чехия и др.) актуальной проблемой является присутствие ^{226}Ra в РАО. В связи с этим существует необходимость в контроле миграции радия в геологических системах [104,105].

Радий относится к щелочно-земельным элементам. В условиях окружающей среды он не обладает окислительно-восстановительными свойствами и существует в форме Ra^{2+} в широком диапазоне pH. Отмечено, что радий может образовывать комплексы с карбонатом, сульфатом и хлоридом в сильнокислых и сильнощелочных растворах. В природных растворах минеральные фазы радия не склонны к осаждению в виду их низкой концентрации, хотя они вполне могут соосаждаться с карбонатами кальция и гидроксидом железа [106].

Многими авторами отмечается, что радий хорошо удерживается глинистыми минералами. Например, в работе [107] была рассмотрена сорбция радия (концентрация 10^{-9} – 10^{-10} моль/л) на каолините. Каолинит с общей формулой $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ обладает двухслойной кристаллической структурой с наличием гидроксильных функциональных групп, расположенных на базальных поверхностях и краевых участках и характеризующихся кислотными свойствами, что объясняет их сродство к катионам и анионам [108] (рисунок 1.5).

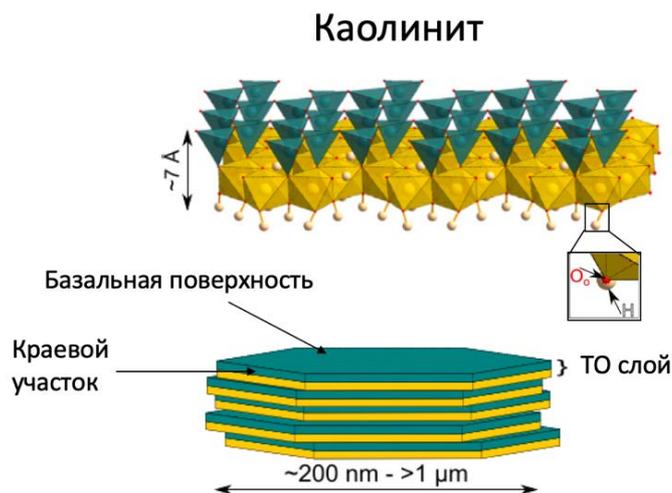


Рисунок 1.5 – Структура каолинита (ТО-слой складывается из тетраэдрического и октаэдрического слоёв) [108].

В работе [107] было отмечено, что с увеличением pH раствора в диапазоне 4–11 значения K_d радия на каолините постепенно увеличивались, такое поведение характерно при механизме комплексообразования на поверхности. В диапазоне pH 7–8 значение K_d составило 10^2 мл/г, при дальнейшем увеличении pH 9–10 значение K_d увеличилось на порядок (10^3 мл/г). При характеристике ионообменных свойств каолинита по отношению к различным одно- и двухзарядным катионам было установлено, что катионный обмен происходит на постоянно заряженных и гидроксильных центрах каолинита [109]. В работе [110] была изучена сорбция радия на бентоните, основным компонентом которого, как известно, является монтмориллонит (глинистый минерал) и иллите (гидрослюда) с размером частиц 90 мкм. В интересующем нас нейтральном диапазоне при pH 8 значения K_d составили в случае бентонита и иллита 500 и $3 \cdot 10^3$ мг/л. Высокая сорбционная способность иллита объяснялась его большой удельной поверхностью.

Сорбция радия была рассмотрена по отношению к слюдам (мусковит, биотит). Как уже было отмечено слюды обладают слоистой кристаллической структурой и поэтому характеризуются ионообменными свойствами, которые обеспечивают удерживание одно- и двухзарядных элементов. В работе [111] было показано, что мусковит способен адсорбировать радий даже из довольно кислых сточных вод. При увеличении ионной силы растворов радий плохо десорбировался. Необратимая сорбция радия на мусковите связана с близким расположением заряда, который локализован в тетраэдрическом слое, к поверхности пакета, что приводит к прочному взаимодействию катиона радия с поверхностью мусковита, поэтому присутствию дополнительных катионов в растворе не оказывает значительного влияния. При

изучении сорбции радия с концентрацией 10^{-11} моль/л на мусковите для рН системы 7,5 значение K_d для радия составило порядка 10^5 мл/г.

Еще одной распространенной группой минералов, встречающейся в составе кристаллических пород, являются каркасные алюмосиликаты (полевые шпаты, цеолиты). В работе [111] была изучена сорбция радия на альбите (полевой шпат), который относится к классу каркасных силикатов с общей формулой $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Сорбция в данном случае характеризовалась высокими значениями K_d порядка 10^4 мл/г при рН 8. Было показано, что при незначительном увеличении ионной силы раствора (0,1 моль/л) радий эффективно удерживается на поверхности альбита. При этом основным механизмом удерживания радия на данном минерале авторы считают ионный обмен между катионом радия и катионом натрия, находящегося в структуре альбита. В работе [112] рассматривалась сорбция радия на образцах цеолитов (каркасные силикаты) с разным процентным содержанием катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} в структуре. В результате проведения сорбционных экспериментов на порошках цеолитов была установлена количественная сорбция радия для всех образцов (степень сорбции 97–99%). Механизмом сорбции был признан ионный обмен, так как в присутствии ионов бария наблюдалась конкуренция.

Сорбция радия на порошках Fe-содержащих минералах, таких как гётит ($\text{FeO}(\text{OH})$), ферригидрит ($\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$), пирит (FeS) была изучена в работе [113]. Эксперименты были проведены в водном растворе с солевым фоном 0,01 моль/л NaCl при различных значениях рН растворов. В результате было установлено, что в случае сорбции радия на гётите и ферригидрите значения K_d заметно увеличивались при увеличении рН растворов, тогда как в случае пирита наблюдается довольно незначительные изменения значений K_d . При этом значения K_d для изученных минералов при рН 7 составляют примерно 10^3 мл/г.

В работе [114] были рассмотрены сорбционные свойства карбонатов по отношению к радю в водном растворе с ионной силой 0,1 моль/л. Сорбция радия была проведена на кальците, доломите, витерите, стронцианите, родохрозите, сидерите, магнезите, анкерите. Для первых пяти минералов с увеличением концентрации радия, его сорбция увеличивалась, что объяснялось протеканием реакций соосаждения. В случае сидерита, магнезита и анкерита изотермы согласуются с простым процессом сорбции. Сидерит не проявляет эффектов насыщения, тогда как для анкерита и особенно магнезита есть признаки того, что поверхность приближается к насыщению даже при этих низких концентрациях. Наиболее низкой сорбционной способностью обладал магнезит, что объяснялось малым ионным радиусом Mg^{2+} , который способствует низкому средству радия к поверхности магнезита.

В работе [115] были рассмотрены сорбционные свойства фосфата – гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), который был представлен в виде наночастиц (удельная площадь поверхности

– 117 м²/кг), по отношению к радю с концентрацией 10⁻¹² моль/л в среде деионизированной воды с рН 8–9. В результате была установлена быстрая количественная сорбция со значением K_d 10⁴ мл/г. Сорбция радия на синтезированных наночастицах гидроксиапатита, а также частицах с размером 350 мкм изучалась в работе [116]. Как в случае с частицами размером 350 мкм, так и в случае наночастиц была достигнута количественная сорбция радия (92–96%). Авторы установили зависимость степени сорбции от рН среды водных растворов. Было показано, что при увеличении рН среды сорбция радия увеличивается, при этом было отмечено, что при рН < 3 происходит разрушение гидроксиапатита и как следствие его сорбционные характеристики снижаются, в диапазоне рН 3–7 степень сорбции выходит на плато, затем при рН > 7 сорбция начинает возрастать. Основными механизмами сорбции радия в диапазоне рН 3–7 являются: включение радия в кристаллическую структуру гидроксиапатита, а также адсорбция на поверхности. При рН > 7 авторы отмечают существование гидроксокомплексов радия и его сорбцию на поверхности гидроксиапатита за счет реакций комплексообразования на поверхности. В работе [117] отмечено, что основными поверхностными формами апатита являются: $-CaOH_2^+$, $-PO_3H^-$, $-PO_3H_2Ca^+$. Таким образом возможно протекание как катионообменных, так и анионообменных реакций на поверхности апатита, при этом степень обмена может быть связана с зарядом поверхности. Что касается радия, то он легко может заменить Ca^{2+} в структуре апатита.

Стронций. Контроль стронция в геологических системах можно объяснить существованием изотопа ⁹⁰Sr, который является одним из компонентов радиоактивных отходов с периодом полураспада 28 лет [118], также во многих работах стронций рассматривают, как аналог долгоживущего ²²⁶Ra [119,120].

Для стронция, как и для радия, характерна только одна степень окисления, он представлен в виде Sr^{2+} , поэтому его можно считать химическим аналогом радия, хотя и с меньшим радиусом иона. Из этого следует, что для стронция, как и для радия основным механизмом удерживания является ионный обмен, таким образом наиболее подходящими минеральными фазами для сорбции данного элемента заведомо должны быть минералы, обладающие ионообменными свойствами (глины, цеолиты, слюды, гидрослюды).

В работе [121] были изучены сорбционные свойства глинистых образцов пород по отношению к стронцию с концентрацией 10⁻⁹ моль/л. Образцы по большей части содержали монтмориллонит, хотя в некоторых случаях наблюдалось большое содержание кварца и его модификации кристобалита, содержание остальных минеральных фаз: иллита, ректорита, каолинита, мусковита было не более 10%. Сорбционные эксперименты проводились на измельченных образцах пород в бидистиллированной воде. Таким образом для различных образцов были получены значения K_d , исходя из которых, на основе проведения моделирования

были получены коэффициенты распределения для отдельных минералов. Из глинистых минералов ректорит и монтмориллонит обладали самой высокой сорбционной способностью ($K_d - 2 \cdot 10^3$ мл/г), что объяснялось их структурой и способностью обменивать катионы в межслоевом пространстве. По сравнению с монтмориллонитом каолинит удерживал радий хуже ($K_d - 150$ мл/г), что связано с тем, что катионы, компенсирующие заряд его кристаллической решетки обладают слабой способностью к катионному обмену и адсорбция катионов возможна только на депротонированных и алюминольных центрах. Наименьшей сорбционной способностью обладали кварц и кристобалит ($K_d - 30$ мл/г), для которых сорбция протекает на депротонированных краевых участках.

Как уже было отмечено, цеолиты благодаря своей специфичной структуре являются одними из важных представителей природных ионообменников [40,122]. При рассмотрении сорбционных свойств природного цеолита – клиноптилолита, отмечено, что селективность и скорость ионного обмена сильно зависят от типа, количества и локализации ионообменных катионов в структуре данного минерала [99]. Также было установлено, что сорбция стронция на клиноптилолите может протекать не только по механизму ионного обмена, но и по механизму комплексообразования на поверхности, существование которого было подтверждено при изучении зависимости сорбированного количества стронция от pH раствора. Показано, что при $pH > 10$ происходит резкое возрастание количества сорбированного стронция, что объясняется образованием комплексов на поверхности минерала. Также было отмечено снижение pH системы после проведения сорбционных экспериментов, что говорит о выделении H^+ ионов за счет образования комплексов. Изучение сорбционных характеристик различных цеолитов, как природных, так и синтетических по отношению к радю в водных солевых растворах было проведено в работе [123]. Было установлено, что для природного цеолита (клиноптилолита) значение K_d по отношению к стронцию (концентрация 10^{-4} моль/л) в присутствии ионов кальция (концентрация 10^{-4} моль/л) может достигать 10^5 мл/г, при этом отмечено, что природные цеолиты обладают большей селективностью к стронцию, чем синтетические. В работе [96] значение K_d стронция для природного цеолита составило $2,2 \cdot 10^5$ мл/г в модельном растворе подземных вод с концентрацией стронция $1,4 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

При изучении сорбции стронция на слюдах (слоистые силикаты) также отмечается два механизма сорбции: механизм комплексообразования на поверхности и ионный обмен. При сорбции стронция на мусковите [124] было установлено три типа связи катиона с поверхностью минерала: образование внутрисферных комплексов, образование внешнесферных комплексов (связь с промежуточной молекулой воды, адсорбированные катионы расположены в пределах

3,5–4,5 Å над поверхностью мусковита), образование внешнесферных комплексов при которых адсорбированные катионы располагаются далеко от поверхности мусковита (5–10 Å). В работе [125] также было отмечено существование двух механизмов сорбции стронция на сериците ионный обмен и комплексообразование на поверхности. Наличие первого механизма подтверждается данными зависимости степени сорбции стронция от ионной силы раствора (с ростом ионной силы степень адсорбции уменьшается), а наличие второго – изменением сорбционной способности в зависимости от pH раствора (степень адсорбции увеличивается с ростом pH). В работе [126] была изучена сорбция стронция на измельченном биотите, было показано, что K_d может достигать значений 10^3 мл/г в водном растворе 0,01 моль/л NaClO_4 с концентрацией стронция 10^{-8} моль/л, при этом основным механизмом сорбции авторы считают ионный обмен.

Сорбционные свойства магнетита (Fe_3O_4) по отношению к стронцию в зависимости от pH растворов были рассмотрены в работах [127–129]. Во всех представленных работах было отмечено увеличение сорбционной способности с ростом pH водной среды. Также было отмечено, что механизмом удерживания стронция является поверхностное комплексообразование с формированием внутрисферных комплексов $>\text{FeOH}\text{Sr}^{2+}$ [128]. Исходя из рассмотренных работ, полученные значения K_d стронция для магнетита не превышали 20 мл/г для водных сред с pH 7–8, что объяснялось низкой удельной поверхностью магнетита [127–129].

При изучении сорбции стронция на кальците (CaCO_3) было отмечено, что основным механизмом сорбции является ионный обмен между катионом Sr^{2+} и Ca^{2+} в структуре кальцита [130]. В работе [131] сорбция стронция на кальците характеризовалась низким значением K_d – 20 мл/г. Невысокая удерживающая способность данного минерала возможно связана с тем, что стронций, в виду его большого ионного радиуса, может образовывать соединения карбонатов, которые слабо удерживаются поверхностью кальцита [132].

Удерживающие свойства апатита по отношению к стронцию рассматривались во многих работах [117]. В работе [133] было отмечено, что удерживание стронция гидроксиапатитом (минерал из класса фосфатов – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) происходит за счет ионного обмена между катионами Sr^{2+} и Ca^{2+} , что объяснялось молярным соотношением сорбированного стронция и кальция, оказавшегося в растворе в результате ионного обмена. Линейная зависимость между количеством сорбированного стронция и высвобожденным кальцием из гидроксиапатита также была отмечена в работе [134]. В работе [96] была рассмотрена сорбция стронция (концентрация в растворе 10^{-10} моль/л) на измельченном апатите в модельном растворе подземных вод, значение K_d составило 36 мл/г.

Сравнение сорбционных свойств различных минералов по отношению к стронцию было проведено в работе [135]. Сорбционные эксперименты были проведены в растворах природной

воды гидрокарбонатно-кальциевого состава с удельной активностью стронция 600 Бк/мл. В результате помимо значений K_d была установлена катионообменная ёмкость поглощения для каждого исследуемого минерала. По эффективности минералы располагались в следующем порядке: бентонит (глинистый минерал, $K_d = 430$ мл/г, катионообменная ёмкость поглощения (КОЕ) – 45,2 мг-экв/100 г) > биотит (слюда, $K_d = 54,3$ мл/г, КОЕ – 5,2 мг-экв/100 г) > кальцит (карбонат, $K_d = 3,82$ мл/г, КОЕ – 2 мг-экв/100 г) > магнетит (оксид железа, $K_d = 3,58$ мл/г, КОЕ – 0,84 мг-экв/100 г) > апатит (фосфат, $K_d = 2$ мл/г, КОЕ – 0,62 мг-экв/100 г) > альбит (Na-полевоы шпат, $K_d = 0,98$ мл/г, КОЕ – 0,3 мг-экв/100 г) > кварц (оксид кремния, $K_d = 0,33$ мл/г, КОЕ – 0,22 мг-экв/100 г). Исходя из полученных результатов, можно отметить корреляцию между коэффициентом распределения и катионообменной ёмкостью. Так большей сорбционной способностью обладают глинистые минералы и слюды, относящиеся к классу слоистых силикатов, для которых характерны высокие значения катионообменной ёмкости.

Таким образом, рассматривая сорбцию стронция на различных типах минеральных фаз, важно отметить, что стронций может сорбироваться по механизмам катионного обмена и комплексообразования на поверхности; при этом наиболее предпочтительными для стронция являются минеральные фазы, обладающие катионообменными свойствами.

Америций. При переработке ОЯТ америций переходит вместе с редкоземельными элементами в высокоактивные отходы. Среди изотопов америция наиболее важными являются: ^{241}Am ($T_{1/2}=432$ года), который образуется в результате распада ^{241}Pu , и ^{243}Am ($T_{1/2}=7400$ лет), образующийся в результате распада ^{243}Pu [22,136,137]. В связи с большими периодами полураспада изотопы ^{241}Am и ^{243}Am могут представлять экологическую опасность для окружающей среды. Поэтому необходимо более подробно изучить свойства и поведение америция в условиях захоронения в глубокие геологические формации.

В водных растворах америций может находиться в четырёх состояниях окисления: Am(III), Am(IV), Am(V), Am(VI). Но наиболее устойчивое состояние окисления для америция в водных растворах является трехвалентное состояние [138,139]. Однако формы существования Am(III) в водных растворах различны и определяются реакциями гидролиза и комплексообразования с органическими и неорганическими лигандами. Важным параметром, который влияет на процессы образования тех или иных соединений Am(III), является pH среды, среди других факторов отмечают: ионную силу раствора, присутствие CO_2 в системе, а также концентрации других комплексообразующих агентов в системе. В ряде работ было зафиксировано существование различных форм америция в зависимости от pH среды [30,140,141].

Исходя из рисунка 1.6, видно что при концентрации америция 10^{-6} моль/л в присутствии CO_2 , в кислых средах основной формой америция будет Am^{3+} , при pH 7–8 америций в основном

представлен AmOH^{2+} и $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$, а в сильно щелочных (pH 9–10) будут образовываться анионы $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$, $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ [140].

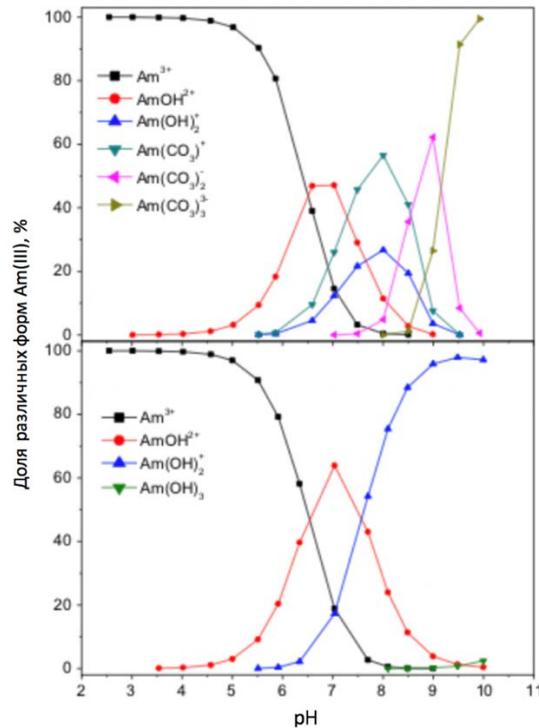


Рисунок 1.6 – Формирование различных соединений Am(III) в растворе (концентрация 10^{-6} моль/л) в зависимости от pH водной среды в присутствии (верх), отсутствии (низ) CO_2 ($10^{-3.42}$ атм) [140].

Как уже было отмечено, процессы удерживания актинидов на минеральных поверхностях обуславливаются физической адсорбцией (взаимодействия между заряженной поверхностью сорбента и ионами раствора в результате дисперсионных и электростатических сил), и хемосорбцией (механизм комплексообразования на поверхности) [142].

Сорбция актинидов на различных минералах изучается уже довольно давно в рамках международных проектов для обоснования безопасности захоронения ВАО в глубокие геологические формации. В работах Алларда и его соавторов [26,143–145] большое внимание было уделено сорбции актинидов, в том числе Am(III), на различных раздробленных образцах минералов в растворах подземных вод при различных условиях среды (pH растворов, ионная сила).

Было установлено (рисунок 1.7), что максимум сорбции америция достигается в диапазоне pH 6,5–8, затем наблюдается некоторое снижение значений K_d при более высоких значениях pH. Авторами отмечено, что такое поведение, по-видимому, мало зависит от природы минералов, оно скорее указывает на механизм связанный с формами нахождения америция в

растворах в результате реакций гидролиза, образования карбонатных анионных комплексов америция [144].

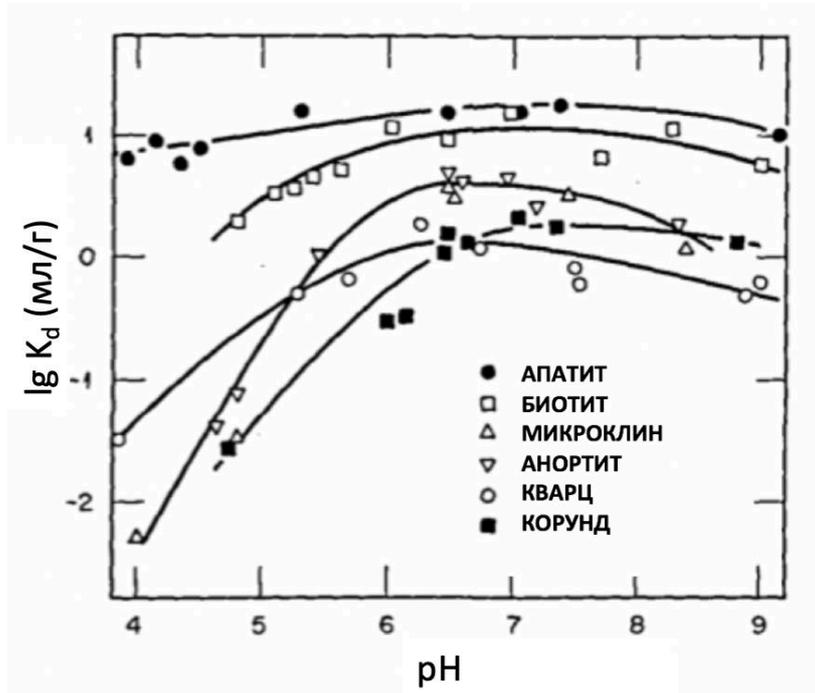


Рисунок 1.7 – Коэффициенты распределения ($\text{м}^3/\text{кг}$) Am(III) (концентрация Am – 10^{-9} моль/л) на различных минеральных фазах в зависимости от pH растворов подземной воды.

Всего авторами было изучено 34 минеральных фазы, среди которых были магнетит, кальцит, апатит, мусковит, биотит, хлорит, альбит и кварц в диапазоне pH 7,2–8,5 [145]. Проанализировав данные по коэффициентам распределения америция, был сделан вывод, что америций достаточно хорошо сорбируется на всех минеральных фазах с K_d в диапазоне 10^3 – 10^4 мл/г. Наименьшей сорбционной эффективностью по отношению к америцию среди рассмотренных минералов обладают кварц и альбит (натриевый полевой шпат). Основным механизмом удерживания в данном случае авторы отметили комплексообразование на поверхности минеральных фаз, в особенности это касается минералов, содержащих комплексообразующие анионы: CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , к ним относятся кальцит и апатит.

Сорбция америция на кварце также была рассмотрена в работах [146,147]. В результате отмечено два механизма сорбции – комплексообразование и физическая адсорбция за счет заряда поверхности. При изучении зависимости K_d америция на кварце от pH раствора, отмечено, что при pH 7 значение K_d может составлять 10^3 мл/г, что также согласуется с данными ранее представленных работ [147].

Сорбция америция на Fe-содержащих минералах (магнетит, гематит) объясняется механизмом комплексообразования на поверхности минералов.

В работах [148,149] было отмечено, что америций связывается с поверхностью гематита посредством образования внутрисферных комплексов. Максимум сорбции достигается при pH 8, а значения K_d в точке pH 7,2 составляет 10^4 мл/г, что согласуется с работами Алларда. Также было отмечено, что увеличение ионной силы раствора не приводит к значительному изменению значений K_d во всем диапазоне pH, что как раз и указывает, по мнению авторов, на доминирующее образование внутрисферных комплексов.

Сорбция америция была рассмотрена на порошке иллита, который относится к группе гидрослюд структурного типа слоистые алюмосиликаты. Было отмечено, что увеличение ионной силы раствора значительно снижает значения K_d лишь в диапазоне $pH < 6$, тогда как при $pH > 6$ сорбционные кривые практически идентичны, при этом максимальное значение K_d составило 10^6 мл/г. Также было отмечено, что сорбция америция (концентрация $1,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л, $I = 0,01$ моль/л) увеличивается с увеличением pH и достигает плато при pH 4, а в диапазоне $pH < 8,5$ сорбция уменьшается. При этом максимальное значение K_d также соответствует 10^6 мл/г [140].

Плутоний. Среди долгоживущих изотопов актиноидов, входящих в состав ВАО, наиболее важными являются изотопы плутония (^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu), которые представляют опасность для окружающей среды в связи с их радиотоксичностью в течение продолжительного периода времени – от десятков тысяч до миллионов лет. При изучении поведения плутония в природных объектах необходимо принимать во внимание разнообразие его физико-химических форм, так как для него характерно наличие четырех степеней окисления Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI), что является определяющим фактором, влияющим на подвижность плутония в подземных средах. Для плутония более низкие состояния окисления стабилизируются более кислыми средами, а стабильность высоких состояний увеличивается с ростом pH. В большинстве природных вод плутоний находится в виде Pu(V), хотя также присутствует достаточное количество Pu(IV) в коллоидной форме. При этом отмечено, что Pu(IV) имеет высокую склонность к гидролизу, поэтому наиболее стабильной разновидностью растворенного плутония является PuO_2^+ [150]. Склонность к комплексообразованию и гидролизу уменьшается в ряду: $\text{Pu}^{4+} > \text{Pu}^{3+} > \text{PuO}_2^{2+} > \text{PuO}_2^+$ [151]. На диаграмме Пурбе показаны термодинамически устойчивые формы плутония в водных растворах при различных pH и E_H (окислительно-восстановительный потенциал) системы (рисунок 1.8).

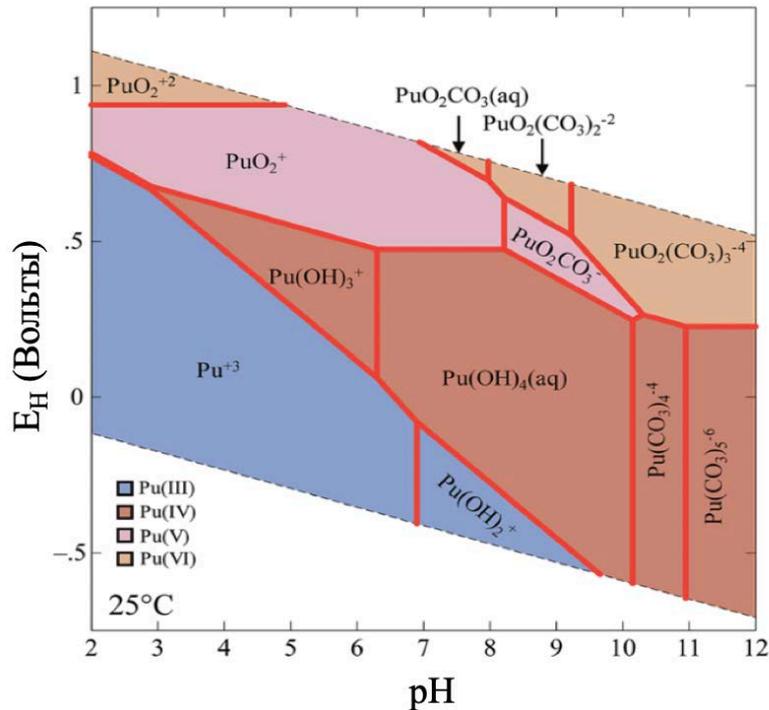


Рисунок 1.8 – Диаграмма Пурбе для плутония, находящегося в равновесии при давлении $10^{-3.4}$ бар CO_2 и температуре 25°C [152].

Отмечено, что в условиях подземного хранилища, где кальцит является доминирующим продуктом гидротермальных изменений, происходит образование карбонатных соединений ($\text{PuO}_2\text{CO}_3^-$, $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$, $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ и т.д.).

Во многих работах также отмечено, что при взаимодействии Pu(VI) или Pu(V) с минералами или почвами происходит его восстановление до Pu(IV) на поверхности твердых фаз, при этом в водной фазе такого восстановления не наблюдается [60,153–156]. Таким образом, взаимодействие плутония с минеральными фазами представляет особый интерес с точки зрения его удерживания и поведения в окружающей среде.

В работе [157] была рассмотрена сорбция плутония на природных глинах в модельном растворе дождевой воды. Отмечено, что значения K_d лежат в диапазоне $(1-3,8) \cdot 10^4$ мл/г в зависимости от значений pH системы. Наибольшее значение K_d наблюдалось при pH 7,5. Для оценки связывания плутония с различными фракциями рассматриваемого образца глины была проведена последовательная экстракция. Авторы предположили, что удерживание плутония при pH 7–8 восстановительной фракцией (около 60%) обусловлено сорбцией на гетите, при этом около 30% плутония, связанного с остаточной фракцией, объясняется сорбцией на гематите и Al_2O_3 . В работе [158] отмечено, что скорость сорбции плутония коррелирует с процентным содержанием железа в составе монтмориллонита, такая тенденция отчетливо наблюдалась при pH 8, при этом, чем больше железа присутствовало в образце, тем быстрее и эффективнее

происходила сорбция радионуклида (при pH 8 за 10 дней значение K_d составило 10^4 мл/г). Также было высказано предположение, что присутствие железа в образцах способствует восстановлению Pu(V) до Pu(IV). Аналогичное предположение о влиянии Fe(II) на восстановление плутония было отмечено в работах [159,160]. При этом авторами также отмечены другие возможные механизмы, которые могут влиять на восстановление плутония, к которым относятся: диспропорционирование Pu(V), свойства электронного переноса определенных оксидных фаз, самовосстановление плутония под действием продуктов радиолиза, индуцированных испусканием α -частиц, а также существование гипотезы о том, что состояние Pu(IV) более энергетически выгодно, поэтому восстановлению плутония может способствовать водная среда [159]. Существование различных механизмов было предположено исходя из того, что восстановление плутония может происходить даже на минеральных фазах, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами.

В работе [161] были изучены сорбционные свойства Na-иллита (группа гидрослюд) по отношению к плутонию с концентрацией $10^{-11} - 10^{-8}$ моль/л при различных значениях pH системы в среде 0,1 моль/л NaCl. Удерживание плутония характеризовалось значениями $K_d > 10^4$ мл/г при pH > 5 . При этом время контакта раствора с сорбентом составляло от одной недели до года. Было отмечено, что спустя неделю контакта иллита с раствором, содержащим плутоний, в водной фазе обнаружено присутствие Pu(V), который слабо сорбировался иллитом. Спустя год контакта отмечено увеличение значений K_d , что связано с восстановлением Pu(V) до Pu(IV) при его сорбции на иллите.

В работе [162] было рассмотрено взаимодействие плутония с мусковитом, в результате чего отмечено образование наночастиц Pu(IV) на поверхности мусковита из Pu(III), что объясняется сильной склонностью Pu(IV) к гидролизу и образованию полимерных частиц.

При изучении сорбции плутония на кварце в работе [163] также было отмечено восстановление Pu(V) до Pu(IV), при этом влияние продуктов радиолиза и диспропорционирование плутония авторы считают незначительными факторами, оказывающими влияние на его восстановление. Авторы считают, что основная причина заключается в термодинамически более выгодном состоянии Pu(IV), который склонен к образованию поверхностных комплексов. Также при взаимодействии кварца с плутонием отмечено образование коллоидных частиц в форме PuO₂ [164].

Изучению сорбционных свойств железосодержащих минералов по отношению к плутонию посвящено много работ [61,149,165]. В обзорной статье [149] приведены данные по K_d для Fe-содержащих минеральных фаз, таких как гётит, гематит, магнетит при различных значениях pH. Отмечено, что все вышеперечисленные минералы обладают высокой сорбционной способностью в диапазоне pH 7–8. Для гематита и гётита в условиях подземных вод при pH 8,4

значения K_d для плутония с концентрацией 10^{-7} моль/л составили порядка 10^5 мл/г. Для магнетита в условиях 0,01 моль/л NaCl с pH 8, значения K_d для плутония с концентрацией 10^{-8} моль/л лежат в диапазоне 10^4 – 10^5 мл/г. При этом кинетика сорбции Pu(V) на гётите, гематите и магнетите зависела от формы Fe, входящего в состав данных минералов. Как известно магнетит ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$) в отличие от гётита ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$) и гематита ($\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$) содержит в своем составе как Fe(II), так и Fe(III). При этом увеличение содержания Fe(II) ускоряет протекание процессов сорбции, что опять же связано с восстановлением плутония до Pu(IV) и его сорбции на минеральной поверхности.

В работе [166] была изучена сорбция Pu(IV) и Pu(V) на поверхности кальцита в водных растворах с ионной силой 0,1 моль/л при различных значениях pH системы, при этом концентрации Pu(IV), Pu(V) составили $5 \cdot 10^{-9}$ и 10^{-7} моль/л соответственно. Было обнаружено, что Pu(IV) обладает гораздо большим сродством к поверхности кальцита, чем Pu(V), что подтверждалось значениями коэффициентов распределения, так для Pu(IV) значение K_d оказалось равным 10^3 мл/г, а для Pu(V) – 10^2 мл/г при pH 8.

В работе [167] была продемонстрирована высокая сорбционная способность синтетического гидроксиапатита по отношению к Pu(VI) с концентрацией 10^{-6} М в водном растворе 0,1 моль/л NaClO_4 в диапазоне pH от 6 до 11. При этом наибольшее значение K_d было отмечено при pH 8,5 ($K_d \sim 10^6$ мл/г). В диапазоне pH $> 8,5$ было замечено снижение значений K_d , что авторы связывали с образованием растворимых соединений карбонатов. В работе [168] были изучены сорбционные свойства различных образцов природных апатитов, а также синтетических гидроксиапатитов по отношению к Pu(VI). Эксперименты были проведены в водных модельных растворах подземной воды (pH 8,1) с концентрацией Pu 10^{-9} моль/л. В результате было отмечено, что наиболее эффективными сорбентами по отношению к плутонию оказались образцы синтетических гидроксиапатитов, значения K_d для которых лежали в диапазоне 10^4 – 10^5 мл/г.

Нептуний. Изотоп нептуния с массой 237, являющийся продуктом бета-распада ^{237}U , а также образующийся в результате альфа-распада ^{241}Am , представляет особый интерес с точки зрения радиационной безопасности, так как входит в состав ВАО и обладает большим периодом полураспада $2,14 \cdot 10^6$ лет.

Для нептуния характерно наличие четырех валентных состояний Np(III), Np(IV), Np(V), Np(VI). Нептуний в неустойчивой форме Np^{3+} может присутствовать в водных растворах при pH ниже 4–5, а также в виде $\text{Np}(\text{OH})_4^-$ в диапазоне pH выше 11–12. В восстановительных условиях, которые могут быть характерны для подземных вод наиболее предпочтительным валентным состоянием нептуния является IV, в условиях окисления наиболее стабильной будет состояние Np(V), тогда как Np(VI) может возникать в сильно окислительных условиях. В зонах

захоронения, где протекают процессы радиолиза, состояние Np(V) , вероятнее всего, будет наиболее стабильным [151,169,170].

Термодинамически устойчивые формы нептуния в зависимости от рН и Eh (окислительно-восстановительный потенциал) водной среды приведены на диаграмме Пурбе (рисунок 1.9). Диаграмма приведена для Np с концентрацией 10^{-8} моль/л в присутствии карбоната в количестве 10^{-3} моль/л. Следует отметить, что для широкого диапазона $\text{pH} < 8,5$ и Eh водных сред наиболее предпочтительной формой нептуния является NpO_2^+ , при увеличении $\text{pH} > 8,5$ начинают преобладать карбонатные комплексы Np(V) [30].

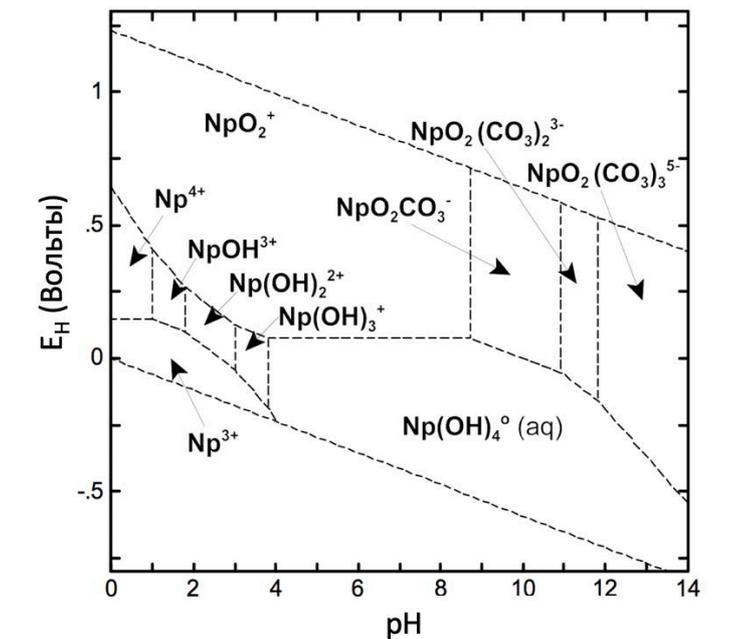


Рисунок 1.9 – Диаграмма Пурбе для нептуния, находящегося в водном растворе в присутствии карбоната с концентрацией 10^{-3} моль/л при температуре 25 °С [30].

Катион NpO_2^+ , который, как уже было отмечено, является преобладающей формой нептуния в водных средах в диапазоне рН 7–8, в связи с его низким зарядом обладает высокой мобильностью. В работе [171] авторы отмечают возможность медленного образования кристаллического оксида нептуния NpO_2 из нейтрального водного раствора изначально содержащего нептуний в форме NpO_2^+ с концентрацией 10^{-4} моль/л, что в свою очередь может привести к снижению концентрации нептуния, находящегося в мобильной форме. Также отмечена возможность связывания катионов NpO_2^+ с минеральными поверхностями путём образования комплексов с гидроксильными группами и атомами кислорода [172].

В работе [173] были изучены различные образцы глинистых минералов (монтмориллонит, каолинит) по отношению к сорбции Np(V) с концентрацией 10^{-14} моль/л. Для всех изученных образцов было показано, что с увеличением рН раствора в диапазоне $\text{pH} > 5$ увеличивается

степень сорбции, в результате чего авторы отметили, что в данном диапазоне главным механизмом сорбции нептуния является поверхностное комплексообразование. Также авторами установлено, что глины, содержащие в своем составе Fe(II), сорбировали нептуний лучше ($K_d = 1 \cdot 10^3$ мл/г), чем очищенные глины ($K_d = 5 \cdot 10^3$ мл/г), в состав которых не входили Fe-содержащие минералы, что авторами объяснялось как возможное восстановление нептуния до Np(IV) и увеличение сорбции за счет увеличения заряда. При изучении сорбции Np(V) на каолините [174] с концентрацией нептуния 10^{-12} моль/л было установлено, что в присутствии CO_2 ($10^{-3.5}$ атм.) в диапазоне pH 6–9 сорбция увеличивается, затем она достигает своего максимума в точке pH 9, и в диапазоне pH > 9 идет на спад. Такое поведение нептуния объясняется образованием карбонатных комплексов нептуния ($\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$, $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$, $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$). В отсутствии CO_2 сорбция нептуния растет с увеличением pH на всем диапазоне вне зависимости от ионной силы раствора, что говорит о механизме поверхностного комплексообразования с образованием внутрисферных комплексов. В присутствии CO_2 ($10^{-3.5}$ атм.) при pH 9 в 0,1 моль/л NaClO_4 значение K_d для каолинита составило 437 мл/г.

В работе [175] были изучены сорбционные свойства минералов: кварца, клиноптилолита (цеолит), монтмориллонита (глина) по отношению к Np(V) с концентрацией 10^{-6} – 10^{-7} моль/л. В результате было показано, что для всех исследуемых минеральных фаз в растворах, уравновешенных с атмосферным CO_2 , тенденция сорбционного поведения нептуния совпадает. В присутствии CO_2 в каждом случае сорбция нептуния в диапазоне pH 4–8 увеличивается, а затем идет на спад и значительно уменьшается при высоких pH системы, что объясняется образованием карбонатных комплексов. Таким образом, для каждого минерала были определены значения K_d в точке с максимальной сорбцией (pH 8): кварц – 1,5 мл/г, клиноптилолит – 10 мл/г, монтмориллонит – 100 мл/г. При этом в условиях, ограничивающих поступление CO_2 в растворы, сорбция нептуния непрерывно увеличивалась для всех исследуемых минеральных фаз.

Удерживание Np(IV) на иллите (гидрослюда) в зависимости от ионной силы раствора и pH в анаэробных условиях было изучено в работе [176]. Было отмечено, что в диапазоне pH 5–10 и при ионной силе от 0,5 моль/л до 6 моль/л значения K_d не изменяются и в среднем составили 10^5 мл/г. Для описания сорбции в данном случае авторы использовали модель, сочетающую механизмы комплексообразования на поверхности и ионный обмен. В работе [177] высокая сорбционная способность иллита по отношению к Np(V) ($K_d = 10^3$ – 10^4 мл/г при pH 7–8 в анаэробных условиях) объясняется частичным восстановлением Np(V) до Np(IV) и сопутствующим образованием стабильных поверхностных форм Np(IV), которые обладают сильным сродством к поверхности иллита.

В работе [178] изучена сорбция нептуния (в диапазоне концентраций – 10^{-5} – 10^{-8} моль/л) на полевых шпатах (плагиоклаз, микроклин) в водных растворах при pH (2, 6, 10). Отмечено, что полевые шпаты обладают низким сродством к нептунью, а значения K_d находятся в диапазоне 1–20 мл/г, что объясняется образованием слабых поверхностных комплексов.

В работе [179] были изучены сорбционные свойства различных Fe-содержащих минералов как природного (магнетит, гематит, гётит), так и синтетического происхождения по отношению к Np(V) с концентрацией 10^{-12} моль/л. Было отмечено, что эффективность Fe-содержащих синтетических сорбентов по отношению к нептунью гораздо выше чем природных, что объясняется кристаллической структурой и удельной площадью поверхности сорбентов. Среди природных сорбентов магнетит (Fe_3O_4) и гематит ($\alpha-Fe_2O_3$) показали самую низкую эффективность сорбции, для них при pH 7 K_d были равны примерно 1 мл/г, тогда как для гётита ($\alpha-FeOOH$) при том же значении pH значение K_d составило около 100 мл/г. В работе [28] показано, что сорбция нептуния на Fe-содержащих минеральных фазах также зависит от условий водной среды, так например сорбция Np(V) при pH 5,5 на магнетите в присутствии CO_2 незначительная (K_d – 4 мл/г), тогда как в анаэробных условиях она увеличивается до значения K_d – 227 мл/г. Помимо этого, авторы отметили, что при сорбции Np(V) на магнетите (Fe_3O_4) происходит восстановление нептуния до Np(IV) за счет присутствия в составе магнетита Fe(II). При этом поведение Np(V) при сорбции на гётите в анаэробных условиях не отличалось от его поведения в аэробных условиях, поскольку в данном случае Fe(III) не способствует восстановлению нептуния. В работе [180] при изучении сорбции Np(V) в анаэробных условиях на синтезированном гётите в результате моделирования установлено, что основным механизмом сорбции является комплексообразование с образованием монодентантного комплекса $=FeONpO_2$.

В работах [181,182] при рассмотрении сорбционных свойств кальцита ($CaCO_3$) по отношению к Np(V), было отмечено, что сорбция нептуния на данном сорбенте проходит необратимо, о чем свидетельствуют повышенные значения K_d после десорбции по сравнению с сорбцией. В условиях присутствия CO_2 при pH 8,3 с концентрацией Np – $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л значение K_d после сорбции составило 61 мл/г, тогда как после десорбции K_d было равно 90 мл/г. В результате авторы отметили, что такая необратимая сорбция может быть связана с встраиванием нептуния в структуру кальцита, также было установлено образование внутрисферных комплексов на поверхности кальцита. О протекании процессов комплексообразования на поверхности кальцита при сорбции Np(V) также упоминается в работе [166]. Показано, что pH раствора и присутствие CO_2 в системе также играют важную роль в удерживании нептуния поверхностью кальцита, так при содержании CO_2 в количестве 0,03 % максимальная сорбция наблюдалась при pH 8,5 что соответствовало значению K_d 217 мл/г.

Изучение сорбционных свойств синтетического гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) по отношению к Np(V) в зависимости от pH раствора было проведено в работе [183]. Показано, что с увеличением pH системы сорбция растёт до значения pH 8,3 ($K_d - 1,4 \cdot 10^4$ мл/г), затем с последующим увеличением значений pH сорбция идет на спад, такое поведение объясняется образованием карбонатных комплексов, которые снижают эффективность удерживания.

В работе [184] было проведено сравнение сорбционных свойств различных минеральных фаз: кальцита, гётита, природного каолинита и Na-монтмориллонита по отношению к Np(V) в водных растворах, уравновешенных с CaCO_3 в присутствии CO_2 в диапазоне pH 7,8–8,2. В результате было установлено, что наиболее эффективным сорбентом оказался карбонат кальцит (степень извлечения 93%), за ним следует Fe-содержащий минерал гётит (степень извлечения 52%), тогда как глинистые минералы: каолинит и Na-монтмориллонит показали низкую сорбционную эффективность со степенью извлечения 4% и 1% соответственно. Похожая тенденция наблюдалась в работе [144], где эффективность минералов по отношению к сорбции нептуния в условиях подземных вод при pH 8 уменьшалась в ряду апатит > кальцит > магнетит > монтмориллонит > кварц.

Уран. Одним из наиболее важных элементов атомной отрасли является уран, так как он является основным компонентом топливных сборок. Поэтому химия урана представляет особый интерес, начиная со стадии его добычи, заканчивая его выделением из отработавшего ядерного топлива. В связи с этим уран признан одним из сильных источников радиоактивного загрязнения окружающей среды. Как известно, природный уран обычно содержит изотопы ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U с периодами полураспада соответственно $4,5 \cdot 10^9$; $7,1 \cdot 10^8$; $2,5 \cdot 10^5$ лет, что указывает на то, что данный элемент будет представлять опасность в течение продолжительного периода времени.

Известны пять валентных состояний урана U(II), U(III), U(IV), U(V), U(VI). В условиях, характерных для водных природных систем, наиболее стабильными являются U(IV) и U(VI), при этом в окислительных средах преобладает U(VI), в восстановительных будет преобладать U(IV). Уран в виде U(IV) является труднорастворимым, поэтому миграционное поведение урана прежде всего определяется состоянием U(VI) [185].

Обе формы урана UO_2^{2+} и U^{4+} легко подвергаются гидролизу. Отмечено, что при $\text{pH} > 3$ гидролитическими формами U(IV) будут $\text{U}(\text{OH})_3^+$ и $\text{U}(\text{OH})_4$. Помимо этого, установлено, что при значениях pH системы близких к нейтральным 7,5–8 в присутствии CO_2 катионы UO_2^{2+} будут образовывать карбонатные комплексы. На рисунке 1.10 показаны основные формы U(VI) в зависимости от pH раствора.

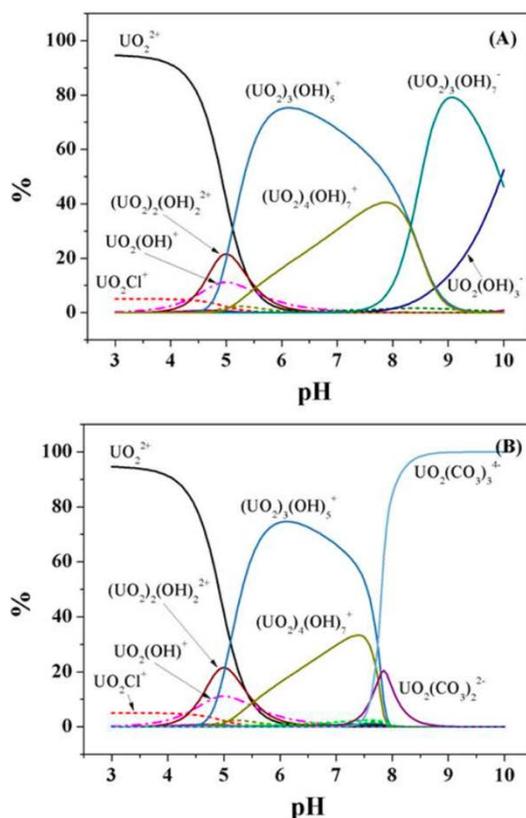


Рисунок 1.10 – Распределение форм U(VI) в 0,1 моль/л NaCl в зависимости от pH при (A) $P_{CO_2} = 0$ атм. и (B) $P_{CO_2} = 10^{-3.58}$ атм. [186].

Специфической проблемой является загрязнение ураном подземных вод, так как в окисленной форме U(VI) является растворимым и подвижным в окружающей среде. Таким образом, изучение геохимического поведения урана в системе «вода-порода» необходимо в рамках оценки риска при его миграции в водоносные горизонты и подземные воды. Возможное удерживание урана минералами, слагающими горные породы, было изучено во многих работах, чему далее будет уделено особое внимание.

При изучении сорбции U(VI) на монтмориллоните, было отмечено, что сорбция урана может проходить, как на ионообменных центрах, так и на краевых участках. Также установлено, что взаимодействие между ионами UO_2^{2+} и краевыми участками происходит через поверхностные группы $\equiv AlOH$ и $\equiv SiOH$ [187]. В работе [188] авторы отметили, что UO_2^{2+} способен связываться с поверхностью монтмориллонита путем образования внутрисферных комплексов, при этом комплексообразование на алюмоиольных и силаноиольных центрах более вероятно с увеличением pH системы из-за повышения депротонирования этих центров, тем самым объясняется высокая сорбционная способность монтмориллонита при pH 7. В отсутствие CO_2 значение K_d составило $2 \cdot 10^4$ мл/г при концентрации урана $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В работе [189] была изучена сорбция U(VI) на глинистых минералах (каолинит, монтмориллонит) в присутствии

кислорода при различных значениях рН системы. Было отмечено, что для всех изученных глинистых минералов максимум сорбции наблюдался при рН 5, далее в случае каолинита при рН > 5 кривая сорбции оставалась на плато, тогда как в случае монтмориллонита кривая оставалась на плато только в диапазоне рН 5–6, а затем с увеличением рН шла на спад, что объяснялось авторами, как образование карбонатных комплексов с UO_2^{2+} , которые обладают слабым сродством к поверхности. В случае каолинита на сорбцию карбонатных комплексов UO_2^{2+} оказывает влияние примесь анатаза, которая обладает высоким сродством по отношению к карбонатам.

В работе [190] были изучены сорбционные свойства слюд на примере биотита и мусковита по отношению к сорбции урана с концентрациями 10^{-4} – 10^{-7} моль/л при различных температурах 5 °С, 25 °С и 65 °С в водных растворах 0,01 моль/л NaCl и 0,01 моль/л $NaHCO_3$ (рН 7–8 и 8–9 соответственно). Среди рассмотренных сорбентов в растворе 0,01 моль/л $NaHCO_3$ наименьшей сорбционной эффективностью обладал биотит (K_d – 81 мл/г при концентрации урана 10^{-7} моль/л, 25 °С), для мусковита в тех же условиях значение K_d составило $3 \cdot 10^3$ мл/г. Такую разницу в результатах авторы объясняли различным поведением уранил-карбонатных комплексов. При этом в растворе 0,01 моль/л NaCl с концентрацией урана 10^{-7} моль/л наблюдалась обратная картина, в этом случае сорбция на биотите превосходила сорбцию на мусковите, в первом случае K_d составил 538 мл/г, а в другом 68 мл/г. Предполагается, что основным механизмом сорбции урана на биотите является образование поверхностных комплексов на краевых участках биотита, также отмечается, что UO_2^{2+} связывается с краевыми участками посредством образования тройных уранил-карбонатных комплексов [191]. При рассмотрении сорбции урана на мусковите авторами работы [192] было отмечено, что катионы UO_2^{2+} могут диффундировать в межслоевое пространство сорбента, при этом фоновые катионы, такие как Ca^{2+} и K^+ не оказывают конкурирующего воздействия, значение K_d в условиях 0,1 моль/л NaCl при концентрации урана $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л составило 400 мл/г.

При изучении сорбция урана на цеолите было установлено, что уран в форме U^{4+} удерживается цеолитом лучше, чем UO_2^{2+} . При концентрации урана 0,01 М значения K_d для цеолита по отношению к U^{4+} и UO_2^{2+} составили соответственно 50 мл/г и 5 мл/г. Также было обнаружено, что уран занимает преимущественно катионные позиции в структуре цеолита в результате процессов диффузии [193].

Сорбционные свойства калиевого полевого шпата (КПШ) по отношению к урану были изучены в работе [186]. Было отмечено, что сорбция урана на КПШ не зависит от ионной силы раствора, что указывает на механизм образования внутрисферных комплексов. Значение K_d при концентрации урана $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН 6,5 и $I = 0,01$ моль/л составило порядка 110 мл/г.

Сорбции урану на магнетите (Fe_3O_4) посвящен ряд работ [32,149]. В работах [31,194,195] были синтезированы и изучены сорбционные свойства образцов магнетита по отношению к урану. Было показано, что сорбция урана на магнетите проходит более эффективно в нейтральных средах (рН 7), что связано с взаимодействием отрицательно-заряженных карбонатных комплексов уранила с положительно-заряженной поверхностью. В нейтральных условиях при концентрации урана $4,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л, рН 7 в 0,001 моль/л NaClO_4 значение K_d может достигать 10^3 мл/г [195]. Влияния ионной силы на сорбционные свойства магнетита не было обнаружено, в результате основным механизмом сорбции урана на магнетите был признано образование внутрисферных комплексов. Также в работах было отмечено восстановление U(VI) до U(IV) в присутствии Fe(II) , как уже известно, входящего в состав магнетита. Помимо этого, было установлено, что на восстановление урана также влияют условия среды, показано, что в присутствии HCO_3^- количество восстановленного урана возрастает, что авторы связывают с образованием карбонатов Fe(II) на минеральной поверхности, которые облегчают процесс восстановления.

Изучение удерживание урана минералами группы фосфатов (апатит, гидроксиапатит) проводилось во многих работах. Было отмечено, что сорбция урана на апатите происходит в результате поверхностного комплексообразования с последующим образованием фосфатов урана, также указывалось, что поглощение фосфата урана изменяет структуру апатита, но приводит к стабильной твердой фазе [117,196]. В работе [168] показано, что синтетические образцы гидроксиапатита обладают наибольшей эффективностью по отношению к сорбции урана, в сравнении с природными образцами. В условиях модельного раствора подземной воды с $I=0,03$ моль/л и рН 8,1 с концентрацией урана 10^{-9} моль/л значения K_d для синтетических гидроксиапатитов составили 10^5 мл/г, тогда как в случае природных образцов K_d были равны 100 мл/г.

Низкая сорбционная способность кальцита по отношению к U(VI) установлена в работе [197] отмечено, что из водного раствора было выделено всего лишь 2% урана. Такая низкая сорбционная эффективность кальцита обусловлена тем, что взаимодействие UO_2^{2+} с поверхностью кальцита возможно только на границе раздела фаз «сорбент-раствор» по реакции:



Как уже было отмечено, вблизи нейтральных рН 7,5–8 преобладающими формами U(VI) являются анионные карбонатные комплексы, поэтому протекание такой реакции будет затруднительным.

На основании работ [96,198,199], исходя из полученных значений K_d , рассчитанных для различных минеральных фаз по отношению к урану, была проведена оценка сорбционных свойств минералов и расположение их в порядке сорбционной эффективности. Значения K_d

приведены для нейтральных водных растворов, с рН 7–8. Исходя из значений K_d , по сорбционной способности минералы располагаются в следующем порядке: гематит ($3 \cdot 10^3$ мл/г) > мусковит, хлорит, вермикулит (200–300 мл/г) > альбит (100 мл/г) > кварц (80 мл/г) > апатит (35 мл/г). Таким образом наиболее эффективными минеральными группами по отношению к сорбции урана являются Fe-содержащие минералы, а также слюды и гидрослюды.

1.3 Заключение к обзору литературы

Исходя из большого разброса литературных данных по сорбционным свойствам различных минералов по отношению к радионуклидам, можно сделать вывод, что применение подхода с использованием параметра K_d для оценки и проведения сравнения сорбционной эффективности минералов имеет ряд недостатков. Во-первых, на значения K_d оказывает влияние удельная площадь поверхности минералов, поэтому результаты, полученные из экспериментов, проведенных на порошках минералов, могут значительно отличаться от данных, полученных для ненарушенной цельной поверхности, что можно ожидать в условиях пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО). Также стоит учитывать полиминеральность породы, поэтому сорбцию радионуклидов лучше изучать не на отдельных минеральных фазах, а на целостной породе, чтобы учесть условия конкуренции. Во-вторых, значения K_d также сильно зависят от условий среды, например, было показано, что для большинства радионуклидов наблюдается зависимость K_d от значений рН растворов, что усложняет проведение сравнения их сорбционных свойств, основываясь на значениях, полученных из различных экспериментов. В-третьих, при сравнении сорбционных свойств минералов, обладающих высокой эффективностью сорбции по отношению к одним и тем же радионуклидам, могут возникнуть сложности, так как в некоторых случаях, значения K_d для минералов составляют порядка 10^3 – 10^4 мл/г и найти разницу в сорбционных свойствах не представляется возможным. Наряду со всеми концептуальными недостатками валовых сорбционных экспериментов, также стоит отметить, что не для всех интересующих нас минеральных фаз удастся найти достаточное количество данных, полученных в одинаковых условиях исходя из экспериментов на раздробленных минеральных фазах, чтобы оценить их сорбционные свойства. В связи с вышеперечисленными недостатками существует необходимость в получении нового количественного параметра, характеризующего сорбционные свойства минеральных фаз в условиях их конкуренции.

Рассматривая сорбционные характеристики пород сложного состава по отношению к радионуклидам, нельзя оставлять без внимания наличие трещиноватых зон в массиве, которые являются основными путями миграции радионуклидов. В то же время выполнение трещиноватых зон тонкодисперсными минералами может значительно повлиять на удерживание

радионуклидов. Поэтому ещё одним направлением исследования должно быть изучение вклада минеральных фаз зон трещиноватости в сорбцию радионуклидов с установлением количественных параметров.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеризация и подготовка образцов пород/минеральных фаз для проведения сорбционных экспериментов

Для проведения количественного анализа микрораспределения радионуклидов Cs, Ra, Am, Np, Pu и U на минералах пород были рассмотрены пять образцов дисков керна из скважины P12 участка «Енисейский» в зоне НКМ. Образцы были отобраны с различной глубины (тем самым номер образца соответствует глубине с которой он был отобран): 166 м – биотит-силлиманитовый плагиогнейс полосчатый; 417 м – силлиманит-биотитовый плагиогнейс полосчатый, плагиогранито-гнейс с гранатом и мусковитом; 443 м – мелкозернистый амфиболизированный габбро-диабаз (ортоамфиболит) с серпентином и хлоритом; 459 м – крупнозернистый мигматизированный кварц-полево-шпатовый гранито-гнейс с ксенолитами хлоритизированного амфиболита; 476 м – полосчато-пятнистый гранат-биотитовый плагиогнейс с гранитизированными участками кварц-полевошпат-биотитового состава. Для проведения сорбционных экспериментов образцы дисков того же керна из скважины P12 были разрезаны на плашки с размером 30×12×8 мм (рисунок 2.1) и шлифованы по двум граням для проведения последующей цифровой радиографии.



Рисунок 2.1 – Образцы (плашки) пород керна P12 участка «Енисейский», отобранные с глубин 166, 417, 443, 459 и 476 м, с размером примерно 30×12×8 мм.

Для проведения валовых мономинеральных сорбционных экспериментов по отношению к радионуклидам Cs, Sr, Am, Np, Pu и U в качестве сорбентов были выбраны определенные минеральные фазы, входящие в состав образцов пород участка «Енисейский» в зоне НКМ. В итоге были рассмотрены шесть сорбентов, относящихся к разным минеральным группам: кварц (силикат), магнетит (группа Fe-содержащих минералов), биотит, мусковит (слоистые алюмосиликаты), кальцит (карбонаты), гидроксиапатит (фосфаты). Стоит отметить, что кварц, гидроксиапатит и магнетит относились к искусственно синтезированным сорбентам. Тогда как остальные минеральные фазы: биотит, мусковит и кальцит имели природное происхождение.

Синтетические минеральные фазы изначально были представлены в виде порошков с размером зерен меньше 0,1 мм. Природные образцы были размолоты с использованием шаровой мельницы, в результате чего была выделена фракция также с размером зерен меньше 0,1 мм (рисунок 2.2). Значения удельных поверхностей минеральных фаз были определены при помощи метода физической адсорбции-десорбции азота с последующей обработкой результатов моделью БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) с использованием автоматического сорбтометра ASAP 2020N Micromeritics.

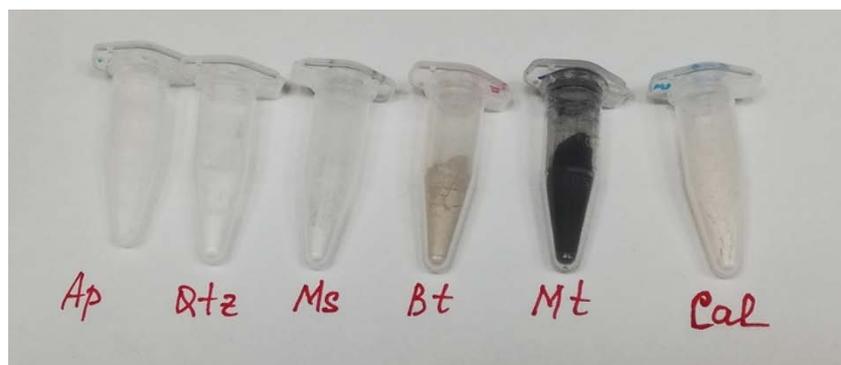


Рисунок 2.2 – Размолотые образцы минеральных фаз: Ap – апатит, Qtz – кварц, Ms – мусковит, Bt – биотит, Mt – магнетит, Cal – кальцит, с размером зерен < 0,1 мм.

Для анализа микрораспределения Cs, Ra, Am на минералах пород с учетом трещиноватых зон был рассмотрен образец керна из скважины P11 участка «Енисейский» в зоне НКМ с глубины 249 м. Исследуемый образец обладает сложным неоднородным составом и относится к гидротермально измененным хлоритизированным гнейсам с наличием кварц-кальцитовых и цеолитовых жил. Керн диаметром 6,5 см был разрезан на диски толщиной 6 мм (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Диски образца керна из зоны изменения и трещиноватости скважины P11 с глубины 249 м.

Чтобы избежать разрушения образца, керн был предварительно пропитан этилцианоакрилатным клеем, на котором предварительно была проведена сорбция изучаемых радионуклидов, и в результате показано, что сорбция на данном клее пренебрежимо мала (<5%). Диски были отшлифованы с одной стороны для проведения сорбции и дальнейшей цифровой радиографии, площадь полированной поверхности каждого диска в среднем составила 32 см².

Для проведения сорбционных экспериментов на измельченных минеральных фазах, имитирующих минеральное выполнение трещиноватых зон образца P11, были изучены кварц, биотит, имеющие природное происхождение (рисунок 2.2), и синтетический цеолит NaA, размер зёрен измельченных образцов составил менее 0,1 мм. Минеральные фазы были выбраны на основании их классификации. Биотит имитировал хлорит, так как оба минерала относятся к группе слоистых алюмосиликатов магния, железа, содержащих гидроксильную группу -ОН. Цеолит NaA в данном случае имитировал шабазит, который относится к цеолитам. Кварц был обнаружен непосредственно в составе образца P11.

Для изучения микрораспределения Cs, Ra, Am на минералах трещиноватых пород в условиях влияния различных температур среды был выбран образец керна из скважины P10 участка «Енисейский» в зоне НКМ с глубины 300 м (рисунок 2.4). Данный образец представляет собой гнейс из зоны изменения с наличием цеолитовых и кальцитовых жил. Керн также был разрезан на диски диаметром 5 см и толщиной 5 мм, отшлифованными по одной грани, которая в дальнейшем контактировала с модельным раствором, содержащим определенный нуклид, при определенной температуре.



Рисунок 2.4 – Пример диска образца керна из скважины P10 с глубины 300 м.

2.2 Подготовка модельных растворов подземных природных вод, содержащих радионуклиды, для проведения сорбционных экспериментов

Эксперименты по сорбции радионуклидов на цельных образцах пород керна P12 и на порошках минералов были проведены с использованием модельных растворов, состав которых соответствовал составу подземных вод с гидрокарбонатно-кальциевой минерализацией 200 мг/л,

уравновешенных с бентонитом в соотношении 1 г/л (бентонит из месторождения «10-й Хутор», Хакасия, Россия). Равновесие устанавливалось в течение недели, затем вода отделялась от осадка при центрифугировании (15000 об/мин). В итоге состав модельных растворов был следующим (мг/л): Ca^{2+} – 50,4; Mg^{2+} – 1,9; Na^+ – 16,9; Al^{3+} – 6,8; Si^{4+} – 19,5. Ионная сила раствора 0,01 моль/л.

В случае сорбции радионуклидов на дисках цельных образцов породы кернов P11 и P10 с наличием зон трещиноватости эксперименты проводились с использованием модельных растворов подземных вод участка «Енисейский», которые были приготовлены путем растворения соответствующих солей в бидистиллированной воде. В результате состав модельных растворов был следующий (мг/л): Na_2SO_4 – 23; Na_2CO_3 – 10,1; NaHCO_3 – 82,5; KHCO_3 – 11,5; MgCl_2 – 46,9; $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – 196. Ионная сила раствора 0,01 моль/л.

Модельные растворы с радионуклидами были приготовлены таким образом, чтобы каждый раствор содержал только один исследуемый элемент с начальной концентрацией 10^{-9} моль/л, pH для исследуемых систем варьировался в диапазоне 7–8. В сорбционных экспериментах на цельных образцах пород керна P12 (плашках) в качестве исследуемых радионуклидов были выбраны: ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{241}Am , $^{237,239}\text{Np}$, $^{239,240}\text{Pu}$ и $^{232,238}\text{U}$, для изучения сорбционной способности минералов (порошки с размером зёрен $< 0,1$ мм) были выбраны: ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am , $^{237,239}\text{Np}$, $^{239,240}\text{Pu}$, $^{232,238}\text{U}$. В случае нептуния и урана для достижения необходимой концентрации радионуклида в растворе (10^{-9} моль/л) были добавлены как короткоживущие (^{239}Np с $T_{1/2}=2,356$ суток; ^{232}U с $T_{1/2}=68,9$ лет), так и долгоживущие изотопы (^{237}Np с $T_{1/2} = 2,144 \cdot 10^6$ лет; ^{238}U с $T_{1/2} = 4,468 \cdot 10^9$ лет). Метка ^{239}Np была получена путем отделения ^{239}Np от материнского ^{243}Am методом экстракционного выделения 5% раствором три-н-октиламина в толуоле [200], реэкстракцию ^{239}Np проводили бидистиллированной водой, радиохимическую чистоту определяли методом γ -спектрометрии. Для проведения сорбционных экспериментов на дисках образца керна P11 с наличием зон трещиноватости было выбрано три радионуклида: ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am с концентрациями в растворах модельной воды 10^{-9} моль/л. Сорбция ^{137}Cs на минеральных фазах, имитирующих минеральные выполнения трещиноватых зон, также была проведена в модельной воде с концентрацией исследуемого радионуклида 10^{-9} моль/л. Установление влияния температуры среды на сорбцию радионуклидов на трещиноватом образце P10 было изучено на примере ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{241,243}\text{Am}$ также с исходными концентрациями 10^{-9} моль/л, в данном случае метка $^{241,243}\text{Am}$ содержала примесь ^{244}Cm с концентрацией 10^{-11} моль/л. Концентрации радионуклидов, пропорциональные их активности, в растворах контролировались различными методами: жидкостно-сцинтилляционного счета (ЖСС) (Tri-Carb 2810 TR, Perkin Elmer; Quantulus 1220, Perkin Elmer; Quantulus GCT 6220, Perkin Elmer), α -спектрометрии (Alpha Analyst, Canberra).

2.3 Проведение сорбционных экспериментов на цельных образцах пород керн P12

Сорбционные эксперименты на цельных образцах (плашки) пород керн P12 проводили в полипропиленовой посуде при комнатной температуре. Соотношение объема жидкой фазы и площади поверхности твердой фазы образца составило 0,72 мл/см². Во избежание (со)осаждения радионуклидов на исследуемых образцах пород плашки размером 30×12×8 мм (рисунок 2.1) были установлены так, чтобы две рабочие грани были расположены вертикально. Микрораспределение радионуклидов по поверхности плашек пород было исследовано после установления сорбционного равновесия, что контролировалось периодическим отбором аликвоты раствора. Объем аликвоты варьировался в зависимости от активности радионуклида в растворе, но не превышал 1 мл. Активность растворов, содержащих радионуклиды, была установлена методом ЖСС (Tri-Carb 2810 TR, Perkin Elmer; Quantulus 1220, Perkin Elmer; Quantulus GCT 6220, Perkin Elmer). После проведения сорбционных экспериментов плашки доставали из раствора, споласкивали деионизованной водой и высушивали с целью дальнейшего проведения цифровой радиографии.

Параметр относительной эффективности сорбции (ОЭС), характеризующий вклад отдельных минералов/минеральных ассоциаций цельных образцов керн P12 в сорбцию радионуклидов, определяли из следующего соотношения:

$$ОЭС_{i,j} = \frac{I_{i,j}/I_{j,0}}{S_i/S_0} \quad (2.1),$$

где $ОЭС_{i,j}$ – относительная эффективность сорбции радионуклида j на минеральной фазе i ; $I_{i,j}$ – интенсивность фотостимулированной люминесценции (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.

2.4 Проведение мономинеральных сорбционных экспериментов на порошках минералов

Валовые сорбционные эксперименты на порошках минералов (кварц, биотит, мусковит, магнетит, кальцит, гидроксиапатит) были проведены при комнатной температуре в полипропиленовой посуде в статическом режиме. Эксперименты проводились при двух соотношениях Ж/Т (объем жидкой фазы раствора/масса твердой фазы сорбента) (мл/г): 100 и 5000. Перемешивание растворов, содержащих радионуклиды, с образцами осуществлялось на шейкере. Для установления сорбционного равновесия и изучения кинетики сорбции проводили отбор аликвот объемом от 100 до 1000 мкл в зависимости от активности и объема исходных

растворов с радионуклидами. Отбор алиquot проводили через определенные интервалы времени. В случае урана отбор алиquot был проведен спустя неделю и 21 сутки. В случае нептуния отбор проводился в интервале 1–7 суток из-за небольшого периода полураспада метки ^{239}Np . В остальных случаях время отбора варьировалось от суток до года. Измерения активности отобранных алиquot после центрифугирования (20000 об/мин) проводили с использованием ЖСС (Tri-Carb 2810 TR, Canberra и Quantulus 1220, PerkinElmer). В случае ^{90}Sr для измерения активности потребовалось ждать 20 дней для установления равновесия между ^{90}Sr и ^{90}Y . Сорбция каждого радионуклида на порошках минералов была охарактеризована с использованием коэффициента распределения (K_d , мл/г), а также степени сорбции (R , %). Данные параметры сорбции были рассчитаны исходя из следующих соотношений (2.2), (2.3):

$$K_d \text{ (мл/г)} = \frac{I_0 - I_\infty}{I_\infty} \cdot \frac{V}{m} \quad (2.2),$$

где I_0 – скорость счета радионуклида в исходном растворе, I_∞ – скорость счета радионуклида в момент равновесия системы, V (мл) – объем раствора, m (г) – масса образца минерала, контактирующий с раствором.

$$R(\%) = \frac{I_0 - I_t}{I_0} \quad (2.3),$$

где I_0 – скорость счета радионуклида в исходном растворе, I_t – скорость счета радионуклида в растворе в момент времени t .

2.5 Проведение сорбционных экспериментов на цельном образце керна Р11 с наличием трещиноватых зон

Сорбционные эксперименты проводились в полипропиленовой посуде, при соотношении объема жидкой фазы раствора к площади диска равным ~ 1 мл/см², рН растворов 7–8. Диски были установлены горизонтально на полипропиленовые опоры так, чтобы контактирующая с раствором поверхность была обращена вниз для исключения процессов (со)осаждения, боковые поверхности дисков были закрыты термоклеем для предотвращения сорбции на них. Сорбция на материалах полипропиленовой посуды, а также на термоклее была предварительно проверена и установлено, что сорбция в данных случаях пренебрежимо мала. Перед началом эксперимента отполированные поверхности дисков были выдержаны в модельной воде участка «Енисейский» в течение недели, что в некоторой степени позволило приблизить систему к реальным условиям, при которых проходит миграция радионуклидов в среде пород. Сорбция проводилась в статических условиях в течение времени, необходимого для установления равновесия. Достижение сорбционного равновесия контролировалось периодическим отбором алиquot из растворов после сорбции объемом 100–200 мкл. Измерения активности отобранных алиquot

были определены методом ЖСС (Tri-Carb 2810 TR, Perkin Elmer; Quantulus GCT 6220, Perkin Elmer). После установления равновесия диски извлекали из раствора, ополаскивали деионизованной водой, чтобы исключить процессы (со)осаждения.

Сорбция каждого радионуклида на образце изученной породы была охарактеризована параметром степени сорбции (R , %) (уравнение 2.3), а также параметром коэффициента распределения (K_a , мл/см²), рассчитанного на площадь поверхности образца по формуле (2.4):

$$K_a \text{ (мл/см}^2\text{)} = \frac{I_0 - I_\infty}{I_\infty} \cdot \frac{V}{S} \quad (2.4),$$

где I_0 – скорость счета радионуклида в исходном растворе, I_∞ – скорость счета радионуклида в момент равновесия системы, V (мл) – объем раствора, S (см²) – площадь поверхности диска, контактирующего с раствором. Перед началом эксперимента отполированные поверхности дисков были выдержаны в модельной воде участка «Енисейский».

Параметр ОЭС, характеризующий вклад отдельных минералов/минеральных ассоциаций цельного образца керна P11 в сорбцию радионуклидов, определяли из соотношения 2.1.

2.6 Проведение сорбционных экспериментов на измельченных минеральных фазах, имитирующих минеральное выполнение трещиноватых зон, в одно и двухкомпонентных системах

Сорбционные эксперименты на измельченных минеральных фазах: биотите, цеолите NaA, кварце, как аналогов минералов из зон трещиноватости, найденных в образце P11, были проведены в полипропиленовой посуде (рисунок 2.5).



Однокомпонентные системы

Двухкомпонентная система

Рисунок 2.5 – Мономинеральные сорбционные эксперименты на измельченных минералах (в данном случае рассматривается система биотит – кварц). Однокомпонентные системы – минеральные фазы представлены в разных контейнерах. Двухкомпонентная (полиминеральная) система – те же минеральные фазы расположены в одном контейнере и разделены диализными устройствами.

В данном случае рассматривались как однокомпонентные, так и двухкомпонентные (полиминеральные) системы. Для того, чтобы обеспечить надёжное разделение минеральных фаз были использованы диализные устройства Slide-A-Lyzer MINI (Thermo Scientific). В аналогичных условиях были параллельно проведены сорбционные эксперименты для каждой минеральной фазы отдельно с использованием тех же диализных устройств. Масса минеральных фаз была рассчитана на основании доли площади, которую минералы (хлорит, соответствующий биотиту, цеолит NaA, соответствующий шабазиту, и кварц) занимали на поверхности цельного диска образца P11 (рисунок 2.3), и толщины диффузного слоя 0,01 см, определённого из модельных расчётов. Соотношение объема раствора к массе минерала для каждой системы составило 350 мл/г, которое также было выбрано, исходя из предыдущих сорбционных экспериментов на образце P11. Сорбция проводилась в статических условиях в течение времени, необходимого для установления равновесия. Активность растворов с цезием контролировалась методом ЖСС (Tri-Carb 2810 TR, Perkin Elmer; Quantulus GCT 6220, Perkin Elmer). После установления равновесия диализные устройства были извлечены из растворов и отцентрифугированы при скорости 5000 об/мин для удаления из них жидкой фазы раствора. Оставшиеся твердые минеральные фазы в диализных устройствах были высушены при комнатной температуре, а затем измерены методом гамма-спектрометрии для установления количества сорбированного цезия.

В ходе мономинеральных экспериментов с использованием диализных устройств для каждой минеральной фазы (кварц, цеолит NaA, биотит) были определены степени извлечения (R, %) и коэффициенты распределения цезия (K_d , мл/г), исходя из уравнений 2.3 и 2.2.

Параметр ОЭС цезия в случае гетерогенных систем кварц – биотит, кварц-цеолит был определен, исходя из следующего уравнения:

$$\text{ОЭС}_{\text{Cs},i} = \frac{A_{\text{Cs},i}/A_{i+j}}{S_{y_{di}} \times m_i / (S_{y_{di}} \times m_i + S_{y_{dj}} \times m_j)} \quad (2.5),$$

где $A_{\text{Cs},i}$ – активность сорбированного цезия на минеральной фазе i , A_{i+j} – общая активность сорбированного цезия на минералах i и j двухкомпонентной системы, $S_{y_{di}}$ и $S_{y_{dj}}$ – удельная поверхность минеральной фазы i и j , m_i и m_j – масса минеральных фаз i и j .

2.7 Проведение сорбционных экспериментов на цельном образце керна P10 с наличием трещиноватых зон при условии влияния температуры

Эксперименты по сорбции цезия, стронция и америция на дисках цельного образца породы участка «Енисейский» из скважины P-10 проводились в полипропиленовых контейнерах при воздействии различных температур: 25, 50 и 70 °С. Для достижения температур 50 и 70 °С

контейнеры были помещены в сушильный шкаф. Температура 25 °С достигалась при комнатных условиях. Отполированные плашки размещались в посуде горизонтально во избежание процессов (со)осаждения, боковые поверхности дисков были закрыты термоклеем для предотвращения сорбции на них. Соотношение объёма жидкой фазы к площади поверхности образца диска составляло $\sim 2,4$ мл/см², рН растворов 7–8. Перед началом эксперимента отполированные поверхности дисков были выдержаны в модельной воде участка «Енисейский» в течение недели. Сорбция проводилась в статических условиях в течение времени, необходимого для установления равновесия. Достижение сорбционного равновесия контролировалось периодическим отбором аликвот из растворов после сорбции объемом 10–200 мкл. После установления равновесия диски извлекали из раствора, ополаскивали деионизованной водой, чтобы исключить процессы осаждения/соосаждения. Активность растворов, содержащих радионуклиды, определяли радиометрическими методами. Активность растворов с ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr была установлена методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (Tri-Carb 2810 TR, Perkin Elmer), с ^{241,243}Am – методом α -спектрометрии (Alpha Analyst, Canberra). Сорбция каждого радионуклида на образце из скважины P10, как и в предыдущем случае с образцом P11, была охарактеризована двумя параметрами: степенью сорбции (R, %) (уравнение 2.3), и коэффициентом распределения (K_a, мл/см²), рассчитанного на площадь поверхности образца по формуле 2.4. Также был установлен параметр ОЭС, характеризующий вклад отдельных минералов/минеральных ассоциаций образца из скважины P10 в сорбцию изученных радионуклидов, при различных температурах (уравнение 2.1).

2.8 Определение минеральных фаз на цельных образцах пород кернов P12, P11 и P10

Для определения отдельных минеральных фаз на цельных образцах пород кернов P11 и P12 был проведён рентгеноспектральный микроанализ на базе растровой электронной микроскопии (РЭМ с РСМА). Для этого использовали микроскоп JEOL JSM-6480LV, оснащённый энергодисперсионным спектрометром (Oxford Instruments, Великобритания). По полученным энергодисперсионным спектрам определяли элементный состав фаз в атомных и массовых процентах, что позволило идентифицировать отдельно каждый минерал (минеральные зерна). В случае образца P11 для установления распределения минеральных зёрен на каждом из дисков был проведен элементный микроанализ методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с микронным разрешением (микро РФЛА) с использованием спектрометра M4 TORNADO PLUS (Bruker, Германия), в результате чего были получены элементные карты для каждого из исследуемых дисков.

2.9 Определение доли площади, занимаемой отдельной минеральной фазой в образце P11

Чтобы количественно оценить содержание минералов на поверхности исследуемых дисков образца P11 была применена программа обработки изображений ENVI, которая позволила установить долю площади, занимаемой отдельной минеральной фазой на поверхности дисков, путем обработки их оптических изображений с уже заранее известными минеральными фазами, определенными на поверхности дисков методом РЭМ с РСМА.

2.10 Проведение цифровой радиографии для оценки распределения радионуклидов на цельных образцах пород

Для анализа микрораспределения радионуклидов по поверхности образцов пород была использована система цифровой радиографии Cyclone Storage System (Perkin Elmer).

Система цифровой радиографии основывается на использовании гибких запасающих пластин Imaging Plate и является одним из наиболее чувствительных методов исследования распределения микроконцентраций радионуклидов в твердых образцах и тканях [201]. Запасающая пластина состоит из пластиковой подложки и детектирующего слоя. Детектирующий слой представлен кристаллами $BaFBr:Eu^{2+}$, которые запасают полученную энергию ионизирующего излучения различного типа (рентгеновские и γ -кванты, α - и β -частицы) в широком диапазоне значений (кэВ–МэВ). Экспонирование образца происходит при непосредственном контакте излучаемого образца с пластиной, затем детектирующий экран сканируется попиксельно лазером (длина волны возбуждения 633 нм), сфокусированным до размера пятна менее 50 мкм. Энергия излучения, запасенная на пластине, высвобождается в виде фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) с длиной волны 390 нм, которая с помощью конфокальной оптики передается на фотоэлектронный умножитель и переводится в оцифрованное изображение с максимальным разрешением 42×42 мкм. Изображение для анализа выводится с помощью программы OptiQuant TM и имеет 16-битовый формат файла TIFF, который обеспечивает линейный динамический диапазон и совместим с разными типами специализированных программ для анализа изображений. Программа OptiQuant TM позволяет визуализировать изображение в монохромном режиме в градациях серого цвета.

Время экспонирования цельных образцов пород составляло от 6 часов до 4 дней в зависимости от активности образца с сорбированным на его поверхности радионуклидом. Предварительные исследования показали, что сигнал на радиограммах, зарегистрированный от исходных образцов пород за 7 суток экспонирования, не превышает фоновых значений.

2.11 Проведение цифровой радиографии для установления зависимости ФСЛ от активности сорбированных радионуклидов

Для подтверждения линейных зависимостей между активностью сорбированных на породах радионуклидов и ФСЛ оцифрованных изображений, а также между значениями ФСЛ черно-белых изображений радиограмм и обработанных в программе ImageJ была проведена цифровая радиография со стандартами нуклидов определенной активности, измеренной методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (Tri-Carb 2810 TR, Perkin Elmer; Quantulus GCT 6220, Perkin Elmer). В качестве нуклидов были выбраны $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, представляющие собой β -излучатели, а также ^{241}Am для которого характерно два вида излучений: α и γ . Стандарты были приготовлены следующим образом: на предметные стекла по капле (5 мкл) были нанесены растворы, содержащие один из выше перечисленных радионуклидов с известной активностью. Удельная активность растворов варьировалась в диапазоне 20–3200 кБк/мл для $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ и 6–340 кБк/мл для ^{241}Am . Далее растворы на предметных стеклах были высушены под лампой. Затем с полученными стандартами была проведена цифровая радиография, время экспонирования варьировалась от 5 до 40 мин. В случае ^{241}Am для регистрации только γ -излучения была использована фольга, которая располагалась между источником излучения и запасающей пластиной.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

С целью проведения количественной оценки сорбционной способности минералов, входящих в состав цельных образцов пород и представленных полиминеральной системой, по отношению к изученным радионуклидам (Cs, Sr, Ra, Am, Np, Pu и U) был разработан методический подход, в результате которого был получен новый параметр относительной эффективности сорбции (ОЭС) радионуклидов для отдельных минеральных фаз.

Общая схема методического подхода определения параметра относительной эффективности сорбции представлена на рисунке 3.1.

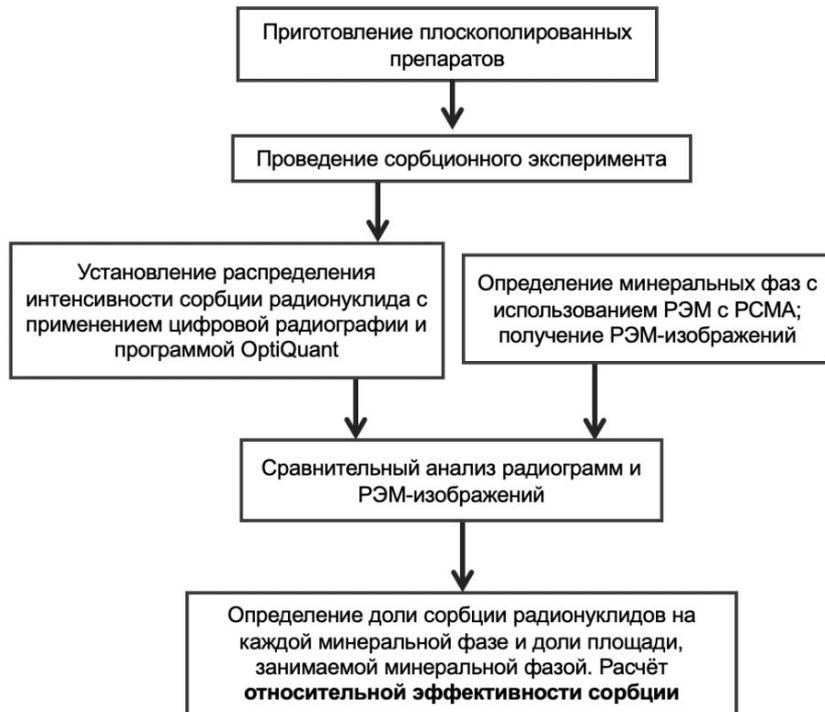


Рисунок 3.1 – Блок-схема методического подхода определения параметра относительной эффективности сорбции.

Методический подход (рисунок 3.1) включает в себя следующие стадии: приготовление плоско-полированных препаратов, проведение сорбционного эксперимента, получение изображений радиограмм препаратов для установления пространственного распределения сорбированных радионуклидов, определение минеральных фаз с использованием РЭМ с РСМА, проведение сравнительного анализа радиограмм и РЭМ изображений и расчет параметра относительной эффективности сорбции.

Особое внимание в разработанном подходе уделено этапу, на котором проводилось сравнение радиограмм образцов и РЭМ-изображений с отмеченными минеральными фазами образцов.

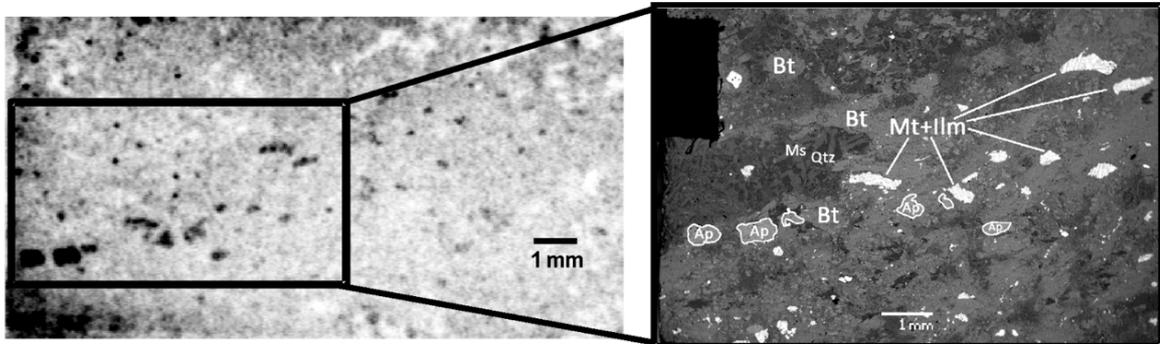


Рисунок 3.2 – Радиограмма сорбции Am на поверхности препарата плагиогнейса 417 (слева) и РЭМ – изображение выделенного участка этого же препарата (справа). Обозначения минеральных фаз: Mt – магнетит, Mt+Ilm – магнетит с ильменитом, Bt – биотит, Ap – апатит, Qtz – кварц, Ms – мусковит.

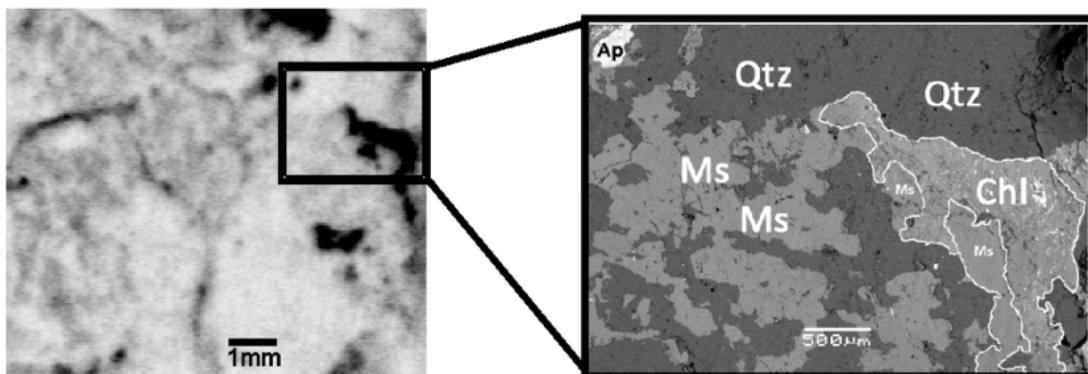


Рисунок 3.3 – Радиограмма сорбции Pu на поверхности препарата гранито-гнейса 459 (слева) и РЭМ – изображения выделенного участка этого же препарата (справа). Обозначения минеральных фаз: Ms – мусковит, Qtz – кварц, Chl – хлорит, Ap – апатит.

Радиограммы, полученные в программе OptiQuant, представляют собой черно-белые изображения формата TIFF, где затемненные участки соответствуют местам локализации радионуклидов (рисунок 3.2 и 3.3). Таким образом, интенсивность ФСЛ, выраженная в условных единицах DLU (Detective Luminescence Units), пропорциональна активности исследуемого радионуклида, что позволяет определять долю сорбированного радионуклида на любом участке пробы и оценивать распределение радионуклида на минеральных фазах образца. Результаты по

интенсивностям дают расхождения до 3,5 % при сопоставлении центра исследуемого участка и его краев, что связано с рассеиванием излучения от источника в пластине.

Несмотря на все плюсы полученных черно-белых радиограмм по которым можно дать качественную оценку распределения радионуклидов по минеральным фазам пород, для проведения количественной оценки сорбционных свойств отдельных минералов образца необходимо было преобразовывать данное изображение в такой вид, который бы позволил упростить визуализацию и анализ радиограммы при сопоставлении с РЭМ-изображением, путем сокращения диапазонов ФСЛ. С этой целью были разработаны методы, основанные на применении программ/программных пакетов обработки изображений.

3.1.1 Определение параметра относительной эффективности сорбции путем проведения сравнительного анализа радиограмм и РЭМ-изображений с использованием программы ImageJ (метод 1)

Метод сравнительного анализа радиограмм и РЭМ-изображений для получения параметра относительной эффективности сорбции был проведен на основе программы ImageJ.

Программа ImageJ предназначена для обработки изображений, она позволяет отображать, редактировать, анализировать 8-битные, 16-битные, 32-битные изображения, при этом в программе можно обрабатывать различные форматы изображений, такие как TIFF, PNG, GIF и др. Помимо этого ImageJ поддерживает стандартные функции обработки изображений, в которые входят манипуляции с контрастностью, повышение резкости, сглаживание применение фильтров и т.д. Также основными плюсами данной программы являются вычисление площадей, статических показателей пиксельных значений различных выделенных областей на изображениях, и возможность создавать гистограммы интенсивностей [202].

В нашем случае программа ImageJ применялась для обработки радиограмм с последующим проведением сравнения с РЭМ-изображениями и расчета параметра относительной эффективности сорбции. Основные этапы метода сравнительного анализа и его иллюстрация приведены на рисунках 3.4 и 3.5.

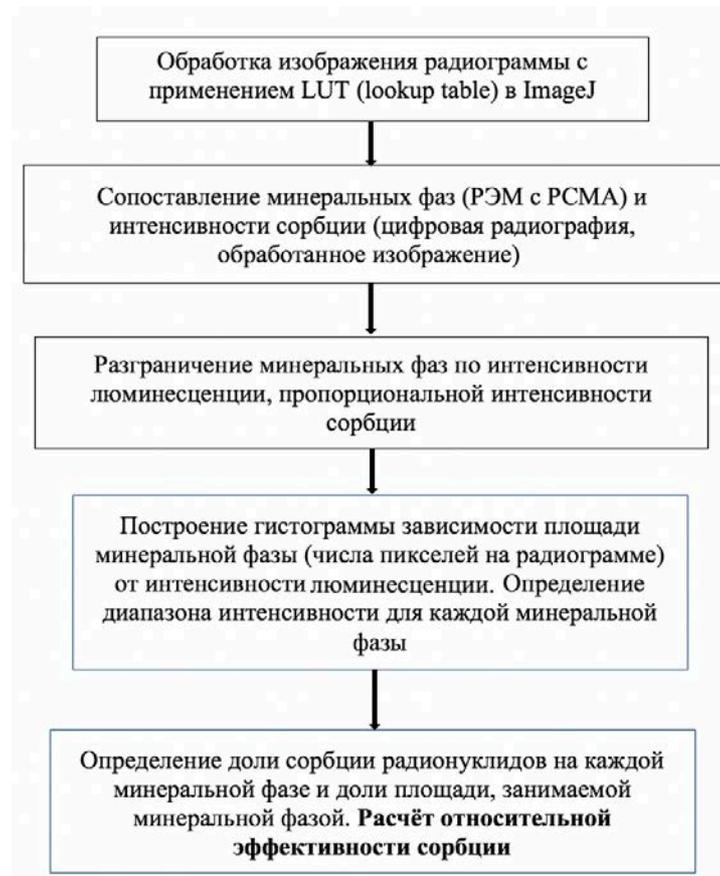


Рисунок 3.4 – Схема проведения сравнительного анализа радиограмм и РЭМ-изображений с использованием программы ImageJ (метод 1).

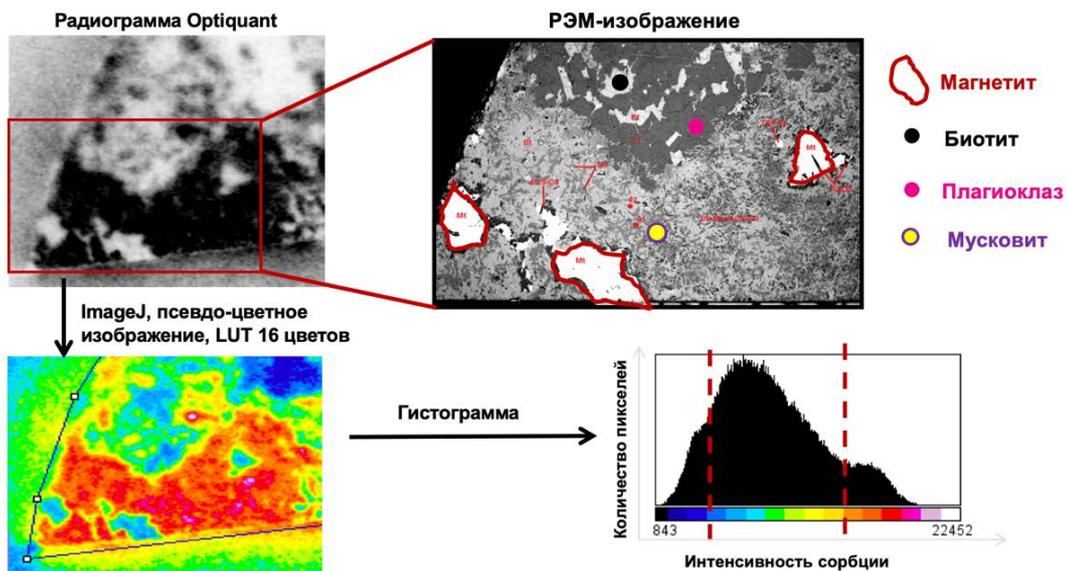


Рисунок 3.5 – Иллюстрация метода сравнительного анализа радиограмм и РЭМ-изображения (метод 1) для определения параметра относительной эффективности сорбции на примере сорбции ^{226}Ra на образце 166.

Первый этап метода сравнительного анализа (рисунок 3.5) заключался в преобразовании черно-белого изображения радиограммы в индексированное 16-цветное изображение. Для этого

на радиограмме, открытой в программе ImageJ, выделялась интересующая нас область и применена таблица цветового поиска Lookup table (LUT). Данное преобразование построено на разбиении всей интенсивности ФСЛ на 16 диапазонов и обозначении каждого диапазона определенным цветом (рисунок 3.5). Данный этап позволил значительно упростить дальнейшее сопоставление «цветных» диапазонов интенсивностей радиограммы с данными РЭМ-изображений.

Сопоставление минеральных фаз, отмеченных на РЭМ-изображении, с «цветными» диапазонами интенсивностей ФСЛ индексированного изображения радиограммы было проведено для дальнейшего разграничения минеральных фаз по интенсивностям, которые соответствуют интенсивностям сорбции радионуклида. В результате чего удалось визуализировать долю сорбированного радионуклида на отдельных минералах образца.

Как уже было отмечено, в программе ImageJ возможно создавать гистограммы интенсивностей, с помощью которых в нашем случае был проведен количественный анализ радиограмм. Как видно из рисунка 3.5, гистограмма показывает зависимость количества пикселей (эквивалентно площади, выделенного участка пробы) от интенсивности ФСЛ (в данном случае эквивалентно интенсивности сорбции), тем самым для каждого интересующего нас интервала интенсивности ФСЛ на радиограмме возможно определить количество пикселей, формирующих данный интервал. Каждый интервал интенсивностей ФСЛ в нашем случае был соотнесен с определенной минеральной фазой или группой минералов, в случае если интенсивности ФСЛ для них совпадали или фазы невозможно было разграничить из-за их минеральной ассоциации. Так как интенсивность ФСЛ в каждом пикселе радиограммы прямо пропорциональна значению запасенной энергии излучения, а значит, пропорциональна активности сорбированного радионуклида, то, исходя из распределения интенсивности ФСЛ по площади образца, можно определить долю сорбированного радионуклида на установленных минеральных фазах/минеральных ассоциациях, а также долю площади, которую занимают данные минеральные фазы/минеральные ассоциации.

В результате последним этапом было определение параметра относительной эффективности сорбции (ОЭС), который характеризует сорбционные свойства минеральных фаз. Данный параметр был рассчитан исходя из соотношения (3.1).

$$\text{ОЭС} = \frac{\text{доля сорбции на мин.фазе}}{\text{доля площади поверхности, занимаемая мин.фазой}} \quad (3.1)$$

При проведении количественной оценки сорбционных свойств минералов было решено, что минеральные фазы/минеральные ассоциации со значением $\text{ОЭС} = 1$ сорбируют также, как и вся порода в среднем. Если $\text{ОЭС} < 1$, то сорбционная способность данной фазы/минеральной ассоциации ниже, чем в среднем для породы, а если $\text{ОЭС} > 1$, то выше.

При рассмотрении метода сравнительного анализа радиограмм и РЭМ-изображений на основе программы ImageJ следует отметить, что при анализе радиограмм могут возникнуть сложности с разграничением минеральных фаз, которые по значениям интенсивностей ФСЛ попадают в одинаковый диапазон, хотя на РЭМ-изображении и на радиограмме они были отчетливо разделены (например, апатит и магнетит в пробе 417, рисунок 3.2). Для таких случаев рассчитывались суммарные доли сорбции радионуклидов для данных минералов. Также в породе встречаются зоны устойчивых минеральных ассоциаций, включающих микроскопического размера зерна двух или трех различных минеральных фаз. Такие области были выделены на радиограмме целиком, поскольку разрешение радиографии, в отличие от разрешения РЭМ, не позволяет отдельно оценить вклад различных фаз в сорбционную способность всей зоны, занятой данной минеральной ассоциацией. Таким образом также приходилось рассчитывать суммарные доли сорбции радионуклидов для минеральных фаз, находящихся в смеси в одной минеральной ассоциации. Таким образом во всех описанных сложных случаях оценивать вклад в сорбцию разных минералов приходилось по разным участкам образца или по разным образцам с различной глубины.

На основании возникших трудностей с разграничением минеральных фаз, а также для автоматизации проведения сравнительного анализа радиограмм с данными РЭМ-изображений был дополнительно разработан и предложен полуавтоматический способ – метод 2.

3.1.2 Определение параметра относительной эффективности сорбции полуавтоматическим способом (метод 2)

Проведение сравнительного анализа радиограмм и РЭМ-изображений полуавтоматическим способом (метод 2) осуществлялось в разработанной программе с применением пакетов scikit-image и scikit-learn на основе языка программирования Python. Пакет scikit-image предназначен для различных задач обработки изображений в исследовательских, образовательных и промышленных целях [203]. Пакет scikit-learn предназначен для машинного обучения с открытым исходным кодом и предоставляет различные инструменты для подбора моделей, предварительной обработки данных, оценки моделей и др. [204].

Полуавтоматический метод сравнения радиограммы и РЭМ-изображения представлен в виде схемы на рисунке 3.6.

В первую очередь для проведения автоматической обработки РЭМ-изображений и радиограмм необходимо было получить данные изображения с одинаковыми размерами для последующего их точного наложения друг на друга. Получение изображений одинаковых размеров проведено вручную при помощи таких известных программ, как Photoshop и GIMP,

которые позволяют обрабатывать различные типы изображений и преобразовывать их в нужный нам формат, в нашем случае производилась работа с файлами типа TIFF.

В результате после получения двух файлов одинаковых изображений (радиограмма и РЭМ-изображение) они были включены в исходный код разработанной на основе языка программирования Python программы, и в дальнейшем все остальные этапы, приведенные в схеме, проводились автоматически.

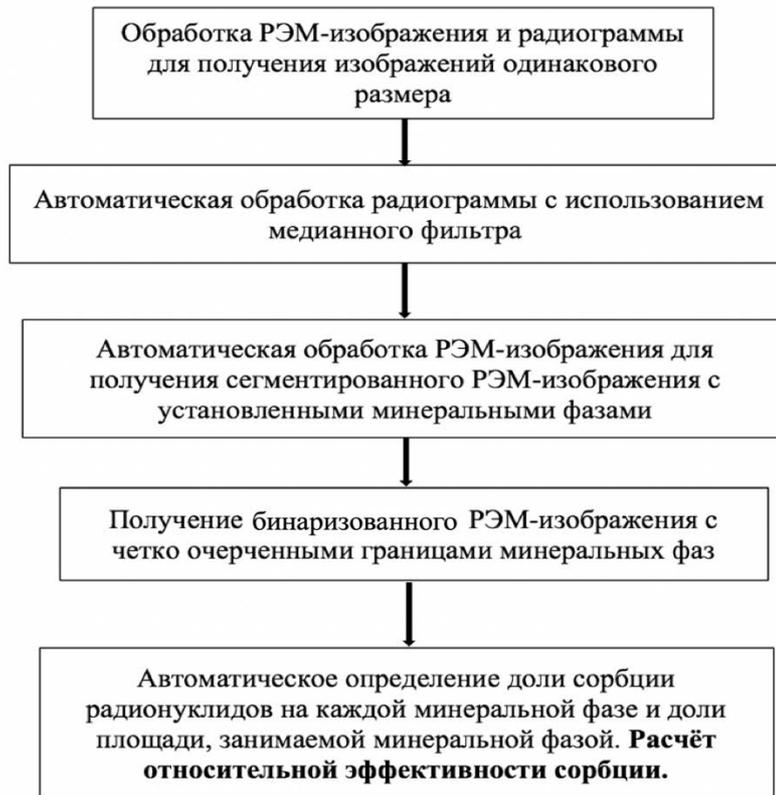


Рисунок 3.6 – Проведение сравнительного анализа радиограммы и РЭМ-изображения с использованием языка программирования Python (метод 2).

Для получения более качественного изображения радиограммы была проведена её автоматическая обработка с использованием медианного фильтра. Медианный фильтр использовался для удаления шумов и достижения соответствующего уровня сглаживания. Для улучшения контраста радиограммы применялась функция ограниченного адаптивного выравнивания гистограммы (Contrast limited Adaptive Histogram Equalization, CLAHE) [205], которая представляет собой вариант адаптивной коррекции гистограммы с ограниченным усилением контраста и предназначена для улучшения локальных элементов даже в тех областях, которые значительно темнее или светлее, чем большая часть изображения. Конечный вид преобразованной радиограммы показан на рисунке 3.7а.

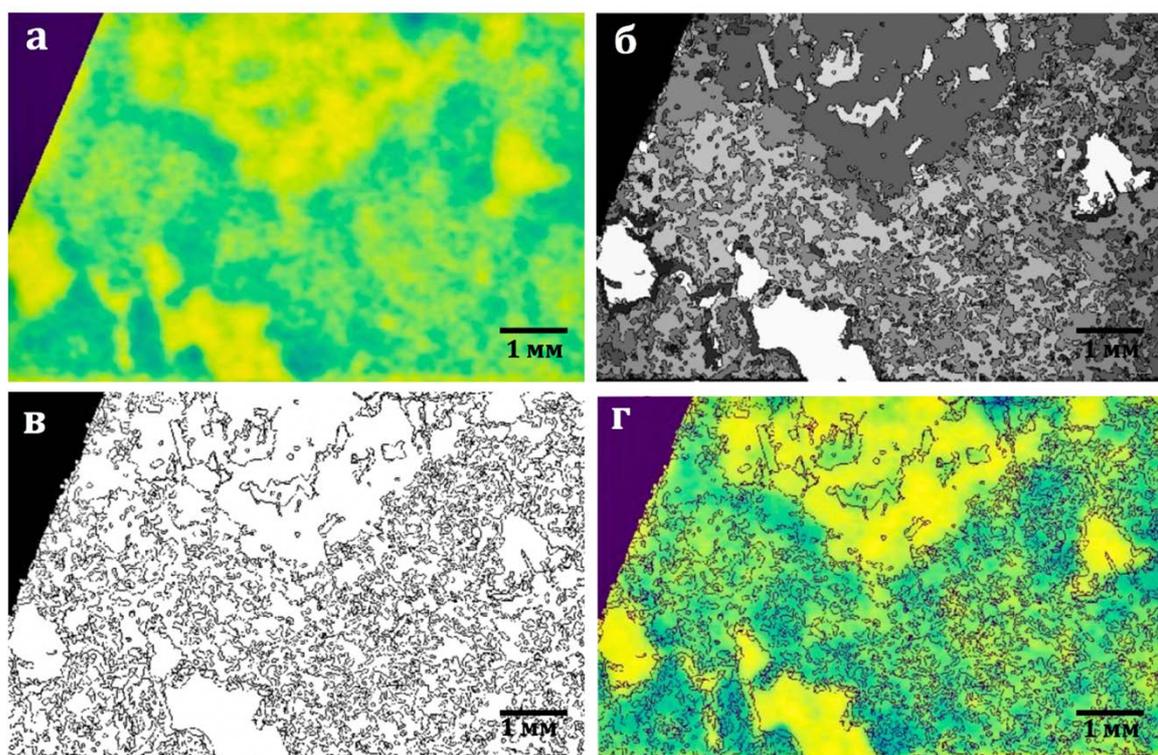


Рисунок 3.7 – Иллюстрация полуавтоматического метода сравнения радиограмм и РЭМ-изображений для определения параметра относительной эффективности сорбции на примере сорбции ^{226}Ra на образце 166:

а) преобразованное изображение радиограммы сорбции ^{226}Ra ; б) сегментированное РЭМ-изображение образца; в) бинаризованное РЭМ-изображение образца 166; г) автоматическое наложение бинаризованного РЭМ-изображения образца на преобразованное изображение радиограммы того же образца.

Основная цель обработки РЭМ-изображений заключалась в разделении минеральных фаз на основании различных интенсивностей пикселей, т.е. разбиении изображения на сегменты, отображающие участки с одинаковыми интенсивностями. Первый этап обработки РЭМ-изображения заключался в разбиении изображения на большое количество сегментов используя диаграмму смежности регионов (Region Adjacency Graph, RAG) [206]. Некоторые сегменты, относящиеся к одной и той же минеральной фазе имели слегка отличающиеся интенсивности, поэтому для объединения таких сегментов и как следствие уменьшения их количества была применена кластеризация [207]. Таким образом одинаковые или близкие по значениям интенсивности сегменты были усреднены и отнесены к определенному кластеру (минеральной фазе). В результате было получено кластеризованное РЭМ изображение (рисунок 3.7б).

Кластеризованное РЭМ-изображение (рисунок 3.7б) было преобразовано в двухцветное черно-белое изображение, отображающее лишь четко очерченные границы минеральных фаз (рисунок 3.7в), путем его бинаризации. Затем происходило наложение бинаризованного РЭМ-изображения на обработанную радиограмму (рисунок 3.7г). Таким образом, происходило

автоматическое сравнение радиограмм, характеризующих активность сорбированного радионуклида на определенной минеральной фазе, с РЭМ-изображением, по которому были установлены соответствующие минеральные фазы.

Доля сорбции радионуклидов на каждой минеральной фазе и доля площади, занимаемой минеральной фазой были рассчитаны автоматически программой, затем по формуле 3.1 определен параметр ОЭС для каждой минеральной фазы, входящей в состав образцов, по отношению к разным радионуклидам.

Стоит также отметить, что в некоторых случаях возникали сложности на стадии приведения радиограмм и РЭМ-изображений их к одинаковому размеру для точного наложения их друг на друга. Сложности в основном были связаны с размером изображений, так как микроскоп обладает достаточно большим разрешением, а полученные РЭМ-изображения иногда в несколько раз были меньше, чем области на радиограмме, которым они соответствовали. Поэтому в некоторых случаях даже увеличение масштаба радиограммы не приводило к успеху.

Таким образом были разработаны методы количественного определения параметра ОЭС, характеризующего сорбционную способность минеральных фаз по отношению к различным радионуклидам.

3.1.3 Установление зависимостей интенсивностей ФСЛ от активности альфа-, бета-, гамма-излучающих радионуклидов

Нами уже было отмечено, что важным этапом разработанной ранее методики по определению параметра ОЭС, является получение оцифрованных черно-белых радиограмм, которые показывают пространственное распределение радионуклидов на поверхности породы. Радиограмма позволяет не только визуализировать распределение радионуклида на образце по интенсивностям излучения, но и дает количественный параметр интенсивности ФСЛ, который в нашем случае измеряется в единицах DLU (Detective Luminescence Units) в программе OptiQuant. Другими авторами ранее показано, что удельная интенсивность ФСЛ/мин прямо пропорциональна активности источника излучения – радионуклида [208]. Однако в нашем случае необходимо убедиться, что линейная зависимость между удельными интенсивностями ФСЛ и активностью сорбированных радионуклидов, представляющих собой альфа-, бета- и гамма-эмиттеры, сохраняется в широком диапазоне активностей (0,03–16 кБк в зависимости от максимальной используемой активности радионуклидов в растворах при сорбции) и не зависит от типа излучения.

Для учёта всех возможных типов излучений нами были рассмотрены следующие радионуклиды: $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, представляющие собой β -излучатели, а также ^{241}Am , для которого

характерно два вида излучений: α и γ . В результате были получены линейные зависимости (рисунки 3.8 и 3.9) между активностями источников излучения (кБк) и удельными интенсивностями ФСЛ (DLU) в минуту (приведенные к времени экспонирования). На рисунке 3.9 приведены линейные зависимости отдельно как для α -, так и для γ -излучений от источника ^{241}Am , что удалось достичь при использовании алюминиевой фольги, которая размещалась между запасующей пластиной и источником излучения.

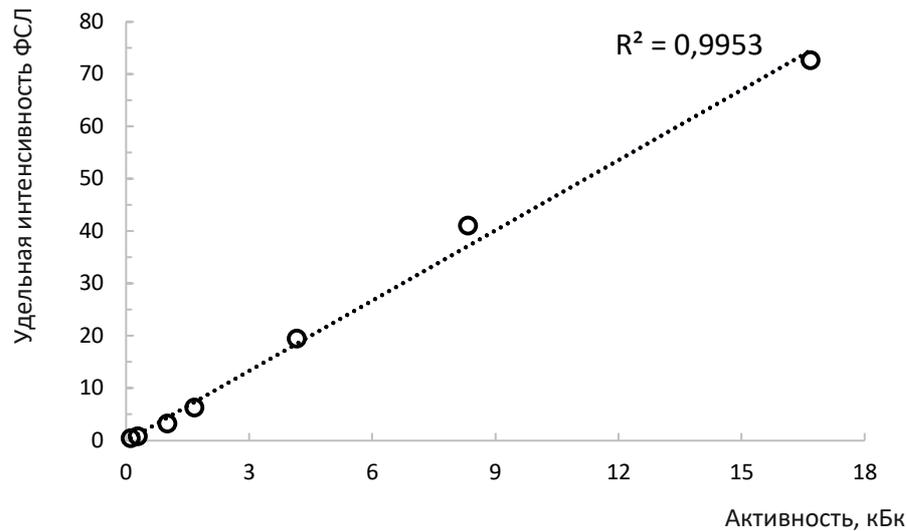


Рисунок 3.8 – Зависимость между удельными интенсивностями ФСЛ ($\text{DLU} \cdot 10^{-6}/\text{мин}$) и активностями β -излучателей $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

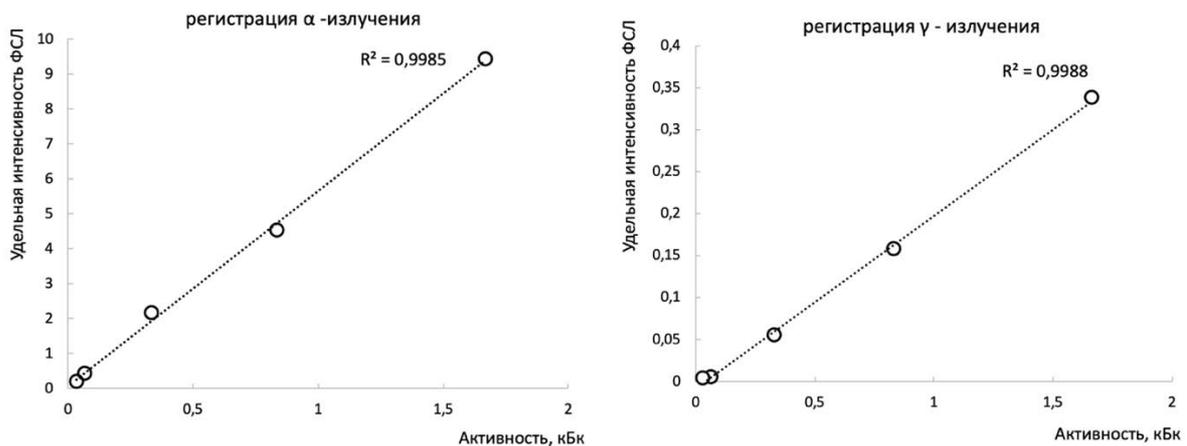


Рисунок 3.9 – Зависимости между удельными интенсивностями ФСЛ ($\text{DLU} \cdot 10^{-6}/\text{мин}$) и активностями источника ^{241}Am при регистрации α - (слева) и γ -излучения (справа) по отдельности.

В результате на примере источников $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ и ^{241}Am , было показано, что интенсивность ФСЛ прямо пропорциональна активности изученных радионуклидов (рисунки 3.8 и 3.9) в

широком диапазоне активностей, которые использовались в данной работе при изучении сорбции на образцах цельных пород. Таким образом оцифрованные радиограммы могут в полной мере передавать пространственное распределение радионуклидов не только с точки зрения качественного анализа, но и проведения количественной оценки, что является необходимым для вышеописанной методики по определению параметра ОЭС.

3.1.4 Установление зависимости между интенсивностями ФСЛ исходной радиограммы и её преобразованного цветного изображения в программе ImageJ

Ещё одним важным этапом в разработанной методике по определению параметра ОЭС при проведении сравнительного анализа радиограммы и РЭМ-изображения является обработка черно-белой радиограммы, полученной в программе OptiQuant. Для этого, как уже было отмечено, используется программа ImageJ, в которой применяется таблица цветового поиска Lookup table (LUT), в результате чего интенсивность ФСЛ черно-белой радиограммы разбивается на 16 цветных диапазонов, которые в дальнейшем сопоставляются с минеральными фазами образца породы (рисунок 3.5).

Для того, чтобы убедиться в линейной зависимости между интенсивностями ФСЛ черно-белой радиограммы из программы OptiQuant и её преобразованного цветного изображения в программе ImageJ, нами были обработаны радиограммы, полученные от источников $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ и ^{241}Am (подраздел 3.1.3).

На основании полученных данных из рисунков 3.10 и 3.11 можно отметить, что зависимости между интенсивностями ФСЛ черно-белых радиограмм из программы OptiQuant и их преобразованных цветных изображений в программе ImageJ являются линейными вне зависимости от типа излучения. Таким образом, можно считать, что в процессе преобразования черно-белой радиограммы в псевдо-цветное изображение (рисунок 3.5) количественная информация об активности сорбированных радионуклидов, представленная в виде интенсивностей ФСЛ, передаётся пропорционально.

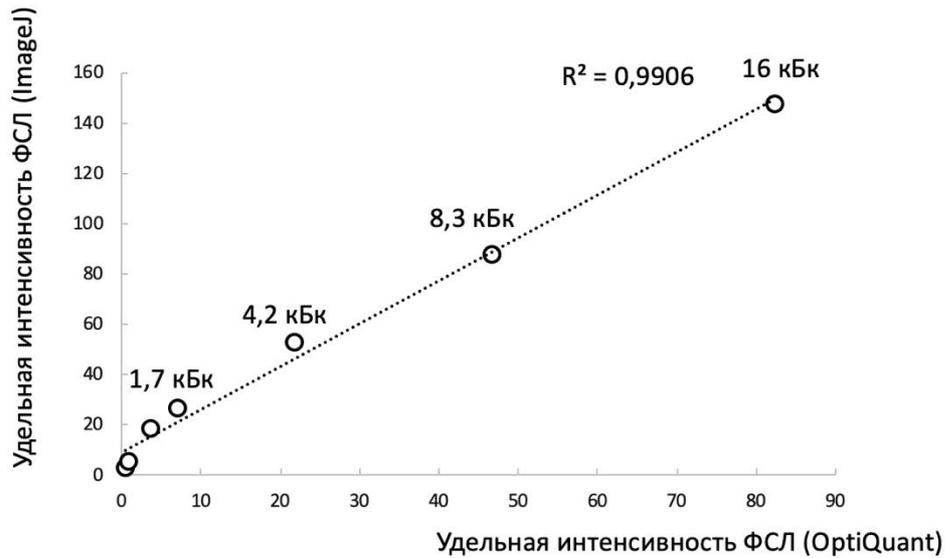


Рисунок 3.10 – Зависимость между удельной интенсивностью ФСЛ ($DLU \cdot 10^{-6}/мин$) от источника $^{90}Sr/^{90}Y$ из программы OptiQuant и удельной интенсивностью ФСЛ ($DLU \cdot 10^{-6}/мин$) в преобразованном изображении в программе ImageJ.

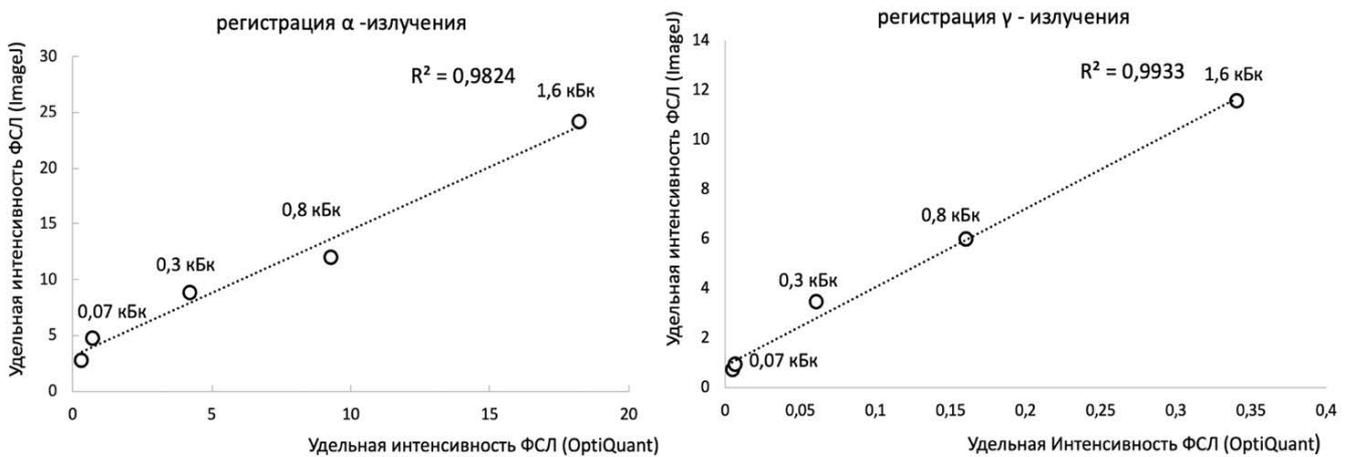


Рисунок 3.11 – Зависимость между удельной интенсивностью ФСЛ ($DLU \cdot 10^{-6}/мин$) от источника ^{241}Am из программы OptiQuant и удельной интенсивностью ФСЛ ($DLU \cdot 10^{-6}/мин$) в преобразованном изображении в программе ImageJ.

Данное подтверждение позволяет достоверно проводить обработку радиограмм в программе ImageJ и подтверждает возможность анализировать количественное распределение радионуклидов на минеральных фазах пород.

3.2 Определение параметров относительной эффективности сорбции для различных минеральных фаз по отношению к радионуклидам Cs, Ra, Am, Np, Pu и U на основе разработанного методического подхода

Применимость ранее разработанных методов для оценки сорбционных свойств вмещающих пород ПГЗРО «Енисейский» по отношению к различным радионуклидам была показана на примере сорбции ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{241}Am , $^{237,239}\text{Np}$, $^{239,240}\text{Pu}$ и $^{232,238}\text{U}$ на цельных образцах пород из скважины P12 участка «Енисейский».

По данным РЭМ с РСМА определен элементный состав фаз в атомных и массовых процентах, на основании чего удалось идентифицировать минеральные фазы, входящие в состав пород скважины P12. Для удобства сравнения сорбционных свойств минералов они были соотнесены с определенными группами минералов, информация о которых приведена в минералогических базах (mindat.org). Информация о классификации определенных минеральных фаз скважины P12 приведена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Классификация минеральных фаз, входящих в состав пород скважины P12

Минеральная группа		Название минерала	Формула
Каркасные силикаты		Кварц	SiO_2
		Калиевый полевой шпат	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
		Альбит	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
		Цеолит	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Слоистые силикаты	Слюды	Мусковит	$\text{KA1}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
		Биотит	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{OH}, \text{F}]_2$
	Хлориты	Хлорит	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6$
	Глинистые минералы	Каолинит	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
Островные силикаты		Гранат	$\text{Mg}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$
		Силлиманит	$\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$
Ленточные силикаты		Роговая обманка	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Карбонаты		Кальцит	CaCO_3
Фосфаты		Апатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$
		Монацит-Се	CePO_4
Окислы (Fe-содержащие минералы)		Магнетит	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
		Ильменит	FeTiO_3

На основании ранее разработанных метода 1 и полуавтоматического метода 2 проведения сравнительного анализа радиограмм и РЭМ-изображений были рассчитаны параметры относительной эффективности сорбции (ОЭС). Результаты по двум методам приведены в таблицах 3.2 – 3.7.

Установлено, что наиболее важными минеральными фазами для сорбция цезия являются слоистые силикаты (биотит, мусковит), так как для них значения ОЭС могут достигать значений 1,8. Остальные минеральные фазы, такие как полевые шпаты (ОЭС=0,9-1), гранат (ОЭС=1), магнетит (ОЭС=1,2), кальцит с апатитом (ОЭС=1,4) не оказывают значительного влияния на сорбцию цезия (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Значения ОЭС цезия на минералах образцов 459, 417, 166 скважины Р12. Метод 1 – сравнительный анализ радиограмм и РЭМ-изображений с использованием программы ImageJ; метод 2 – полуавтоматический метод сравнения, основанный на языке программирования Python

Номер образца (глубина отбора)	Минеральные фазы	Значения ОЭС цезия	
		Метод 1	Метод 2
459	кварц	0,64±0,15	0,71±0,15
	(мусковит+апатит+кальцит)	1,43±0,19	**
	(кальцит+апатит)	*	1,42±0,19
	мусковит	1,75±0,22	1,62±0,21
417	(кварц+калиевый полевой шпат)	0,68±0,15	**
	калиевый полевой шпат	*	0,90±0,16
	(гранат+альбит)	1,24±0,18	*
	гранат	*	1,05±0,17
	(биотит+магнетит)	1,75±0,22	**
	биотит	*	1,31±0,19
166	магнетит	*	1,20
	(кварц+ калиевый полевой шпат)	0,65±0,15	*
	кварц	*	0,77±0,15
	калиевый полевой шпат	*	0,89±0,16
	(альбит+магнетит+биотит)	1,19±0,18	**
	альбит	*	1,05±0,17
	магнетит	*	1,21±0,18
биотит	1,75±0,22	1,43±0,19	

* В некоторых случаях методом 1 не удается 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.

Жирным шрифтом выделены наиболее сорбционно-эффективные минеральные фазы по отношению к цезию

Следует ещё раз подчеркнуть, что значения ОЭС ниже 1 указывают на то, что конкретная минеральная фаза имеет более низкую эффективность сорбции в отношении рассматриваемого радионуклида, чем общий образец породы. Значения ОЭС, превышающие 1, указывают на то,

что конкретная минеральная фаза имеет большую тенденцию к сорбции радионуклида и может рассматриваться как эффективная по отношению к удерживанию радионуклида.

Из-за большого ионного радиуса цезия и низкого заряда механизмом его сорбции является ионный обмен, который во многом определяет удерживание цезия на минеральных фазах. Высокая сорбционная способность слоистых силикатов по отношению к цезию объясняется их слоистой структурой, характеризующейся наличием ионообменных центров, которые принимают непосредственное участие в сорбции цезия [93]. Также в работах [68,209] отмечено, что для слоистых алюмосиликатов характерно наличие краевых зон, которые являются наиболее селективными к сорбции цезия. Таким образом, совокупность двух факторов – высокой катионообменной ёмкости и специфической структуры поверхности обуславливает высокую сорбционную способность слоистых силикатов по отношению к цезию.

Стоит отметить, что основным недостатком метода 1 является невозможность различать минеральные фазы, для которых интенсивность ФСЛ попадает в одинаковый диапазон, поэтому приходилось рассчитывать значения ФСЛ для смеси минералов. При этом полуавтоматическим способом (метод 2) удалось разделить смесь минеральных фаз по сорбционной эффективности. Например, из таблицы 3.2 для образца 166 видно, что смесь минералов альбита, магнетита и биотита разделяется методом 2, в результате чего для каждого минерала по отдельности установлено значение ОЭС.

Сорбция радия на минералах может зависеть как от ионной силы растворов, так и от pH среды, что указывает на два механизма удерживания данного радионуклида: ионный обмен и комплексообразование на поверхности [106,190]. Однако удерживание радия на слоистых минералах определяется в основном ионообменным взаимодействием, так как данные минералы обладают специфичной кристаллической структурой, обеспечивающей удерживание одно- и двухзарядных элементов [111]. В нашем случае отмечена высокая эффективность сорбции радия на слоистом алюмосиликате – мусковите со значением ОЭС равным 2 (таблица 3.3), а также на мусковите в ассоциации с биотитом (ОЭС=1,5) и альбитом (ОЭС=1,6). Тем самым установлена разница в сорбционных свойствах биотита и мусковита, относящихся к одной и той же минеральной группе слоистых силикатов. Исходя из таблицы 3.3, можно заметить, что биотит является менее эффективным (ОЭС=0,8), что подтверждается также тем, что смесь биотита с мусковитом показывает значение ОЭС в два раза ниже чем чистый мусковит. Альбит, относящийся к каркасным алюмосиликатам, обладает средней сорбционной способностью по отношению к радю (ОЭС=1), поэтому в ассоциации мусковита и альбита наиболее сорбционно-эффективной также является фаза мусковита.

Таблица 3.3 – Значения ОЭС радия на минералах образцов 459,166, 417, 443 скважины Р-12. Метод 1 – сравнительный анализ радиограмм и РЭМ-изображений с использованием программы ImageJ; метод 2 – полуавтоматический метод сравнения, основанный на языке программирования Python

Номер образца (глубина отбора)	Минеральные фазы	Значения ОЭС радия	
		Метод 1	Метод 2
166	магнетит	0,65±0,15	0,41±0,14
	биотит	*	0,83±0,16
	альбит	*	0,53±0,14
	(альбит+биотит+магнетит)	0,95±0,16	**
	(мусковит+биотит)	1,51±0,20	1,15±0,17
459	кварц	0,46±0,14	0,70
	(кварц+хлорит+магнетит)	1,00±0,17	**
	(мусковит+альбит)	1,57±0,20	**
	(магнетит+хлорит+кварц)	*	1,20±0,18
	альбит	*	1,03±0,17
417	(мусковит)	2,00±0,24	-
	кварц	0,56±0,14	-
	(альбит+биотит)	1,07±0,17	-
443	(цеолит+глины)	2,50±0,28	-
	(цеолит+роговая обманка)	1,36±0,19	-
	кварц	0,92±0,16	-

* В некоторых случаях методом 1 не удается 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.

- не удалось провести сравнительный анализ по методу 2 из-за невозможности наложения радиограммы и РЭМ-изображения.

Жирным шрифтом выделены наиболее сорбционно-эффективные минеральные фазы по отношению к радию

Следуя такой логике, можно также провести аналогию при сорбции радия на ассоциации цеолита с глинами, для которой отмечено максимальное значение ОЭС равное 2 (таблица 3.3). В данном случае было бы сложно предсказать, какой именно минерал вносит наибольший вклад в сорбцию, потому что как для цеолита, так и для глин характерна высокая сорбционная способность по отношению к радию за счёт механизма ионного обмена [108,112]. Однако, принимая во внимание значение ОЭС радия равное 1,4 для ассоциации цеолита с роговой обманкой, тогда как для роговой обманки ОЭС равно среднему значению 0,9, можно предположить, что сорбционная способность цеолита выше среднего значения по породе, но недостаточно высокая, чтобы достигать максимального значения ОЭС равного 2. Таким образом в удерживании радия вклад глин в ассоциации с цеолитом является преобладающим.

В случае сорбции америция наиболее предпочтительной минеральной фазой является апатит (ОЭС=2-2,5), далее за ним следуют Fe-содержащие минеральные фазы (магнетит с ильменитом) с ОЭС равной 1,5-2 (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Значения ОЭС америция на минералах образцов 476, 459, 417, 166 скважины Р-12. Метод 1 – сравнительный анализ радиограмм и РЭМ-изображений с использованием программы ImageJ; метод 2 – полуавтоматический метод сравнения, основанный на языке программирования Python

Номер образца (глубина отбора)	Минеральные фазы	Значения ОЭС америция	
		Метод 1	Метод 2
417	(кварц+мусковит)	0,71±0,15	0,89±0,16
	(биотит+гранат)	1,02±0,17	1,04±0,17
	(магнетит+ильменит)	1,50±0,20	2,01±0,22
	апатит	2,00±0,22	2,50±0,27
476	кварц	0,88±0,16	0,90±0,16
	(биотит+гранат)	1,36±0,19	**
	гранат	*	0,91±0,16
	биотит	*	0,87±0,16
459	кварц	0,79±0,15	0,68±0,15
	мусковит	1,28±0,18	1,18±0,18
	(кальцит+апатит)	1,93±0,23	**
	кальцит	*	1,37±0,19
	апатит	*	1,57±0,20
166	(кварц+калиевый полевой шпат)	0,82±0,16	**
	калиевый полевой шпат	*	0,89±0,16
	кварц	*	1,03±0,17
	(альбит+биотит+магнетит)	1,12±0,17	**
	альбит	*	0,72±0,15

* В некоторых случаях методом 1 не удается 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.

Жирным шрифтом выделены наиболее сорбционно-эффективные минеральные фазы по отношению к америцию

Слоистый силикат (мусковит), так же, как и кальцит, обладает средней сорбционной способностью с ОЭС равными 1,3 и 1,4 соответственно. 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 относятся кальцит и апатит, чем возможно и объясняется высокая сорбционная способность апатита [145]. Хотя в случае кальцита мы не наблюдаем похожего сорбционного поведения америция. Также стоит отметить, что при проведении сравнения сорбционных свойств минералов по отношению к америцию на основании полученных значений ОЭС, мы можем наиболее отчетливо распределить минеральные фазы по эффективностям сорбции, тогда как в случае анализа по значениям K_d [145] показано, что практически все минеральные фазы хорошо сорбируют америций.

Для нептуния (таблица 3.5) наиболее эффективно сорбирующей минеральной фазой оказался монацит (ОЭС=2,5), который относится к группе фосфатов, для которых, как уже

известно, характерно образование поверхностных комплексов, поэтому основным механизмом удерживания нептуния в данном случае является комплексообразование на поверхности, что подтверждается работой [183].

Таблица 3.5 – Значения ОЭС нептуния на минералах образцов 459, 476, 166 скважины Р-12. Метод 1 – сравнительный анализ радиограмм и РЭМ-изображений с использованием программы ImageJ; метод 2 – полуавтоматический метод сравнения, основанный на языке программирования Python

Номер образца (глубина отбора)	Минеральные фазы	Значения ОЭС нептуния	
		Метод 1	Метод 2
459	кварц	0,77±0,15	0,81±0,15
	(мусковит+кварц)	1,22±0,18	**
	мусковит	*	1,30
	магнетит+кварц	2,00±0,22	-
	монацит	2,53±0,27	2,24±0,26
166	(альбит+биотит)	1,17±0,18	**
	альбит	*	0,92±0,16
	биотит	1,40±0,20	1,38±0,19
476	кварц	0,72±0,15	-
	(калиевый полевой шпат+альбит)	1,11±0,17	-
	биотит	1,79±0,15	-

* В некоторых случаях методом 1 не удается 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.

- не удалось провести сравнительный анализ по методу 2 из-за невозможности наложения радиограммы и РЭМ-изображения.

Жирным шрифтом выделены наиболее сорбционно-эффективные минеральные фазы по отношению к нептунью

Еще одной минеральной фазой (ассоциацией), обладающей высокой сорбционной эффективностью по отношению к нептунью, является магнетит с примесью кварца. В данном случае очевидна ключевая роль магнетита в удерживании нептуния, тогда как кварц характеризуется слабыми сорбционными свойствами [144]. Эффективность магнетита, как сорбента нептуния, можно объяснить тем, что в его составе присутствует Fe(II), которое способно восстанавливать Np(V) до Np(IV), и тем самым увеличивать сорбцию за счет увеличения заряда нептуния [28,173]. Среди слоистых силикатов выделяется биотит, для которого значения ОЭС составили 1,4 и 1,8 в зависимости от образца. Эффективность данной минеральной фазы может быть обусловлена тем, что в составе данного минерала может присутствовать Fe(II), которое опять же способствует восстановлению нептуния и переводит его в более удерживаемую форму. Низкой сорбционной способностью помимо кварца обладает альбит, который, как было показано в работе [178], обладает низким сродством к нептунью.

Для плутония также характерно образование внутрисферных комплексов на поверхности минералов, что объясняет высокую эффективность сорбции плутония на апатите (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Значения ОЭС плутония на минералах образцов 459, 417, 166 скважины Р-12. Метод 1 – сравнительный анализ радиограмм и РЭМ-изображений с использованием программы ImageJ; метод 2 – полуавтоматический метод сравнения, основанный на языке программирования Python

Номер образца (глубина отбора)	Минеральные фазы	Значения ОЭС плутония	
		Метод 1	Метод 2
166	альбит	0,82±0,16	0,88±0,16
	биотит	1,17±0,18	1,11±0,17
	(магнетит+Al₂SiO₃)	1,60±0,21	1,58±0,21
417	кварц	0,76±0,15	0,66±0,15
	(кварц+биотит+мусковит)	0,94±0,16	**
	мусковит	*	1,22±0,18
	биотит	1,74	1,13±0,17
	(биотит+мусковит+гранат)	1,20±0,18	**
	гранат	*	1,03±0,17
	(магнетит+ильменит+апатит)	1,99±0,23	**
	(магнетит+ильменит)	*	1,43±0,20
459	апатит	*	1,50
	кварц	0,78±0,15	0,81
	мусковит	1,42±0,20	1,14±0,17
	(апатит+хлорит+кальцит)	2,33±0,27	**
	хлорит	*	1,94±0,23
	апатит	*	1,82±0,22

* В некоторых случаях методом 1 не удается 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.

Жирным шрифтом выделены наиболее сорбционно-эффективные минеральные фазы по отношению к плутонию

Ещё одними предпочтительными минеральными фазами для плутония оказались магнетит, хлорит и биотит со значениями ОЭС, равными 1,6; 1,9 и 1,7 соответственно. Во многих работах отмечено, что наличие Fe(II) в составе минералов при взаимодействии с Pu(V) приводит к его восстановлению до Pu(IV). В такой форме плутоний обладает большим сродством к поверхности минералов. Отмечено, что увеличение содержания Fe(II) в минералах ускоряет протекание процессов сорбции плутония [61,149]. Таким образом, высокая сорбционная способность магнетита, хлорита и биотита может быть объяснена наличием Fe(II) в их составе. Более того, во многих работах [161–163] отмечена склонность плутония к восстановлению как при взаимодействии с редокс-активными минералами, так и с редокс-неактивными минералами, так как для плутония состояние Pu(IV) является термодинамически выгодным при наличии минеральной поверхности в растворе.

Для урана наиболее предпочтительными минеральными фазами оказались слоистые алюмосиликаты мусковит и биотит с ОЭС равными 1,5 и 1,7 соответственно (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Значения ОЭС урана на минералах образцов 417, 166 скважины Р-12. Метод 1 – сравнительный анализ радиограмм и РЭМ-изображений с использованием программы ImageJ; метод 2 – полуавтоматический метод сравнения, основанный на языке программирования Python

Номер образца	Минеральные фазы	Значения ОЭС урана	
		Метод 1	Метод 2
166	кварц	0,48±0,14	0,65±0,15
	калиевый полевой шпат	*	1,02±0,17
	магнетит	*	1,11±0,17
	мусковит	1,34±0,19	1,46±0,20
	альбит	*	1,03±0,17
	(кварц+ калиевый полевой шпат +альбит+магнетит)	0,82±0,16	**
417	(кварц+ калиевый полевой шпат)	0,78±0,15	**
	кварц	*	0,80±0,16
	калиевый полевой шпат	*	0,82±0,16
	(магнетит+альбит+биотит)	1,21±0,18	*
	магнетит	*	0,83±0,16
	альбит	*	0,81±0,16
	биотит	1,64±0,21	1,70±0,22

* В некоторых случаях методом 1 не удается 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.

Жирным шрифтом выделены наиболее сорбционно-эффективные минеральные фазы по отношению к урану.

В работе [191] отмечено, что в водных растворах при значении рН 7 уран удерживается на краевых участках (FES) мусковита, который относится к слоистым алюмосиликатам. Основным механизмом сорбции урана авторы отмечают комплексообразование на поверхности, однако также отмечается возможность образования наночастиц урана на краевых участках мусковита. Высокая сорбционная способность слоистых силикатов по отношению к урану отмечена в работах [198,199], также авторы отметили высокие сорбционные свойства гематита (Fe-содержащий минерал). В нашем случае повышенная сорбция урана на Fe-содержащем минерале магнетите не установлена (ОЭС = 1,1).

Основываясь на полученных результатах можно отметить, что значения ОЭС определенного радионуклида для одних и тех же минеральных фаз, найденных в разных образцах, имеют одинаковые или близкие значения. Например, в случае сорбции цезия (таблица 3.2) на биотите по методу 2 значение ОЭС для образца 417 составило 1,3, тогда как для образца 166 значение ОЭС равно 1,4. Значения ОЭС плутония для кварца, определенные методом 1 для образцов 417 и 459 совпадают и равны 0,8 (таблица 3.6).

Сравнивая значения ОЭС, полученные двумя методами, для одних и тех же минералов можно также отметить сходимость результатов. Например, при сорбции цезия на мусковите (образец 459), значения ОЭС по методам 1 и 2 составляют 1,8 и 1,6 соответственно (таблица 3.2).

При сорбции америция на кварце отмечена сходимость значений ОЭС как между различными образцами (476, 459), так и между двумя методами (таблица 3.4).

Отмечено, что кварц обладает самой низкой сорбционной эффективностью по отношению ко всем изученным радионуклидам, значения ОЭС лежит в диапазоне от 0,5 до 1.

Таким образом, в результате разработанного методического подхода по определению нового параметра относительной эффективности сорбции (ОЭС), удалось определить вклад различных минеральных фаз, входящих в состав образцов пород будущего ПГЗРО на участке «Енисейский», в удерживание Cs, Ra, Am, Np, Pu и U. При этом стоит отметить, что полученные данные учитывают сорбционные свойства минералов в условиях их конкуренции в полиминеральной системе реального образца вмещающей породы.

3.3 Установление сорбционных свойств минералов на основании валовых сорбционных экспериментов

Для обоснования ранее полученных данных по ОЭС различных радионуклидов для минералов, входящих в состав образцов пород Нижнеканского массива, нами было решено провести валовые сорбционные эксперименты на порошках отдельных минералов в тех же условиях, в которых рассматривалась сорбция на цельных образцах пород. Для этого из каждого минерального класса были выбраны наиболее характерные минералы, которые чаще встречались нам в исследуемых породах. Таким образом из класса каркасных силикатов был выбран кварц, из слоистых силикатов – биотит и мусковит, из карбонатов – кальцит, из группы окислов – магнетит, из фосфатов – апатит, формулы для перечисленных минеральных фаз уже были приведены в таблице 3.1. Значения удельных поверхностей минеральных фаз с размером зёрен меньше 0,1 мм приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Значения удельных поверхностей порошков минералов, $d_{\text{частиц}} < 0,1$ мм

Минералы	Поверхность, м ² /г
Кварц	0,4
Мусковит	12,3
Биотит	4,9
Кальцит	0,2
Магнетит	1,3
Апатит	67,1

Из таблицы можно отметить, что для апатита характерна наиболее развитая поверхность. Несмотря на то, что мусковит с биотитом принадлежат к одной минеральной группе, значения удельных поверхностей для них заметно различаются.

В результате сорбционных экспериментов на порошках минералов были получены кинетические кривые сорбции радионуклидов Cs, Sr, Am, Np, Pu и U (рисунки 3.12-3.14). Стронций был выбран, как химический аналог радия. Результаты по коэффициентам распределения приведены в таблице 3.9.

При изучении кинетики сорбции урана и нептуния (рисунок 3.12) на минеральных фазах можно отметить, что практически для всех минералов равновесие достигается уже спустя неделю, единственное исключение для урана составляет кварц, обладающий самой низкой сорбционной способностью. В случае нептуния равновесие не было достигнуто для магнетита и биотита, что возможно связано с медленным восстановлением нептуния в присутствии Fe(II). При этом стоит отметить, что pH модельных растворов до и после проведения сорбционных экспериментов изменились незначительно в пределах погрешности измерения.

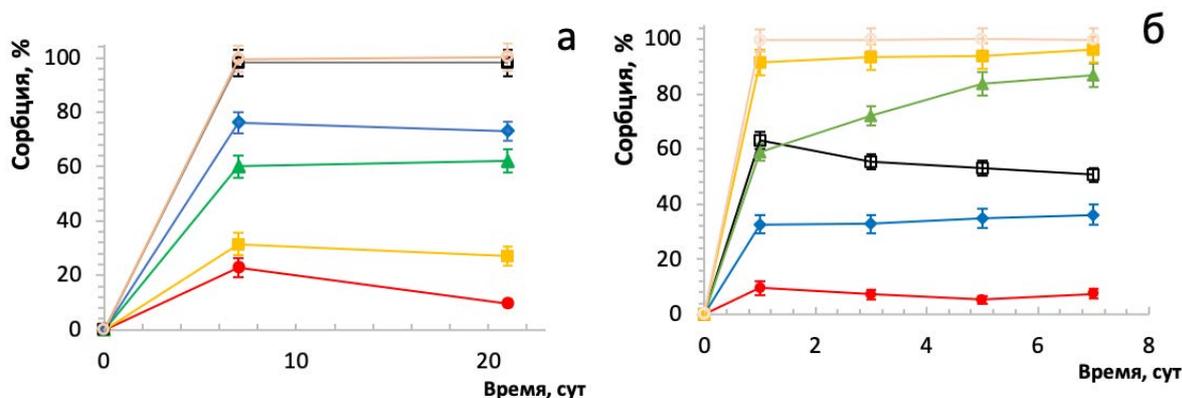


Рисунок 3.12 – Кинетика сорбции урана (а) и нептуния (б) на минералах: ● – кварц, ■ – кальцит, ▲ – магнетит, ◆ – мусковит, ○ – апатит, □ – биотит. Ж/Т (мл/г)=100, модельный раствор подземных вод с pH 7–8, I=0,01 моль/л.

В случае урана видно отчетливое распределение минералов по сорбционной эффективности (рисунок 3.12). Наиболее эффективными в случае сорбции урана оказались минералы гидроксиапатит и слоистый силикат биотит (степень сорбции – 98%). В работе [168] отмечено, что гидроксиапатит обладает высокой сорбционной способностью по отношению к урану и значения K_d могут достигать порядка 10^5 мл/г, в нашем случае значение K_d составило $2,2 \cdot 10^5$ мл/г. Эффективность слоистых алюмосиликатов биотита и мусковита по отношению к сорбции урана нами уже была отмечена в предыдущей главе. Стоит отметить, что полученные нами значения ОЭС также подтверждают высокую сорбционную эффективность данной минеральной группы (ОЭС = 1,5-1,7) (таблица 3.7). Значения K_d для биотита и мусковита в случае мономинерального эксперимента составили $5 \cdot 10^3$ мл/г и 321 мл/г соответственно, при этом несмотря на то, что удельная поверхность биотита ниже чем у мусковита, его сорбционная способность значительно выше. Средняя сорбция урана была отмечена на магнетите ($K_d = 165$

мл/г), что также согласуется с предыдущими данными по ОЭС. Исходя из кинетических кривых сорбции (рисунок 3.12) уран слабо сорбировался на кальците. В данном случае такое поведение урана в нейтральных и слабощелочных растворах может объясняться формированием его карбонатных комплексов, образованию которых может также способствовать растворение кальцита и которые проявляют ограниченную адсорбционную способность к поверхности кальцита [197]. Тем не менее отмечается, что при низких концентрациях урана (менее 10^{-6} моль/л) в растворе на границе взаимодействия раствор-кальцит могут образовываться моноядерные карбонатные комплексы уранила, а при высоких концентрациях урана возможно его осаждение с кальцитом [210,211].

Различную сорбционную эффективность минеральных фаз по отношению к нептунью также удалось установить, исходя из данных кинетических кривых сорбции (рисунок 3.12). По сорбционной эффективности минеральные фазы располагаются в следующем порядке, начиная с самой эффективной фазы (K_d , мл/г): апатит ($5,4 \cdot 10^4$) > кальцит ($1,4 \cdot 10^3$) > магнетит (258) > биотит (125) > мусковит (49) > кварц (8). Стоит отметить, что предыдущие значения по ОЭС нептуния (таблица 3.5) согласуются с полученными данными по мономинеральным экспериментам. Установлено, что минеральные группы фосфатов (апатит, монацит) и карбонатов (кальцит) являются наиболее предпочтительными для сорбции нептуния, что связано, как уже было отмечено, с высоким сродством нептуния к комплексообразующим анионам PO_4^{3-} и CO_3^{2-} [182,183].

В случае америция и плутония (рисунок 3.13) при соотношении Ж/Т=100 для всех минералов за исключением кварца наблюдалась быстрая и количественная сорбция, поэтому, исходя из данных, полученных при таком соотношении, мы не могли сделать вывод о различии сорбционных свойств минералов, и для нас данная система не являлась показательной. Поэтому нами было решено увеличить соотношение Ж/Т до 5000. Увеличение соотношения Ж/Т в системах с америцием и плутонием позволило установить некоторые различия в поведении данных радионуклидов по отношению к различным минералам.

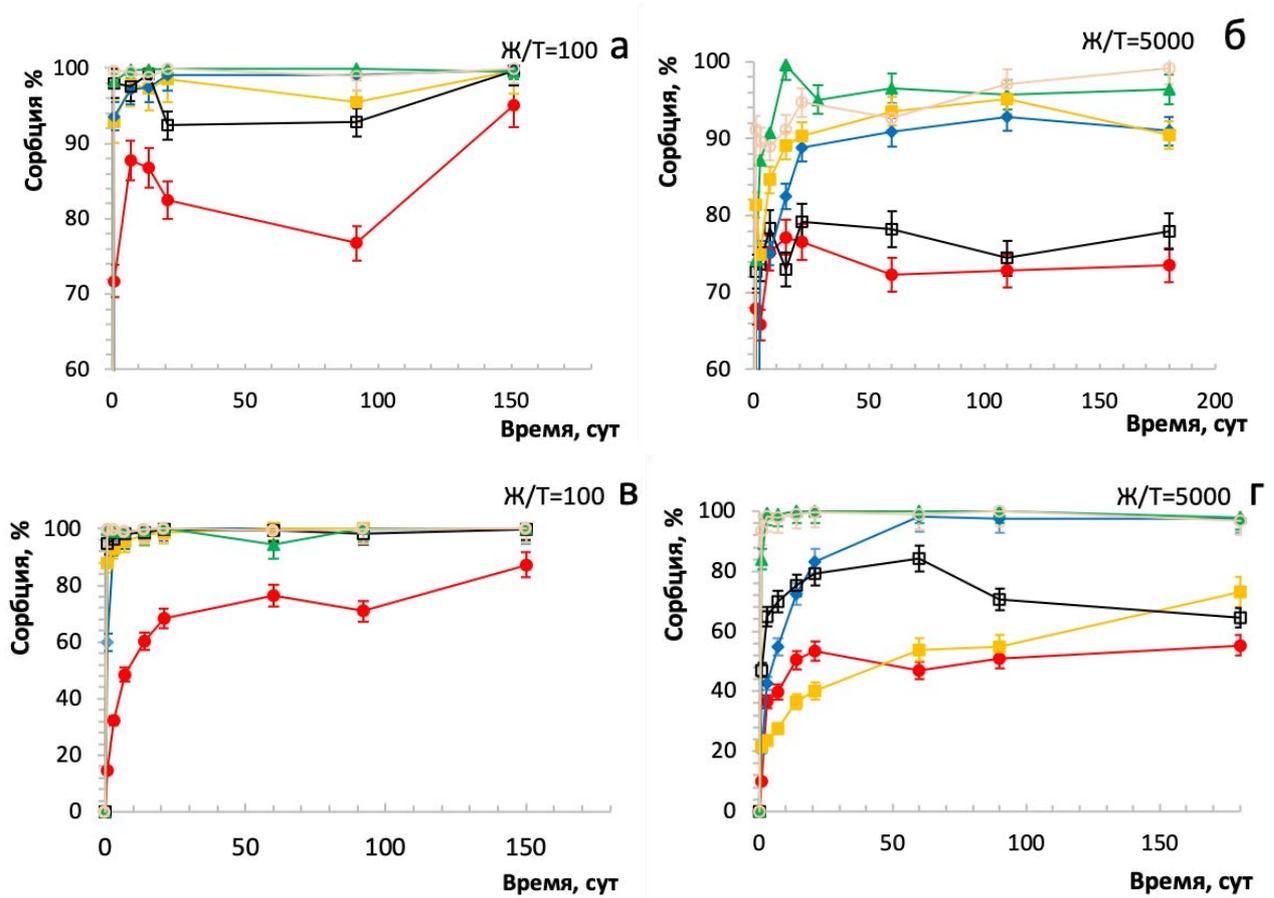


Рисунок 3.13 – Кинетика сорбции *америция* (верх а,б) и *плутония* (низ в,г) на минералах: ● – кварц, ■ – кальцит, ▲ – магнетит, ◆ – мусковит, ○ – апатит, □ – биотит. Ж/Т (мл/г)=100 и Ж/Т (мл/г)=5000, модельный раствор подземных вод с рН 7–8, I=0,01 моль/л.

Исходя из кинетических кривых по сорбции плутония видна разница в кинетике сорбции в случае биотита и мусковита. Из графика заметно, что вначале сорбция на биотите проходит быстрее, чем на мусковите, но буквально через 20 суток сорбционная способность мусковита по отношению к плутонию становится выше, чем у биотита (рисунок 3.13 г). Преимущественными фазами сорбции для плутония оказались гидроксиапатит и магнетит, что подтверждает ранее полученные данные по разработанной методике определения параметров ОЭС (таблица 3.6).

Значения коэффициентов распределения плутония для магнетита и гидроксиапатита при соотношении Ж/Т = 5000 составили порядка 10^6 мл/г. На мусковите количественная сорбция плутония была достигнута спустя 60 дней ($K_d=10^5$ мл/г), тогда как сорбция на биотите пошла на спад, хотя, как было отмечено ранее, биотит в своем составе содержит Fe(II), которое может способствовать восстановлению плутония и ускорять сорбцию. Низкая сорбционная способность была отмечена для кальцита, хотя в его составе присутствует комплексообразующий анион CO_3^{2-} , который обладает сродством к элементам с комплексообразующими свойствами, каким и является плутоний.

Для америция (рисунок 3.13 б) увеличение соотношении Ж/Т=5000 не является показательным, так как его сорбция проходит количественно на четырех минеральных фазах: магнетит, апатит, кальцит и мусковит. Для данных фаз значение K_d составляет порядка 10^5 мл/г. В то время как на основании данных по ОЭС (таблица 3.4) отмечено, что преимущественными фазами для сорбции америция являются магнетит и апатит.

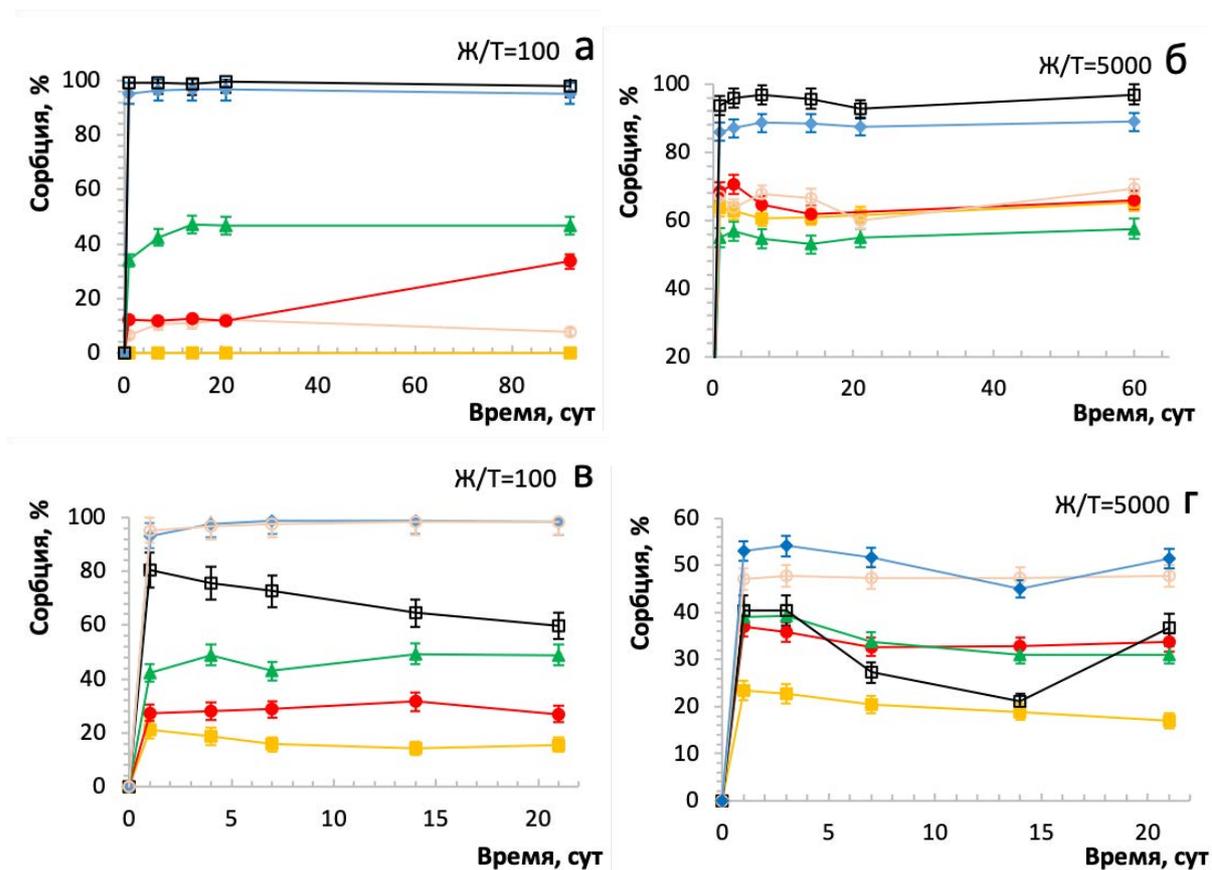


Рисунок 3.14 – Кинетика сорбции *цезия* (верх а,б) и *стронция* (низ в,г) на минералах: ● – кварц, ■ – кальцит, ▲ – магнетит, ◆ – мусковит, ○ – апатит, □ – биотит. Ж/Т (мл/г)=100 и Ж/Т (мл/г)=5000, модельный раствор подземных вод с рН 7–8, I=0,01 моль/л.

В случае цезия (рисунок 3.14 а,б) наблюдалась большая разница между сорбцией при Ж/Т=100 и Ж/Т=5000. Видно, что все значения степени сорбции при Ж/Т=5000 увеличились, в особенности для кварца, апатита и кальцита, которые при соотношении Ж/Т=100 показали низкую сорбцию. В случае стронция (рисунок 3.14 в, г) мы также видим расхождения между двумя системами, и сорбция на кварце, который как известно обладает низкой сорбционной эффективностью, при соотношении Ж/Т=5000 резко возрастает, в то время как для мусковита, апатита и биотита сорбция снижается.

Несмотря на разницу в результатах при разных соотношениях Ж/Т для цезия преимущественными фазами сорбции в обоих случаях оказались слоистые алюмосиликаты мусковит и биотит, при этом равновесие в системе достигается достаточно быстро (рисунок 3.14 а). Судя по результатам при Ж/Т=100 магнетит обладает средней эффективностью по отношению

к цезию, в случае остальных минералов наблюдается слабая сорбция, в особенности для кальцита. Стронций преимущественно сорбировался на мусковите и апатите, что также объясняется механизмом ионного обмена, хотя авторы отмечают возможность протекания механизма комплексообразования на поверхности [124,133]. Коэффициенты распределения при различных соотношениях Ж/Т для цезия и стронция приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9. – Коэффициенты распределения радионуклидов (K_d) на минеральных фазах в модельных растворах подземных вод с рН 7–8, $I=0,01$ моль/л, концентрация радионуклидов 10^{-9} моль/л

Минералы	lg[K_d , мл/г]									
	Ж/Т =100						Ж/Т =5000			
	Cs	Sr	Am	Pu	Np	U	Cs	Sr	Am	Pu
Кварц	1,9	1,6	3,3	2,3	0,9	1	4	3,4	3,1	3
Мусковит	3,4	3,8	6	>6	1,7	2,5	4,6	3,7	4,7	5
Биотит	4	2,2	6	4,5	2,1	3,7	5,3	3,5	4	4,1
Кальцит	0	1,2	6	3,8	3,1	1,7	4	2,8	5	3,1
Гидроксиапатит	0,8	3,8	5,1	>6	3,7	4,3	4	3,8	5,2	6
Магнетит	2,1	2	6	>6	2,4	2,2	3,8	3,4	5	6

На основании данных по степени извлечения и коэффициентов распределения радионуклидов Cs, Sr, Am, Np, Pu и U на минеральных фазах удалось установить разницу в сорбционных свойствах минералов по отношению к каждому радионуклиду. Исключение составили только америций и плутоний, которые изначально при соотношении Ж/Т=100 показали одинаковую сорбцию практически на всех минеральных фазах за исключением кварца. В данном случае увеличение соотношения Ж/Т до 5000 прояснило ситуацию в случае плутония, так как для него удалось выделить преимущественные фазы сорбции (магнетит, апатит), при этом америций сорбировался количественно на всех минеральных фазах за исключением биотита и кварца. Таким образом стоит отметить преимущество ранее разработанной методики по определению параметров ОЭС, так как по результатам данной методики наиболее предпочтительной фазой для америция является апатит (таблица 3.4). Для остальных радионуклидов данные из мономинеральных экспериментов (таблица 3.9) согласуются с ранее представленными данными по ОЭС (таблицы 3.2 и 3.3).

Показано, что закономерность сорбции радионуклидов на отдельных минеральных фазах в мономинеральных и полиминеральных системах сохраняется, так как в обоих случаях предпочтительными фазами сорбции для одних и тех же радионуклидов являются одни и те же минеральные фазы. Для цезия преимущественными фазами являются слоистые алюмосиликаты

(мусковит, биотит), для двухвалентных стронция и радия – мусковит, для плутония и нептуния – фосфаты и Fe-содержащий магнетит, для урана – биотит. Однако количественно разница в сорбции между минералами, обладающими низкой и высокой эффективностью, может сильно отличаться: для значений ОЭС в полиминеральной системе максимально в четыре раза, для значений K_d в случае мономинеральных систем на несколько порядков величины. Таким образом, использование параметра ОЭС для оценки сорбционных свойств минералов с учётом полиминеральной системы вмещающих пород будущего ПГЗРО может изменить представление о миграции радионуклидов.

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

При изучении поведения радионуклидов в толще пород особое значение имеют минеральные выполнения зон трещиноватости, которые могут стать основными путями переноса радионуклидов, и которые выполнены тонкодисперсными минералами [15,92]. Поэтому сорбционную способность горных пород НКМ необходимо оценивать с учётом наличия трещин.

Для анализа микрораспределения радионуклидов Cs, Sr и Am на минералах пород с учетом трещиноватых зон нами был изучен цельный образец скважины P11, который представлял собой гидротермально измененный хлоритизированный гнейс с присутствием кварц-кальцитовых и цеолитовых жил весьма сложного неоднородного состава. Данная порода характеризуется большим минеральным разнообразием (рисунок 2.3).

В результате проведения статического сорбционного эксперимента на дисках образца P11 были получены кинетические кривые сорбции (рисунок 3.15).

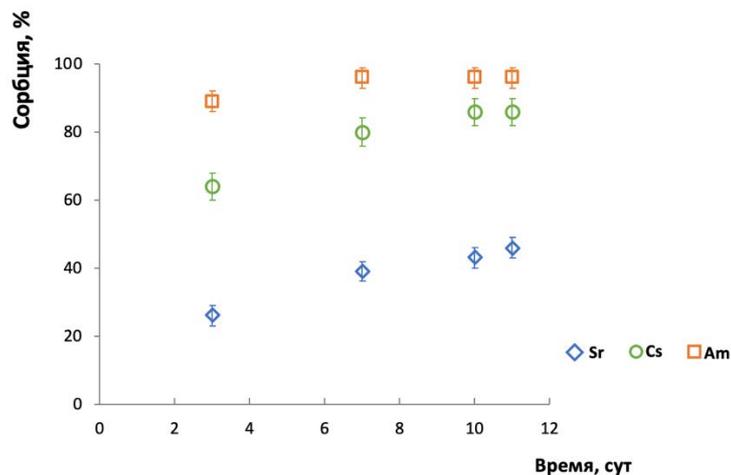


Рисунок 3.15 – Зависимости степени сорбции радионуклидов цезия, стронция, америция на трещиноватом образце P11 от времени контакта фаз в модельном растворе подземной воды с pH 7–8, $I=0,01$ моль/л.

Показано, что для каждого исследуемого радионуклида время достижения сорбционного равновесия различается. В частности, для америция равновесие устанавливается за 7 дней, для цезия – за 10 дней, в случае стронция даже спустя 12 дней равновесие так и не было достигнуто.

Для каждого из радионуклидов были определены коэффициенты распределения (K_d), рассчитанные на площадь поверхности дисков (формула 2.3.), и для ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am они составили ($\text{мл}/\text{см}^2$): 6,6; 0,9; 26,1 соответственно. Таким образом, сорбционная способность изученного образца P11 по отношению к радионуклидам увеличивается в ряду $^{90}\text{Sr} < ^{137}\text{Cs} < ^{241}\text{Am}$, где америций является наиболее удерживаемым радионуклидом на данном образце.

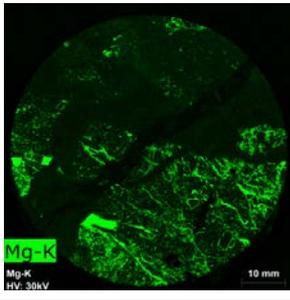
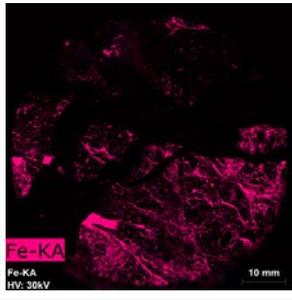
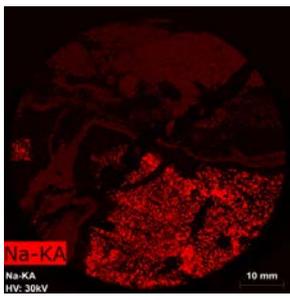
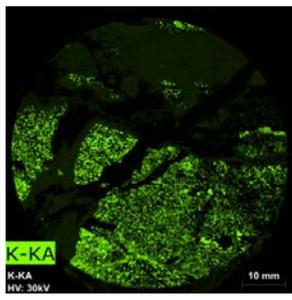
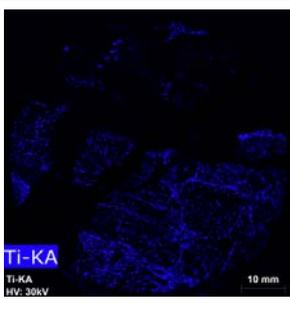
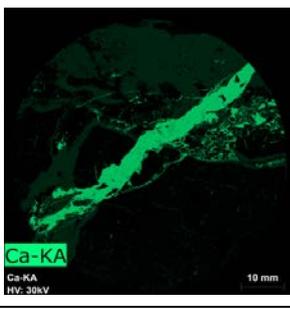
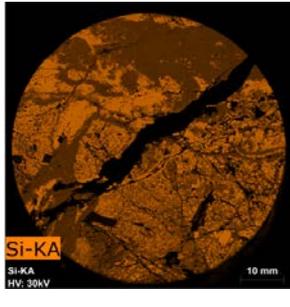
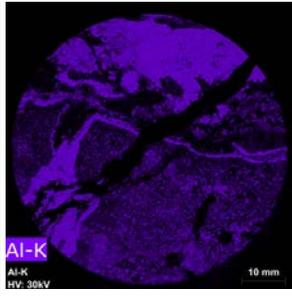
По данным коэффициентов распределения удалось установить общую сорбционную способность образца по отношению к изученным радионуклидам, в то время как сам образец является достаточно неоднородным и представлен рядом минеральных фаз с различной сорбционной способностью. На основании данных РЭМ с РСМА было установлено, что в состав трещиноватого образца P11 входят различные минералы: слоистый силикат (хлорит), островной силикат (эпидот), каркасные силикаты (калиевый полевой шпат, альбит, цеолит, кварц), оксиды (рутил), карбонат (кальцит), формулы которых приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Классификация минеральных фаз трещиноватых образцов P11 и P10

Минеральная группа	Название минерала	Формула
Каркасные силикаты	Кварц	SiO_2
	Калиевый полевой шпат	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
	Альбит	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
	Цеолит (два типа)	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ca}(\text{Sr}), \text{K}_2, \text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Слоистые силикаты	Хлорит (шамозит)	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$
Островные силикаты	Эпидот	$\{\text{Ca}_2\}\{\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}\}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$
Карбонаты	Кальцит	CaCO_3
Оксиды	Рутил	TiO_2
	Магнетит	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Для всех трех дисков после сорбционного эксперимента было проведено сравнение пространственного распределения минерального состава (микроэлементное картирование) с распределением интенсивности люминесценции сорбированных радионуклидов (радиограммы Imaging Plate). Для этого были выделены карты с определяющими элементами для каждой минеральной фазы (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Определение минеральных фаз образца P11 методом рентгеновской флуоресценции (микро РФЛА)

Минеральные фазы	Элементные карты	
<p>Хлорит (Fe^{2+}, Mg, Al, Fe^{3+})$_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{O})_8$) Определяющие элементы: Mg, Fe</p>		
<p>Полевые шпаты $\text{K}(\text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ Цеолит $(\text{Ca},\text{K}_2,\text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Определяющие элементы: K, Na</p>		
<p>Рутил TiO_2 Определяющий элемент: Ti</p>		
<p>Кальцит CaCO_3 Цеолит $(\text{Ca},\text{K}_2,\text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Определяющий элемент: Ca</p>		
<p>Цеолит $(\text{Ca},\text{K}_2,\text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Хлорит (Fe^{2+}, Mg, Al, Fe^{3+})$_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{O})_8$) Полевые шпаты $\text{K}(\text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ Кварц SiO_2 Определяющие элементы: Al, Si</p>		

Для определения доли площади, занимаемой отдельной минеральной фазой на поверхности диска, оптические изображения поверхности дисков были обработаны с

применением программы ENVI. В результате для каждого диска были получены цветные изображения, где каждый цвет соответствует отдельной минеральной фазе или устойчивой ассоциации минеральных фаз (рисунок 3.16), а также были получены значения по процентному содержанию минеральных фаз на поверхности дисков (таблица 3.12).

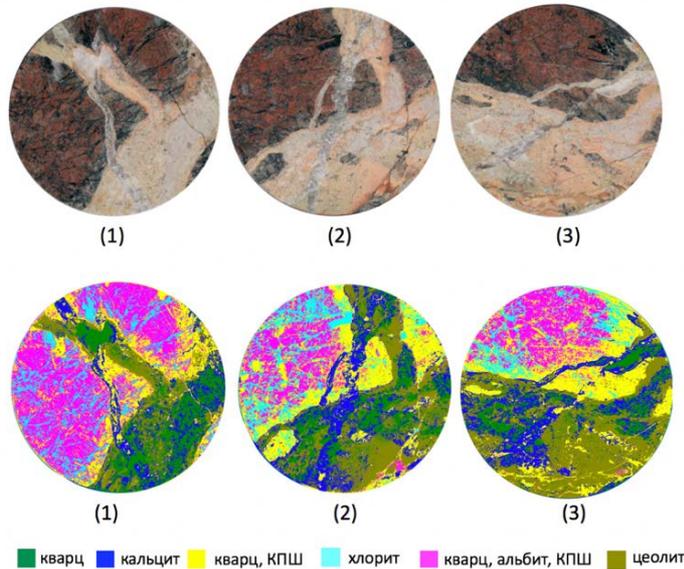


Рисунок 3.16 – Оптические изображения трех дисков образца P11 (вверху), те же изображения, обработанные в программе ENVI (внизу).

Таблица 3.12 – Определение доли площади, занимаемой отдельными минеральными фазами, на поверхности дисков. КПШ-калиевые полевые шпаты

Минералы	кварц	кварц, альбит, КПШ	кварц, КПШ	цеолит	кальцит	хлорит
Диск (1)						
Содержание, %	15,2	31,9	19,8	12,8	10,0	10,3
Занимаемая площадь, см ²	4,9	10,2	6,4	4,1	3,2	3,3
Диск (2)						
Содержание, %	13,7	13,8	25,0	20,3	16,9	10,4
Занимаемая площадь, см ²	4,4	4,5	8,0	6,5	5,4	3,3
Диск (3)						
Содержание, %	10,9	14,6	24,0	29,0	15,0	6,5
Занимаемая площадь, см ²	3,5	4,7	7,7	9,4	4,8	2,1

В трех рассматриваемых дисках доля площади минеральных фаз и минеральных ассоциаций варьировала следующим образом (%): фазы кварца (11–15), кальцита (10–17), хлорита (7–10) и цеолита (13–30); минеральные ассоциации калий полевого шпата и кварца (20–25), а также ассоциация кварца, альбита и калиевого полевого шпата (15–32). Для изучения поведения Am, Cs и Sr на образце P11, были получены черно-белые изображения радиограмм трех соответствующих дисков после проведения сорбционных экспериментов (рисунки 3.17–3.18).

Исходя из полученных данных было установлено, что Cs и Sr распределяются по поверхности образца крайне неравномерно, в то время как Am сорбировался с близкими значениями эффективности на все минеральные фазы и чуть менее на кварц и кальцит, что подтверждается элементными картами (рисунок 3.17).

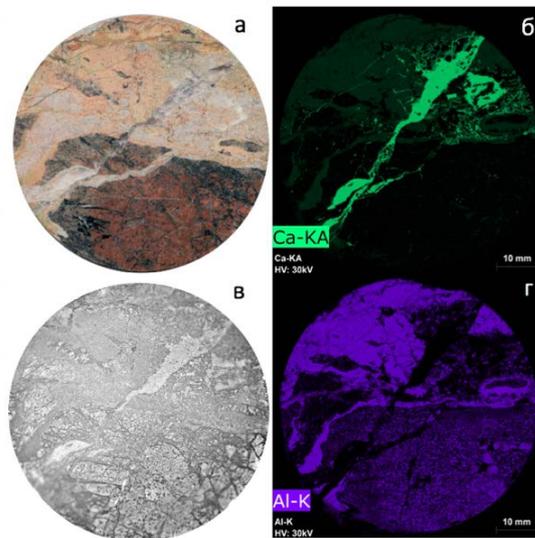


Рисунок 3.17 – а – оптическое изображение диска (3), в – радиограмма сорбции америция на образце P11 (диск(3)), б – элементная карта по распределению Ca, по которому идентифицируется фаза кальцита (CaCO_3), г – элементная карта по распределению Al, который присутствует во всех найденных минеральных фазах за исключением рутила (TiO_2), кальцита (CaCO_3), кварца (SiO_2).

Равномерное распределение америция по минеральным фазам образца P11 можно с одной стороны объяснить его характерной количественной сорбцией на отдельных минералах. В работах [140,145–147] на основании мономинеральных экспериментов на порошках минералов было отмечено, что америций хорошо сорбируется на всех минеральных фазах с коэффициентом распределения $K_d \geq 10^3$ мл/г. Похожее поведение америция мы также наблюдали, исходя из наших данных в мономинеральных экспериментах (таблица 3.9). Однако при изучении гетерогенной системы, при рассмотрении параметров ОЭС, удалось установить, что для америция наиболее предпочтительной минеральной фазой является апатит (ОЭС =2), второй по

эффективности фазой был отмечен магнетит (ОЭС в среднем 1,7). К сожалению, в состав изученного образца P11 апатит и магнетит не входили, поэтому окончательно подтвердить эффективность данных минеральных фаз не удалось.

Для ^{137}Cs и ^{90}Sr в отличие от америция были определены преимущественные фазы сорбции. Для цезия наиболее эффективным сорбентом оказался хлорит, который относится к группе слоистых силикатов (рисунок 3.18 в).

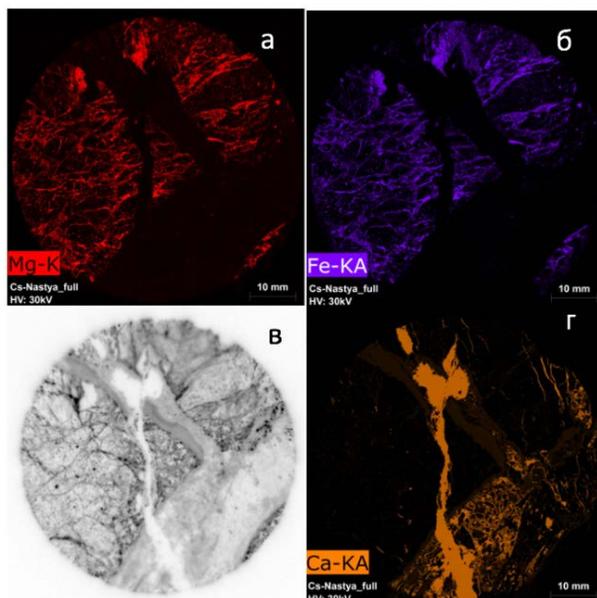


Рисунок 3.18 – а, б – элементные карты по распределению Mg и Fe, по которым идентифицируется фаза хлорита, в – радиограмма сорбции цезия, г – элементная карта по распределению Ca, для идентификации фазы кальцита (CaCO_3).

Средней сорбционной способностью по отношению к цезию обладает цеолит, остальные минеральные фазы не оказали достаточного влияния на сорбцию цезия, в особенности кальцит, который обладает наименьшей сорбционной способностью. Высокая сорбционная эффективность слоистых силикатов в виду их специфического строения уже было нами отмечена. Как данные по ОЭС на образце P11, так и данные мономинеральных сорбционных экспериментов уже подтверждали данный вывод. Наличие обменивающихся ионов в структуре цеолитов, влияет на их сорбционную способность по отношению к цезию, более того в ряде работ отмечено, что цеолиты обладают достаточно высокой катионообменной ёмкостью [101,212]. В результате совокупность двух факторов (структуры и катионообменной ёмкости цеолитов) может приводить к достаточно высокой сорбционной способности цеолитов по отношению к цезию. Остальные минеральные фазы, такие как кварц, полевые шпаты, кальцит характеризуются низкой удельной поверхностью и катионообменной ёмкостью, и, как следствие, для них не характерна высокая эффективность сорбции цезия [68,209].

Распределение стронция по минеральным фазам образца повторяет поведение цезия: стронций также хорошо сорбируется на хлорите, менее на цеолите и хуже всего на кальците (рисунок 3.19 в).

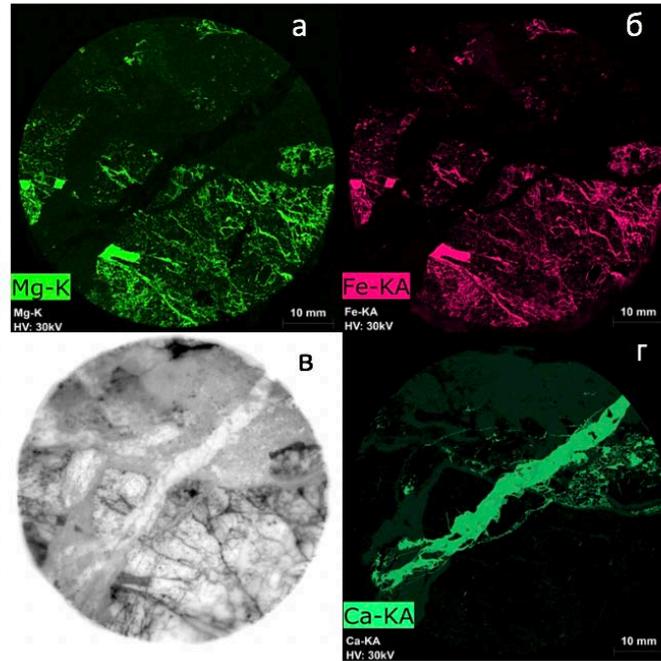
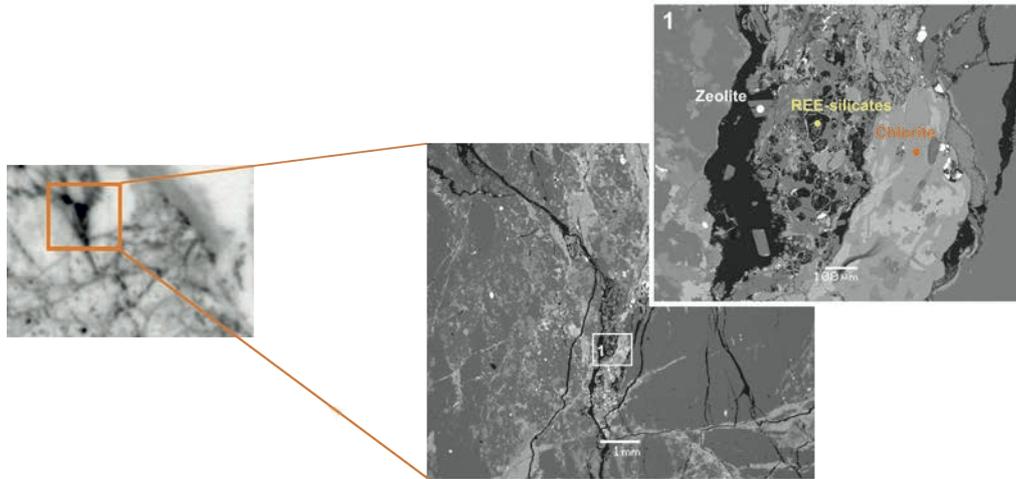


Рисунок 3.19 – а, б – элементные карты по распределению Mg и Fe, по которым идентифицируется фаза хлорита (Fe^{2+} , Mg, Al, Fe^{3+}) $_6$ (Si,Al) $_4$ O $_{10}$ (OH,O) $_8$), в – радиограмма сорбции стронция, г – элементная карта по распределению Ca, для идентификации фазы кальцита (CaCO_3).

Такое схожее поведение стронция с цезием может объясняться аналогичным механизмом сорбции стронция на минеральных фазах, хотя в ряде работ помимо ионного обмена авторы отмечают также возможность образования внешнесферных комплексов на поверхности минералов [99,124,125]. Также, рассматривая радий, как аналог стронция, можно отметить, схожую тенденцию в их поведении. Исходя из данных по распределению радия на образце 417 (таблица 3.3), отмечено, что для радия наиболее предпочтительными фазами сорбции является цеолит с глинами и слоистый силикат – мусковит, что согласуется с полученными данными по распределению стронция на тех же минеральных фазах.

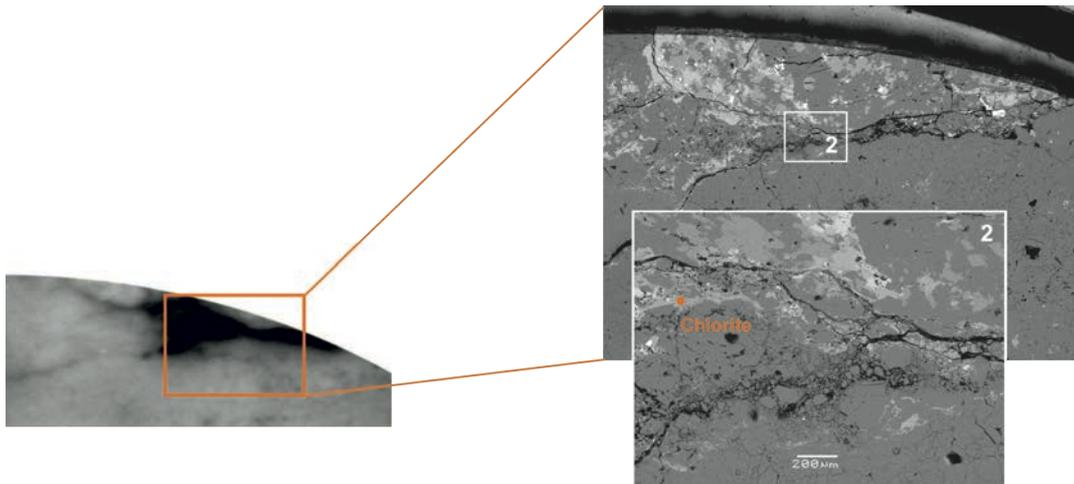
Помимо радиограмм, представленных на рисунках 3.18 и 3.19 и характеризующих распределение радионуклидов Cs и Sr, приведены также элементные карты элементов магния и железа, которые входят в состав наиболее эффективной фазы сорбции – хлорита (Fe^{2+} , Mg, Al, Fe^{3+}) $_6$ (Si,Al) $_4$ O $_{10}$ (OH,O) $_8$), а также кальция, который входит в состав наименее эффективной фазы – кальцита (CaCO_3). С применением РЭМ с РСМА были детально изучены отдельные сильно-затемненные области радиограмм, в которых произошла наибольшая локализация радионуклидов. В результате было подтверждено, что радионуклиды Cs и Sr преимущественно

сорбировались в трещинах, выполненных выкрошенными минеральными фазами такими как цеолит, силикаты РЗЭ и хлорит (рисунки 3.20, 3.21).



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

Рисунок 3.20 – Распределение цезия в зоне трещины (радиограмма слева, РЭМ-изображения справа).



Chlorite – хлорит

Рисунок 3.21 – Распределение стронция в зоне трещины (радиограмма слева, РЭМ-изображения справа).

Помимо качественной оценки распределения изученных радионуклидов, на основании ранее разработанной методики по определению относительной эффективности сорбции (ОЭС) была дана количественная оценка сорбции Cs, Sr и Am на образце P11, которая основана на расчете относительной эффективности сорбции (рисунок 3.22). Стоит уточнить, что для Cs и Sr относительная эффективность сорбции была рассчитана на основе метода с применением программы ImageJ. Для Am наиболее подходящим методом оказался полуавтоматический метод, так как интенсивность ФСЛ для всех минеральных фаз была приблизительно одинаковой,

поэтому разграничить минеральные фазы можно было лишь полуавтоматическим наложением изображения ENVI на радиограмму.

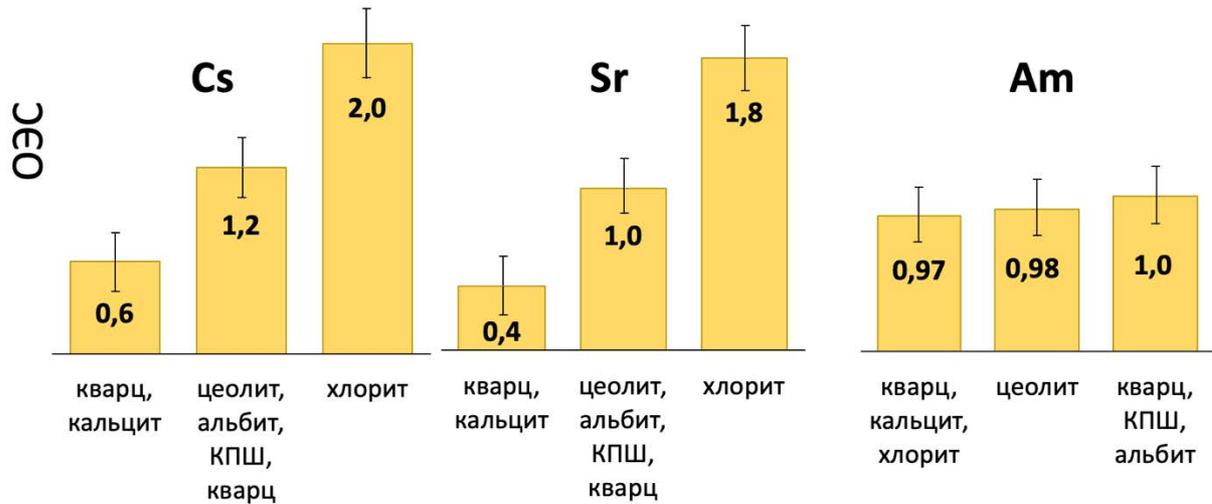


Рисунок 3.22 – Данные по относительной эффективности сорбции цезия, стронция и америция на трещиноватом образце P11.

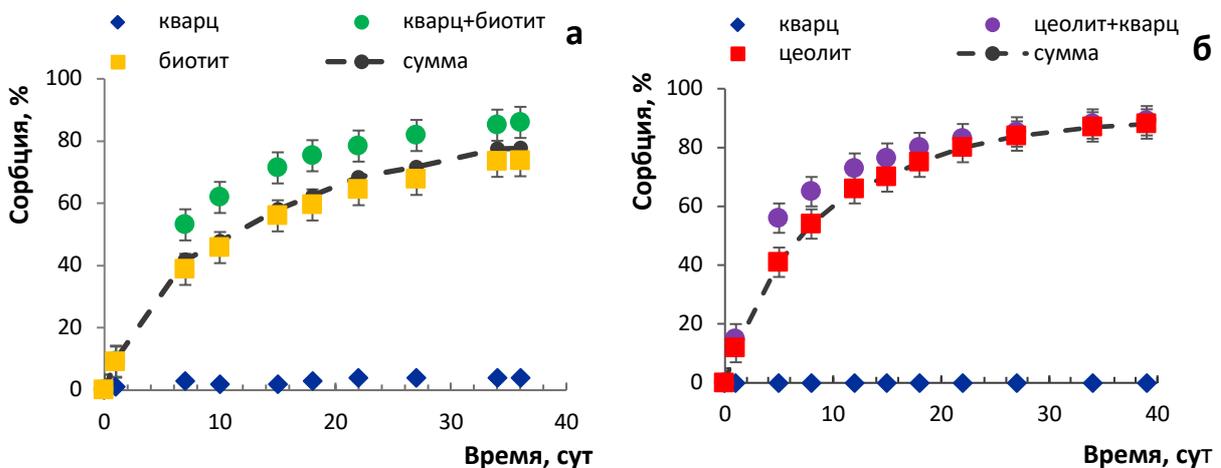
К сожалению, определить относительную эффективность сорбции для каждого минерала в системе, несмотря на применение различных методов обработки, так и не удалось, так как, во-первых, некоторые фазы в образце являются тонко-перемешанными (кварц, альбит, КПШ), а во-вторых, некоторые из них попадают в одинаковый диапазон значений ФСЛ, поэтому для них дано общее значение ОЭС.

Сравнивая данные по распределению радионуклидов Cs, Sr и Am на дисках образца P11 (рисунок 3.22) с данными, полученными для цельных плашек образцов P12 (таблицы 3.2-3.4) можно отметить схожие значения ОЭС. Для америция в обоих случаях значения ОЭС на кварце, калиевом полевоом шпате и альбите не превышают единицы (таблица 3.4, рисунок 3.22 в). Для цезия наиболее эффективными удерживающими фазами являются слоистые силикаты, в случае распределения цезия на плашках (таблица 3.2) это мусковит и биотит со значением ОЭС равным 1,8; в случае распределения на дисках (рисунок 3.22 а) это хлорит со значением ОЭС равным 2. Остальные минеральные фазы – кварц, калиевый полевоый шпат и альбит, в обоих случаях обладают слабой эффективностью по отношению к цезию с ОЭС ~1. Сравнивая значения ОЭС радия на плашках P12 (таблица 3.3) со значениями ОЭС стронция на дисках (рисунок 3.22 б) также можно обнаружить схожие значения. В случае радия в качестве преимущественной фазы сорбции был выделен мусковит (ОЭС=2), а в случае стронция – хлорит (ОЭС=1,8). Значения ОЭС радия на кварце и альбите также не превышали 1.

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

Для установления вклада отдельных минеральных фаз зон трещиноватости в удерживание радионуклидов нами было изучено поведение цезия на порошках минеральных фаз кварца, биотита и цеолита NaA, которые имитировали минеральные фазы, заполняющие трещины, в образце P11. Изучение сорбции цезия на вышеописанных минеральных фазах проводилось в системах двух типов: однокомпонентных, где минералы представлены по отдельности, и двухкомпонентных, где минералы были сгруппированы в системы: кварц-биотит и кварц-цеолит NaA (рисунок 2.5). Достижение сорбционного равновесия определялось кинетическими кривыми сорбции, представленными на рисунке 3.23.

Показано, что сорбция цезия в гетерогенной системе двух минеральных фаз биотита и кварца протекает эффективнее, чем суммарная сорбция тех же минеральных фаз по отдельности (рисунок 3.23, пунктирная кривая на графике а), хотя в случае системы цеолит-кварц разница между суммарной сорбцией отдельных минералов и сорбцией в гетерогенной системе не отличается (рисунок 3.23, пунктирная кривая на графике б).



а) кривые сорбции отдельно для кварца (синий ромб) и биотита (жёлтый квадрат), расположенных в разных контейнерах; двухкомпонентная система – два минерала в одном контейнере кварц+биотит (зелёный круг); суммарное взаимодействие двух однокомпонентных систем – сумма (пунктирная кривая), б) кривые сорбции отдельно для кварца (синий ромб) и цеолита (красный квадрат), расположенных в разных контейнерах; двухкомпонентная система – два минерала в одном контейнере кварц+цеолит (фиолетовый круг); суммарное взаимодействие двух однокомпонентных систем – сумма (пунктирная кривая)

Рисунок 3.23 – Кинетические кривые сорбции цезия на минеральных фазах в однокомпонентных и двухкомпонентных системах.

Сорбция цезия на раздробленных минеральных фазах однокомпонентных и двухкомпонентных систем была также охарактеризована количественно путем определения

параметров K_d (мл/г) (таблица 3.13). Показано, что значения K_d для биотита и цеолита достигают порядка 10^3 мл/г, как в однокомпонентной, так и в двухкомпонентных системах, при этом сорбционная эффективность цеолита выше, чем у биотита, что может объясняться различной природой сорбентов (цеолит NaA – синтетический сорбент; биотит имеет природное происхождение), а также различием в удельной поверхности минералов (цеолит NaA – $11,7 \text{ м}^2/\text{г}$; биотит – $4,9 \text{ м}^2/\text{г}$). 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 полиминеральной системе образца P11 (рисунок 3.22).

В целях 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 были рассчитаны параметры ОЭС цезия для смеси порошков минеральных фаз, разделенных диализными устройствами (таблица 3.13).

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 , при этом значения ОЭС цезия для биотита и цеолита можно считать одинаковыми (значения ОЭС в обоих случаях равны примерно 1).

Таблица 3.13 – Коэффициенты распределения цезия на минеральных фазах в однокомпонентных и двухкомпонентных системах кварц-биотит, кварц-цеолит. Параметры ОЭС, определенные для тех же гетерогенных систем

Системы	K_d [мл/г]			ОЭС
	минералы	Однокомпонентная система	Двухкомпонентная система	
кварц-биотит	кварц	$3,2 \pm 2,5$	$1,5 \pm 1,3$	$0,2 \pm 0,1$
	биотит	$1,2 \cdot 10^3 \pm 13,2$	$2,7 \cdot 10^3 \pm 2,0 \cdot 10^2$	$1,1 \pm 0,2$
кварц-цеолит	кварц	$3,2 \pm 2,5$	$2,5 \pm 1,5$	$0,1 \pm 0,1$
	цеолит	$4,4 \cdot 10^3 \pm 2,0 \cdot 10^2$	$4,6 \cdot 10^3 \cdot 2,1 \cdot 10^2$	$1,0 \pm 0,2$

Сравнивая результаты ОЭС цезия на хлорите и кварце с примесью кальцита цельного образца P11, с результатами ОЭС цезия на биотите (рассматривался как аналог хлорита) и кварце в двухкомпонентной системе смешанных минеральных фаз, разделенных диализными устройствами, можно отметить, что значения ОЭС цезия на хлорите и кварце с кальцитом различаются в три раза (рисунок 3.22), тогда как в случае биотита и кварца значения ОЭС различаются в 6 раз (таблица 3.13), 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 отшлифована 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 сорбции радионуклидов [73].

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 ПГЗРО также может определяться повышенной температурой среды, которая обуславливается присутствием тепловыделяющих нуклидов в отходах [213].

Для установления удерживающих свойств вмещающих пород с наличием трещиноватых зон, а также изучения микрораспределения Cs, Sr и Am на минеральных фазах вмещающих пород в зависимости от температуры среды нами был рассмотрен образец Р10 участка «Енисейский». Данный образец представлял собой гнейс из зоны изменения, характеризующийся наличием цеолитовых жил.

В результате проведения статических сорбционных экспериментов на дисках образца Р10 при различных температурах среды (25, 50, 70 °С) были получены кинетические кривые сорбции (рисунок 3.24), анализ которых показал, что для цезия и стронция при всех исследуемых температурах равновесие установилось за 14 дней, для америция потребовалось 10 дней.

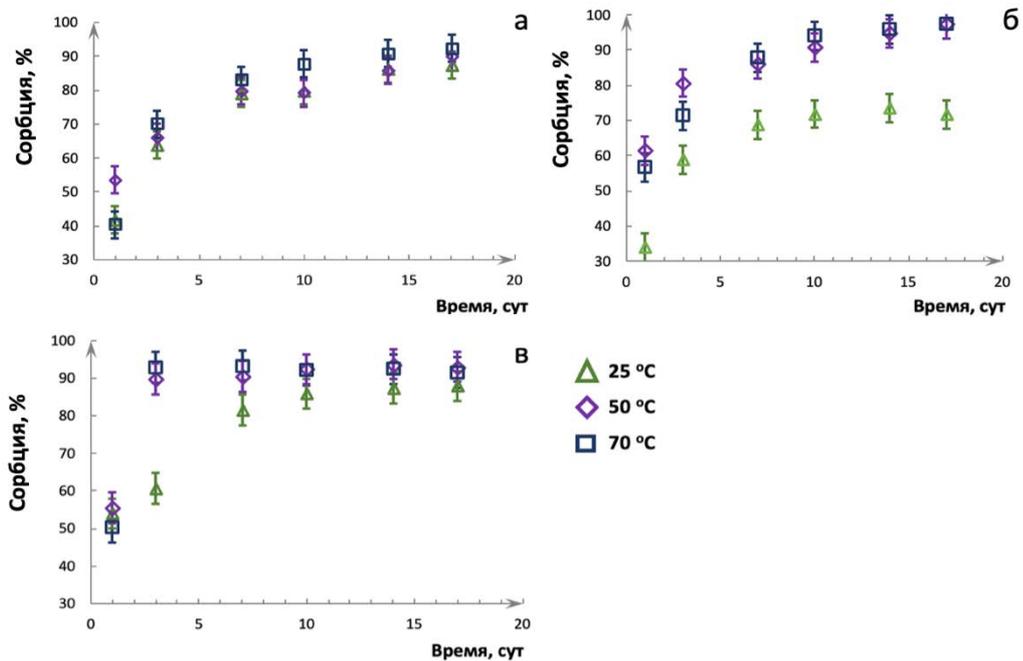


Рисунок 3.24 – Кинетические кривые сорбции Cs (а), Sr (б), Am (в) на трещиноватом образце Р10 в зависимости от температуры (25–70 °С), I=0,01 моль/л.

Коэффициенты распределения (K_a) радионуклидов, рассчитанные на площади поверхности дисков образца P10, при различных температурах были определены по формуле 2.3 и представлены на рисунке 3.25.

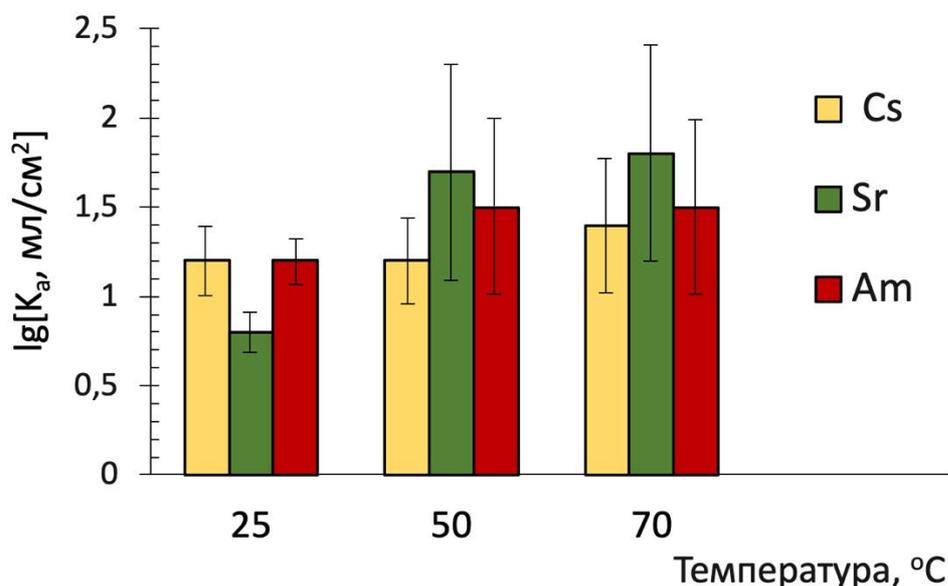


Рисунок 3.25 – Коэффициенты распределения (K_a) Cs, Sr, Am на поверхности образца P10 при различных температурах, $I=0,01$ моль/л.

Сравнивая сорбционную эффективность цельного образца P10 по отношению к Cs, Sr и Am (рисунок 3.25) следует отметить, что при температуре 25 °C наименее удерживаемым элементом является стронций со значением K_a 6 мл/см², 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 является слабоудерживаемым по сравнению с остальными элементами. Однако при увеличении температуры до 50–70 °C стронций удерживается лучше цезия. Например, при 70 °C значения K_a для стронция составляет 63 мл/см², а в случае цезия 25 мл/см² (рисунок 3.25).

Сравнительная оценка сорбции цезия в зависимости от температуры показала, что при температурах 25, 50 °C коэффициенты распределения имеют одинаковые значения. Полученные результаты согласуются с данными, представленными в работе [74], в которой была рассмотрена сорбция цезия на раздробленном образце гранита при температурах 25 и 55 °C. При дальнейшем увеличении температуры до 70 °C коэффициент распределения для цезия также изменяется незначительно. Таким образом, можно сделать вывод, что температура среды не влияет на удерживание цезия породой.

В случае стронция наблюдается увеличение его сорбции на поверхности цельного образца породы P10 при увеличении температуры среды. При температурах 25, 50 и 70 °C значения K_a

составили 6, 50, 63 мл/см² соответственно (рисунок 3.25). Как известно, сорбция стронция на минералах может происходить по двум механизмам: ионный обмен и комплексообразование на поверхности сорбента. В работах [87,214] отмечено, что совместный эффект снижения точки нулевого заряда поверхности минеральной фазы в область кислых растворов и положительных энтальпий образования поверхностных комплексов может благоприятствовать увеличению сорбционной способности стронция при повышенных температурах. Таким образом поведение стронция на поверхности образца породы в нашем случае может объясняться схожими эффектами.

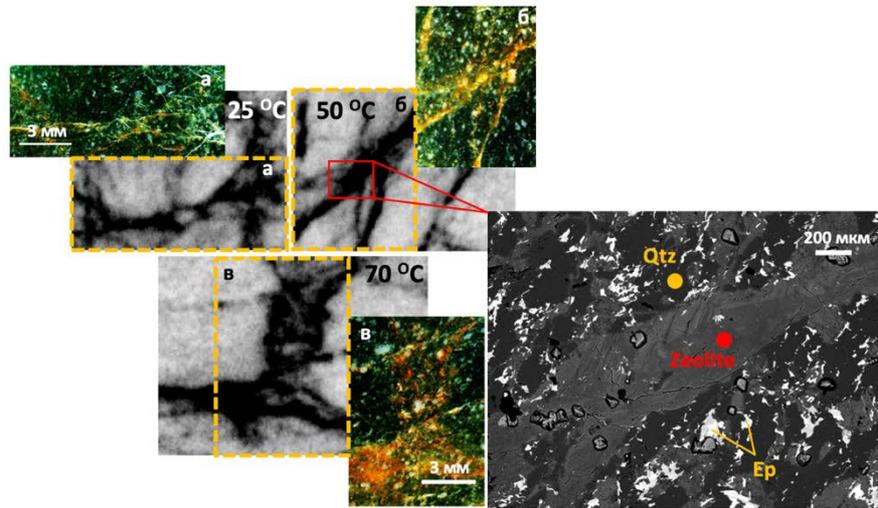
Незначительное увеличение значений коэффициентов распределения на поверхности образца P10 между температурами 25 и 50–70 °С также характерно для америция. При этом стоит отметить, что в случае 50 и 70 °С значения K_d одинаковые 32 мл/см². Поведение америция при различных температурах было отмечено в работе [215], где исследовалась сорбция америция на раздробленном образце «бейшанского» гранита в интервале температур 30–80 °С. Авторы установили увеличение значений K_d (мл/г) америция с ростом температур и отметили, что основным механизмом сорбции является комплексообразование на поверхности.

Для изучения микрораспределения Cs, Sr, Am на поверхности минеральных фаз образца P10, были получены черно-белые изображения радиограмм после проведения сорбционных экспериментов при различных температурах.

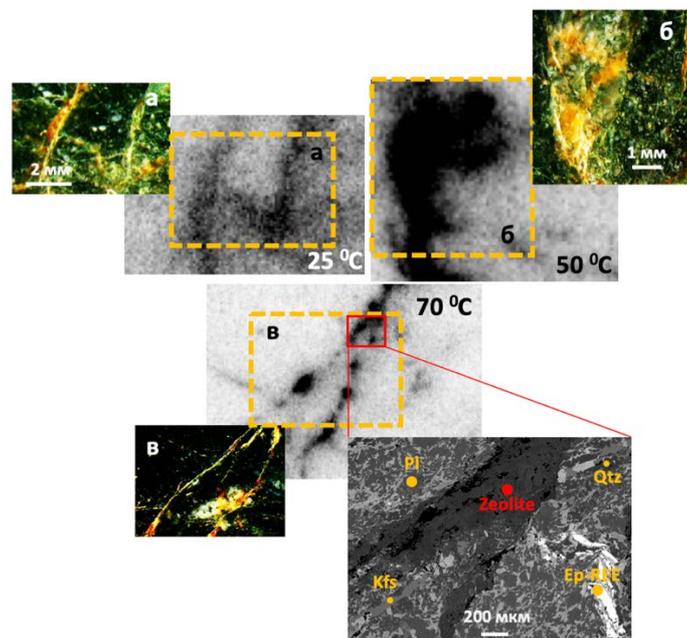
На основании данных РЭМ с РСМА было установлено, что в состав образца P10 входят следующие минеральные фазы: слоистый силикат (хлорит), островной силикат (эпидот), каркасные силикаты (калиевый полевой шпат, альбит, цеолит, кварц), оксиды (магнетит), что в целом совпадает с минеральным составом трещиноватого образца P11, за исключением отсутствия кальцита в образце P10. Формулы перечисленных минеральных фаз представлены в таблице 3.10.

В результате анализа данных цифровой радиографии с получением черно-белых радиограмм было установлено неравномерное распределение Cs, Sr и Am на минеральных фазах поверхности образца P10 при всех исследуемых температурах (рисунки 3.26 – 3.28).

При дальнейшем сопоставлении затемненных областей радиограмм, соответствующих локализации радионуклидов, с изображениями поверхностей образца, полученными на оптическом микроскопе, было отмечено, что все изученные радионуклиды преимущественно сорбируются на одни и те же минеральные выполнения, которые отчётливо отличаются по цвету (желтые фазы на цветных изображениях *а, б, в*, рисунки 3.26 – 3.28) от основной поверхности породы. Методом РЭМ с РСМА было установлено, что данные минеральные выполнения соответствуют фазе цеолита, содержащего кальций и стронций.

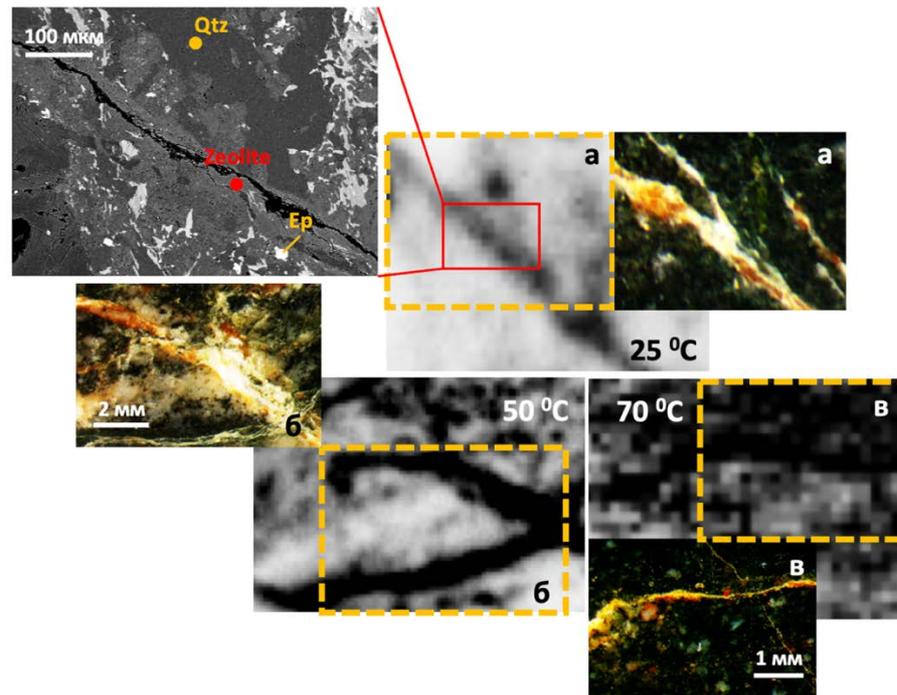


а, б, в: черно-белые изображения с оранжевыми рамками – радиограммы сорбции цезия при температурах 25, 50, 70 °С, соответственно; а, б, в: цветные изображения – оптические изображения участков исследуемого образца, соответствующие черно-белым радиограммам; справа – РЭМ-изображение с отмеченными минеральными фазами образца, соответствующее области, выделенной красной рамкой, на радиограмме (50 °С)
 Рисунок 3.26 – Распределение цезия на минеральных фазах поверхности образца породы P10 в зависимости от температуры.



а, б, в: черно-белые изображения с оранжевыми рамками – радиограммы сорбции стронция при температурах 25, 50, 70 °С, соответственно; а, б, в: цветные изображения – оптические изображения участков исследуемого образца, соответствующие черно-белым радиограммам; в правом нижнем углу – РЭМ-изображение с отмеченными минеральными фазами образца, соответствующее области, выделенной красной рамкой, на радиограмме (70 °С)
 Рисунок 3.27 – Распределение стронция на минеральных фазах поверхности образца породы P10 в зависимости от температуры.

Таким образом было 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 показали 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 результатах.



а, б, в: черно-белые изображения с оранжевыми рамками – радиограммы сорбции америция при температурах 25, 50, 70 °С, соответственно; а, б, в: цветные изображения – оптические изображения участков исследуемого образца, соответствующие черно-белым радиограммам; в левом верхнем углу – РЭМ-изображение с отмеченными минеральными фазами образца, соответствующее области, выделенной красной рамкой, на радиограмме (25 °С)

Рисунок 3.28 – Распределение америция на минеральных фазах поверхности образца породы P10 в зависимости от температуры.

Помимо проведения качественной оценки микрораспределения радионуклидов при различных температурах также было проведено количественное определение сорбционной эффективности минералов/минеральных ассоциаций исследуемого образца P10.

На основании ранее разработанного метода сравнительного анализа радиограмм и РЭМ-изображений с применением программы ImageJ были установлены значения относительной эффективности сорбции изученных радионуклидов на минеральных фазах образца P10 (рисунок 3.29).

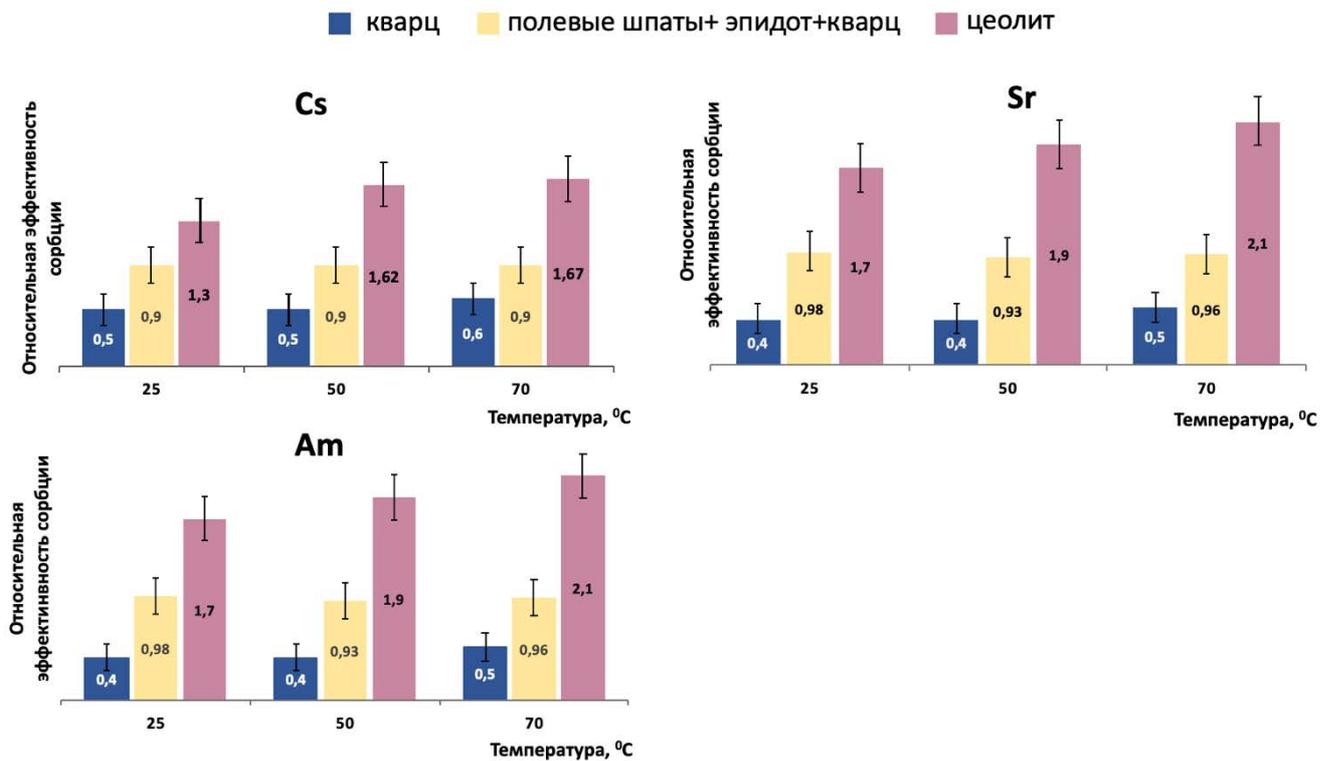


Рисунок 3.29 – Данные по относительной эффективности сорбции цезия, стронция и америция на минеральных фазах образца P10.

Стоит отметить, что образец P10 характеризовался наличием тонкоперемешанных минеральных фаз - минеральной ассоциации, в которую входили полевые шпаты (альбит, калиевый полевой шпат), эпидот и кварц. Таким образом для данной смеси минералов было рассчитано общее значение ОЭС, которое в случае сорбции представленных радионуклидов (рисунок 3.29) не превышало единицы при всех изученных температурах среды. Для менее эффективной минеральной фазы кварца значения ОЭС радионуклидов варьировалось от 0,4–0,6, что согласуется с ранее полученными данными для образца P12 (таблицы 3.2–3.4), где значения ОЭС были меньше единицы: для цезия – 0,6; радия (аналог стронция) – 0,5–0,7; америция – 0,7. Наибольший интерес в данном случае возник к сорбции цезия, стронция и америция на Ca(Sr)-цеолите. 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, найденный в цеолитовых жилах, образца P10 не уступает в эффективности сорбции цезия и стронция на хлорите, который также является минералом, заполняющим трещины в образце P11 (рисунок 3.22). 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 также характеризуется неравномерностью распределения по минеральным фазам, что отличается от случая при 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 среды.

В результате изучения сорбции цезия, стронция и америция на трещиноватых образцах из скважин P10 и P11 пород участка «Енисейский» было показано, что вторичные минералы Ca(Sr)-цеолит и хлорит, заполняющие трещины, играют ключевую роль в удерживании изученных радионуклидов.

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 удерживание радионуклидов с различным химическим поведением. Полученные результаты в виде параметров относительной эффективности сорбции (ОЭС) сведены в общую таблицу 3.14, где для каждого радионуклида выделены наиболее сорбционно-эффективные минеральные фазы.

Таблица 3.14 – Усредненные значения ОЭС различных 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БЭТ – метод Брунауэра-Эметта-Теллера (метод математического описания физической адсорбции)

ВАО – высокоактивные отходы

ВВЭР – водо-водяной энергетический реактор

ГХК – Горно-химический комбинат

ЖСС – жидкостная сцинтилляционная спектрометрия

Ж/Т – соотношение объема жидкой фазы к массе твердой фазы

ЗАТО – закрытое административно-территориальное образование

КПШ – калиевый полевой шпат

микро РФЛА – рентгенофлуоресцентная спектрометрия с микронным разрешением

НКМ – Нижнеканский массив

ОЭС – относительная эффективность сорбции

ОЯТ – отработавшее ядерное топливо

ПГЗРО – пункт глубинного захоронения отходов

ПИЛ – подземная исследовательская лаборатория

РАО – радиоактивные отходы

РБМК – реактор большой мощности канальный

РЭМ с РСМА – растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом

ФСЛ – фотостимулированная люминесценция

ССМ – модель постоянной ёмкости

СА – подход компонентной аддитивности

DLM – модель диффузионного слоя

DLU – условные единицы измерения фотостимулированной люминесценции

FES – деформированные краевые участки структуры глинистых минералов

GA – обобщенный подход

LUT – таблица цветового поиска

TLM – модель тройного слоя

ТО – октаэдр-тетраэдр

TOT – тетраэдр-октаэдр-тетраэдр

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Development of geological disposal concept / I.G. McKinley, A.W. Russell, P.C. Blaser // *Radioact. Environ.* – 2007. – Vol. 9. – № 06. – P. 41–76.
2. IAEA. Geological Disposal Facilities for Radioactive Waste Specific Safety Guide. – IAEA, 2011. – P. 124.
3. Pusch R. Geological Storage of Radioactive Waste / R. Pusch // *Journal of Chemical Information and Modeling.* – 2008. – Vol. 53. – № 9. – P. 391.
4. Abramov A.A. et al. Underground research laboratory in the Nizhnekanskiy massif: evolutionary design study // *Radioact. Waste.* – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 9–21.
5. Петров В.А. и др. Исследование минеральных и деформационных преобразований горных пород Нижнеканского массива в целях определения их удерживающей способности при геологическом захоронении и изоляции радиоактивных отходов // *Горный журнал.* – 2015. – № 10. – P. 67–72.
6. Gupalo V.S. Spatial characterization of the physical process parameters in rock mass during construction of the underground facility for the RW disposal / V.S. Gupalo // *Russ. J. Earth Sci.* – 2019. – Vol. – 19. – № 6. – P. 1–13.
7. Андерсон Е.Б. Подземная изоляция радиоактивных отходов: монография / Е.Б. Андерсон, С.В. Белов, Е.Н. Камнев и др. – М.: Горная книга, 2011. – 592 с.
8. Анализ данных по радионуклидному составу РАО в контексте оценки долговременной безопасности их захоронения / Т.А. Александрова, П.А. Блохин, А.А. Самойлова, А.В. Курындин // *Радиоактивные отходы.* – 2018. – Т. 2. – № 3. – С. 44–51.
9. Кочкин Б.Т. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект) / Б.Т. Кочкин, В.И. Мальковский, С.В. Юдинцев. – М.: ИГЕМ РАН, 2017. – 384 с.
10. Ahn J. Geological repository systems for safe disposal of spent nuclear fuels and radioactive waste / Ahn J., J. Apted M. – Ed.: Woodhead publishing limited, 2010. – 777 p.
11. МАГАТЭ. Классификация радиоактивных отходов. Австрия, 2014. – 75 с.
12. Jardin L.J. Development of a Comprehensive Plan for Scientific Research, Exploration, and Design: Creation of an Underground Radioactive Waste Isolation Facility at the Nizhnekansky Rock Massif / L.J. Jardin, 2005. – 476 p.
13. Bennett D. Engineered Barrier Systems and the Safety of Deep Geological Repositories / D. Bannett et. al. – Ed.: OESD NEA (Report), 2003. – 71 p.
14. Цебаковская Н.С. Обзор Зарубежных Практик Захоронения ОЯТ И РАО / Н.С. Цебаковская, С.С. Уткин, И.В. Капырин, Н.В. Медянцев, А.В. Шамина. – М.: Комтехпринт, 2015. – 208 с.
15. Розов К.Б. Экспериментальное изучение сорбции радионуклидов в трещиноватых породах и расчёт фактора сорбционной задержки при их миграции / К.Б. Розов и др. // *Технологии*

- обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. – 2017. – Т.10. – № 4. – С. 48–58.
16. Kochkin B.T. Borehole RW Disposal Concept and Prospects of its Implementation in Russia / B.T. Kochkin, S.A. Bogatov // *Radioact. Waste.* – 2022. – Vol. 19. – № 2. – P. 85–99.
 17. Казаков А.Н. Динамика развития теплофизических процессов при подземной изоляции тепловыделяющих РАО в многолетнемерзлых горных породах / А.Н. Казаков, Н.Ф. Лобанов, В.И. Манькин // *Геоэкология.* – 1997. – № 2. – P. 36–40.
 18. Кудрявцев Е.Г. Создание объекта окончательной изоляции ВАО в глубоких геологических формациях (Нижнеканский массив , Красноярский край) / Е.Г. Кудрявцев и др. // семинар «Окончательное захоронение РАО и ОЯТ – опыт и планы. – 2009. – 1–12 с.
 19. Никитин А. Подземная исследовательская лаборатория / А. Никитин, 2018. – М.: Беллона, 2018. – 23 с.
 20. Татаринов В. Подземная исследовательская лаборатория : к программе геомеханических исследований / В. Татаринов // *Радиоактивные отходы.* – 2019. – Т. 7. – № 2. – С. 3–20.
 21. Zachara J.M. et al. Geochemical Processes Controlling Migration of Tank Wastes in Hanford's Vadose Zone / J.M. Zachara et al. // *Vadose Zo. J.* – 2007. – Vol. 6. – № 4. – P. 985–1003.
 22. Allard B. Actinide Solution equilibria and solubilities in geological systems / B. Allard, report 1983. – 58 p.
 23. Toulhoat P. Confinement and migration of radionuclides in a nuclear waste deep repository / P. Toulhoat // *Comptes Rendus Phys.* – 2002. – Vol. 3, № 7–8. – P. 975–986.
 24. Safonov A.V. URL in the Nizhnekanskiy massif: studying biogenic processes under HLW disposal project / A.V. Safonov, K.A. Boldyrev // *Radioact. waste.* – 2019. – Vol. 2. – № 2. – P. 92–100.
 25. Papp R. Gegenüberstellung von Endlgerkonzepten in Salz und Hartgestein / R. Papp. – 1997.
 26. Beall G.W. Chemical Reactions in the Bedrock-Groundwater System of Importance for the Sorption of Actinides / G.W. Beall et al. // *MRS Bulletin.* – 1980. – Vol. 7. – № 2. – P. 625–631.
 27. Powell B.A. Pu(V)O²⁺ adsorption and reduction by synthetic hematite and goethite / B.A. Powell et. al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 39. – № 7. – P. 2107–2114.
 28. Nakata K. Sorption and reduction of neptunium(V) on the surface of iron oxides / K. Nakata et al. // *Radiochim. Acta.* – 2002. – Vol. 90. – № 9. – P. 665–669.
 29. Goldschmidt V. The principles of distribution of chemical elements / V. Goldschmidt // *J. Chem. Soc.* – 1937. – P. 655–673.
 30. Ronald G. Understanding variation in partition coefficient, K_d, values (Volume I). The K_d Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes / G. Ronald, 1999. – М.: Environ. Prot. Agency. – P. 212.
 31. Regenspurg S. Removal of uranium(VI) from the aqueous phase by iron(II) minerals in presence

- of bicarbonate / S. Regenspurg et al. // *Appl. Geochemistry*. et al. – 2009. – Vol. 24 – № 9. – P. 1617–1625.
32. Bruggeman C. Redox-active phases and radionuclide equilibrium valence state in subsurface environments / C. Bruggeman et al. // *Appl. Geochemistry* – 2012. – Vol. 27 – № 2. – P. 404–413.
33. Geckeis H. Actinide geochemistry: From the molecular level to the real system / H. Geckeis, T. Rabung // *J. Contam. Hydrol.* – М.: 2008. – Vol. 102. – P. 187–195.
34. Соколова Т.А. Сорбционные Свойства Почв. Адсорбция. Катионный Обмен / Т.А. Соколова, С.Я. Трофимов, 2009. – М.: Гриф и К, 2009. – 172 p.
35. Geckeis H. Mineral-water interface reactions of actinides / H. Geckeis et al. // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 113. – № 2. – P. 1016–1062.
36. Sposito G. Ion Exchange Phenomena / G. Sposito // *Handb. Soil Sci.* – 1999. – P. 2148.
37. Goldberg S. et al. Adsorption-Desorption Processes in Subsurface Reactive Transport Modeling // *Vadose Zo. J.* 2007. Vol. 6, № 3. P. 407–435.
38. Kent D.B. Modeling the influence of variable pH on the transport of zinc in a contaminated aquifer using semiempirical surface complexation models / D.B. Kent et. al. // *Water Resour. Res.* – 2000. – Vol. 36. – № 12. – P. 3411–3425.
39. Giles C.H., Smith D., Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm / D. Smith, A. // *J. Colloid Interface Sci.* 1974. Vol. 47, № 3. P. 755–765.
40. Кузнецов Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Ю.В. Кузнецов, В.Н. Щебетковский, А.Г. Трусов, 1974. – М.: Атомиздат. – 360 с.
41. OECD. Using thermodynamic sorption models for guiding radioelement distribution coefficient (K_d) investigations (Report), 2001. – Ed.: OECD. – 194 p.
42. Vandergraaf T.T. et al. Transport of radionuclides in natural fractures: Some aspects of laboratory migration experiments / T.T. Vandergraaf // *J. Contam. Hydrol.* – 1997. – Vol. 26. – № 1–4. – P. 83–95.
43. Vandergraaf T.T., Ticknor K.V., George I.M. Reactions Between Technetium in Solution and Iron-Containing Minerals Under Oxic and Anoxic Conditions / T.T. Vandergraaf, K.V. Ticknor, I.M. George // *ACS Symp. Ser.* – 1984. – P. 25–43.
44. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // *J. Am. Chem. Soc.* – 1918. – Vol. 40. – № 9. – P. 1361–1403.
45. Limousin G. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement / G. Limousin et al. // *Appl. Geochemistry*. – 2007. – Vol. 22. – № 2. – P. 249–275.
46. Davis J.A. Chapter 5. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry / J.A. Davis, D.B. // *Mineral-Water Interface Geochemistry*. – 1990. – Vol. 23. – P. 177–260.
47. Davis J.A. Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages

- / J.A. Davis et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – Vol. 32. – № 19. – P. 2820–2828.
48. Stumm W. A Ligand Exchange Model for the Adsorption of Inorganic and Organic Ligands at Hydrous Oxide Interfaces / W. Stumm, L. Sigg, R. Kummert // *Croat. Chem. Acta.* – 1980. – Vol. 53. – № 2. – P. 291–312.
 49. Turner D.R. Approaches to sorption modeling for high-level waste performance assessment / D.R. Turner, S.A. Sassman // *J. Contam. Hydrol.* – 1996. – Vol. 21. – № 1–4. – P. 311–332.
 50. Davis J.A. Approaches to surface complexation modeling of Uranium(VI) adsorption on aquifer sediments / J.A. Davis et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2004. – Vol. 68. – № 18. – P. 3621–3641.
 51. Way J.T. On the power of soils to absorb manure / J.T. Way, 1850.
 52. Gajo A. The mechanics of active clays circulated by salts, acids and bases / A. Gajo, B. Loret // *J. Mech. Phys. Solids.* – 2007. – Vol. 55. – № 8. – P. 1762–1801.
 53. Zachara J.M. Sorption of Cs⁺ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA / J.M. Zachara et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2002. – Vol. 66. – № 2. – P. 193–211.
 54. Bradbury M. Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinide / M. Bradbury, B. Baeyens // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2005. – Vol. 69. – № 4. – P. 875–892.
 55. Wissocq A. Application of the multi-site ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey sandstone / A. Wissocq, C. Beaucaire, C. Latrille // *Appl. Geochemistry.* – 2018. – Vol. 93. – P. 167–177.
 56. Liu C. A cation exchange model to describe Cs⁺ sorption at high ionic strength in subsurface sediments at Hanford site, USA / C. Liu, J.M. Zachara, S.C. Smith // *J. Contam. Hydrol.* – 2004. – Vol. 68 – P. 217–238.
 57. Appelo C.A., Postma D. *Geochemistry groundwater and pollution*, 2nd edition / C.A. Appelo, D. Postma, 2005. – 647 p.
 58. Montoya V. Sorption of Sr, Co and Zn on illite: Batch experiments and modelling including Co in-diffusion measurements on compacted samples / V. Montoya et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2018. – Vol. 223. – P. 1–20.
 59. Sposito G. Sodium-Calcium-Magnesium Exchange Reactions on a Montmorillonitic Soil: III. Calcium-Magnesium Exchange Selectivity / G. Sposito, P. Fletcher // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1985. – Vol. 49. – № 5. – P. 1160–1163.
 60. Sanchez A.L. The adsorption of plutonium IV and V on goethite / A.L Sanchez., J.W. Murray, T.H. Sibley // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1985. – Vol. 49. – № 11. – P. 2297–2307.
 61. Romanchuk A.Y. Plutonium sorption onto hematite colloids at femto- and nanomolar concentrations / A.Y. Romanchuk, S.N. Kalmykov, R.A. Aliev // *Radiochim. Acta.* – 2011. – Vol. 99. – № 3. – P. 137–144.

62. Scott T.B. Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of magnetite / T.B. Scott et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2005. – Vol. 69. – № 24. – P. 5639–5646.
63. Jin Q. The adsorption of Eu(III) and Am(III) on Beishan granite: XPS, EPMA, batch and modeling study / Q. Jin et al. // *Appl. Geochemistry.* – 2014. – Vol. 47. – P. 17–24.
64. Crawford J. Bedrock K_d data and uncertainty assessment for application in SR-Site geosphere transport calculations / J. Crawford, K.K. Ab, 2010. – 231 p.
65. Huitti T. Sorption of cesium, radium, protactinium, uranium, neptunium and plutonium on rapakivi granite / T. Huitti, M. Hakanen, 1996. – Vol. 30. – 80 p.
66. Ota K. Horonobe underground research laboratory project synthesis of phase I investigations 2001-2005 Volume «Geoscientific Research» / K. Ota, H. Abe, 2011. – 364 p.
67. Frick U. The radionuclide migration experiment - overview of investigations / U. Frick, 1992. – 172 p.
68. Muuri E. Behavior of Cs in Grimsel granodiorite: sorption on main minerals and crushed rock / E. Muuri et al. // *Radiochim. Acta.* – 2016.
69. Tachi Y. Matrix diffusion and sorption of Cs⁺, Na⁺, I⁻ and HTO in granodiorite: Laboratory-scale results and their extrapolation to the in situ condition / Y. Tachi et al. // *J. Contam. Hydrol.* – 2015. – Vol. 179. – P. 10–24.
70. Soler J.M. Comparative modeling of an in situ diffusion experiment in granite at the Grimsel Test Site / J.M. Soler // *J. Contam. Hydrol.* – 2015. – Vol. 179. – P. 89–101.
71. Jokelainen L. The determination of ¹³⁴Cs and ²²Na diffusion profiles in granodiorite using gamma spectroscopy / L. Jokelainen et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2013. – Vol. 295. – № 3. – P. 2153–2161.
72. Xia X. Comparative study of cesium sorption on crushed and intact sedimentary rock / X. Xia et al. // *Radiochim. Acta.* – 2006. – Vol. 94. – № 9–11. – P. 683–687.
73. Lehto J. Batch sorption experiments of cesium and strontium on crushed rock and biotite for the estimation of distribution coefficients on intact crystalline rock / J. Lehto et al. // *Heliyon.* – 2019. – Vol. 5. – № 8. – P. 2296.
74. Tsai S.C. Cesium adsorption and distribution onto crushed granite under different physicochemical conditions / S.C. Tsai et al. // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 161. – № 2–3. – P. 854–861.
75. Yang S. Characteristics of cesium ion sorption from aqueous solution on bentonite- and carbon nanotube-based composites / S. Yang et al. // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – Vol. 274. – P. 46–52.
76. Ishida K. Adsorption of Eu(III) on a heterogeneous surface studied by time-resolved laser fluorescence microscopy (TRLFM) / K. Ishida et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43. – № 6. – P. 1744–1749.
77. Mahmoudzadeh B. Solute transport in fractured rocks with stagnant water zone and rock matrix composed of different geological layers-Model development and simulations / B. Mahmoudzadeh

- et al. // *Water Resour. Res.* – 2013. – Vol. 49. – № 3. – P. 1709–1727.
78. Cvetkovic V. Sorbing tracer experiments in a crystalline rock fracture at Äspö (Sweden): 2. Transport model and effective parameter estimation / V. Cvetkovic et al. // *Water Resour. Res.* – 2007. – Vol. 43. – № 11. – P. 1–16.
79. Neretnieks I. Channeling with diffusion into stagnant water and into a matrix in series / I. Neretnieks // *Water Resour. Res.* 2006. – Vol. 42. – № 11. – P. 1–15.
80. Hu Q.H., Möri A. Radionuclide transport in fractured granite interface zones / Q.H. Hu, A. Möri // *Phys. Chem. Earth.* – 2008. – Vol. 33. – № 14–16. – P. 1042–1049.
81. Metcalfe R. Natural analogue evidence for controls on radionuclide uptake by fractured crystalline rock / R. Metcalfe et al. // *Appl. Geochemistry.* – 2021. – Vol. 124. – P. 104812.
82. Ticknor K.V. Radionuclide sorption on primary and fracture-filling minerals from the East Bull Lake pluton, Massey, Ontario, Canada / K.V. Ticknor, T.T. Vandergraaf, D.C. Kamineni // *Appl. Geochemistry.* – 1989. – Vol. 4. – № 2. – P. 163–176.
83. Anderson E.B. Investigations of the Nizhnekanskiy Granitoid Massif (Middle Siberia, Russia) as a Promising Territory for Deep Geological Disposal of HLW: Results of Pre-Exploration Stages of the Work / E.B. Anderson et al. // *MRS Proc.* – 1999. – Vol. 556. – № 3. – P. 543.
84. Rabung T. et al. Final Workshop proceedings of the Collaborative Project "Crystalline ROCK Retention Processes " (7th EC FP CP CROCK), 2013.
85. Vlasova I. Sorption of radionuclides on the rocks of the exocontact zone of Nizhnekansky granitoid massif / I. Vlasova et al. // *MRS Adv.* – 2016. – Vol. 1. – № 61. – P. 4061–4067.
86. Петров В.Г. Сорбционные свойства горных пород участка Енисейский Нижнеканского гранитоидного массива / В.Г. Петров и др. // *Горный журнал.* – 2015. – № 10. P. 84–88.
87. Коневник Ю.В. Влияние температуры на сорбционные свойства горных пород Нижнеканского массива / Ю.В. Коневник и др. // *Радиохимия.* – 2017. – Т. 59. – № 3. С. 274–279.
88. Андерсон Е.Б. Сорбционно-барьерные свойства гранитоидов и андезито-базальтовых метавулканитов относительно Am(III) и Pu(IV). 2. Поглощение Am(III) и Pu(IV) дроблеными образцами гранитоидов и андезито-базальтовых метавулканитов, а также их породообразующими минералами из грунтовых вод / Е.Б. Андерсон и др. // *Радиохимия.* 2007. Vol. 49, № 3. С. 270–277.
89. Konevnik Y.V. Mineral-specific heterogeneous neptunium sorption onto geological repository rocks in oxic and anoxic conditions and various temperatures / Y.V. Konevnik et al. // *Chem. Geol.* – 2020. – Vol. 545. – P. 119654.
90. Коневник Ю.В. Влияние температуры на формы нахождения сорбированных радионуклидов на горных породах Нижне-канского массива // *Радиохимия.* – 2017. – Т. 59. – № 3. – С. 280–284.
91. Gupalo V.S. Results of studies in the existing wells of the Yeniseyskiy subsurface site including those performed to identify the main fracture systems and rock anisotropy / V.S. Gupalo et al. //

- Radioact. Waste. 2021. – Vol. 14. – № 1. – P. 76–86.
92. Rozov K.B. Sorption of ^{137}Cs , ^{90}Sr , Se , ^{99}Tc , $^{152(154)}\text{Eu}$, $^{239(240)}\text{Pu}$ on fractured rocks of the Yeniseysky site (Nizhne-Kansky massif, Krasnoyarsk region, Russia) / K.B. Rozov et al. // J. Environ. Radioact. – 2018. – Vol. 192. – P. 513–523.
 93. McKinley J.P. Microscale Distribution of Cesium Sorbed to Biotite and Muscovite / J.P. McKinley et al. // Environ. Sci. Technol. – 2004. – Vol. 38. – № 4. – P. 1017–1023.
 94. Bailey S.W. Micas / S.W. Bailey, 1984. 583 p.
 95. Lee J. Selective and irreversible adsorption mechanism of cesium on illite / J. Lee et al. // Appl. Geochemistry. – 2017. – Vol. 85. – P. 188–193.
 96. Андрищенко Н.Д. Сорбционные характеристики материалов фильтрационного барьера в верхних водоносных горизонтах, загрязненных радионуклидами // Радиохимия. – 2017. Т. 59. – № 4. – С. 361–370.
 97. Grutter A. Sorption, desorption, and isotope exchange of cesium (10^{-9} - 10^{-3} M) on chlorite / A. Grutter, H.R. Von Gunten, E. Rossler // Clays Clay Miner. – 1986. – Vol. 34. – № 6. – P. 677–680.
 98. Luo Q. Effective adsorption of metal ions by modified clinoptilolite zeolite from simulated radioactive solution / Q. Luo et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2019. – Vol. 319. – № 3. – P. 1069–1081.
 99. Smičiklas I. Removal of Cs^+ , Sr^{2+} and Co^{2+} from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite / I. Smičiklas, S. Dimović, I. Plećaš // Appl. Clay Sci. – 2007. – Vol. 35. – № 1–2. – P. 139–144.
 100. Elizondo N. V. Cleaning of liquid radioactive wastes using natural zeolites / N. V. Elizondo, E. Ballesteros, B.I. Kharisov // Appl. Radiat. Isot. – 2000. – Vol. 52. – № 1. – P. 27–30.
 101. Rajec P. Sorption of radionuclides on inorganic sorbents / P. Rajec et. al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1996. – Vol. 208. – № 2. – P. 477–486.
 102. Johan E. Natural Zeolites as Potential Materials for Decontamination of Radioactive Cesium / E. Johan et al. // Procedia Environ. Sci. – 2015. – Vol. 28. – P. 52–56.
 103. Higgins G.H. Evaluation of the ground-water contamination hazard from underground nuclear explosions / G.H. Higgins // J. Geophys. Res. – 1959. – Vol. 64. – № 10. – P. 1509–1519.
 104. Svensk Kärnbränslehantering AB. Long-term Safety for the Final Repository for Spent Nuclear Fuel at Forsmark, Technical Report, 2011. – 893 p.
 105. Kittnerová J. Comparative study of radium and strontium behaviour in contact with cementitious materials / J. Kittnerová et. al. // Appl. Geochemistry. – 2020. – P. 104713.
 106. Rachkova N.G. The state of natural radionuclides of uranium, radium, and thorium in soils / N.G. Rachkova, I.I. Shuktomova, A.I. Taskaev // Eurasian Soil Sci. – 2010. – Vol. 43. – № 6. – P. 651–658.

107. Reinoso-Maset E., Ly J. Study of uranium(VI) and radium(II) sorption at trace level on kaolinite using a multisite ion exchange model / E. Reinoso-Maset, J. Ly // *J. Environ. Radioact.* – 2016. – Vol. 157. – P. 136–148.
108. Tournassat C. Surface Properties of Clay Minerals / C. Tournassat et al. // *Dev. Clay Sci.* – 2015. – Vol. 6. – P. 5–31.
109. Reinoso-Maset E. Study of major ions sorption equilibria to characterize the ion exchange properties of kaolinite / E. Reinoso-Maset, J. Ly // *J. Chem. Eng. Data.* – 2014. – Vol. 59. – № 12. – P. 4000–4009.
110. Alhajji E. A Study on Sorption of ^{226}Ra on Different Clay Matrices / E. Alhajji et al. // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 2016. – Vol. 97. – № 2. – P. 255–260.
111. Beneš P. Interaction of radium with freshwater sediments and their mineral components / P. Beneš, P. Strejc // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* – 1986. – Vol. 99. – № 2. – P. 407–422.
112. Jurado-Vargas M. Ion exchange of radium and barium in zeolites / M. Jurado-Vargas et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1997. – Vol. 218. – № 2. – P. 153–156.
113. Chen M.A. Radium Sorption to Iron (Hydr)oxides, Pyrite, and Montmorillonite: Implications for Mobility / M.A. Chen, B.D. Kocar // *Environ. Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 52. – № 7. – P. 4023–4030.
114. Jones M.J. Reactions of radium and barium with the surfaces of carbonate minerals / M.J. Jones et al. // *Appl. Geochemistry.* – 2011. – Vol. 26. – № 7. – P. 1231–1238.
115. Suchánková P. Determination, modeling and evaluation of kinetics of ^{223}Ra sorption on hydroxyapatite and titanium dioxide nanoparticles / P. Suchánková et al. // *Materials (Basel).* – 2020. – Vol. 13. – № 8.
116. Vasiliev A.N. Hydroxyapatite particles as carriers for ^{223}Ra / A.N. Vasiliev et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2017. – Vol. 311. – № 2. – P. 1503–1509.
117. Rigali M.J. Radionuclide removal by apatite / M.J. Rigali, P.V. Brady, R.C. Moore // *Am. Mineral.* – 2016. – Vol. 101. – № 12. – P. 2611–2619.
118. Voronina A.V. Use of sorption method for strontium removal / A.V. Voronina, V.S. Semenishchev, D.K. Gupta // *Handb. Environ. Chem.* – 2020. – Vol. 88. – P. 203–226.
119. Berner U. Radionuclide Concentration limits in the Cementitious Near-Field of an ILW Repository, 2003. – 48 p.
120. Tits J. Strontium binding by calcium silicate hydrates / J. Tits et al. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – Vol. 300. – № 1. – P. 78–87.
121. Nemes Z. The effect of mineral composition on the interaction of strontium ions with geological formations / Z. Nemes et al. // *Appl. Clay Sci.* – 2006. – Vol. 32. – № 3–4. – P. 172–178.
122. Fang X.H. Removal of Cs^+ , Sr^{2+} , and Co^{2+} Ions from the Mixture of Organics and Suspended Solids Aqueous Solutions by Zeolites / X.H. Fang et al. // *Nucl. Eng. Technol.* – 2017. – Vol. 49. – № 3. – P. 556–561.

123. Marinin D.V. Studies of sorbent/ion-exchange materials for the removal of radioactive strontium from liquid radioactive waste and high hardness groundwaters / D.V. Marinin, G.N. Brown // *Waste Manag.* – 2000. – Vol. 20. – № 7. – P. 545–553.
124. Lee S.S. Hydrated cation speciation at the muscovite (001)-water interface / S.S. Lee et al. // *Langmuir.* – 2010. – Vol. 26. – № 22. – P. 16647–16651.
125. Hu B. Macroscopic and microscopic investigation on adsorption of Sr(II) on sericite / B. Hu et al. // *J. Mol. Liq.* – 2017. – Vol. 225. – P. 563–568.
126. Söderlund M. The sorption of alkaline earth metals on biotite / M. Söderlund et al. // *Geochem. J.* 2019. – Vol. 53. – № 4. – P. 223–234.
127. Todorovic M. Adsorption of radioactive ions $^{137}\text{Cs}^+$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$ and $^{80}\text{Co}^{2+}$ on natural magnetite and hematite / M. Todorovic et al. // *Sep. Sci. Technol.* – 1992. – Vol. 27. – № 5. – P. 671–679.
128. Pablo J. Magnetite Sorption Capacity for Strontium as a Function of pH / J. Pablo et al. // *MRS Proc.* – 2008. – Vol. 1107. – P. 593.
129. Ebner A.D. Adsorption of cesium, strontium, and cobalt ions on magnetite and a magnetite - Silica composite / A.D. Ebner, J.A. Ritter, J.D. Navratil // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 40. – № 7. – P. 1615–1623.
130. Brady P.V. Adsorption/Desorption of Strontium on Calcite / P.V. Brady // *Mineral. Mag.* – 1998. – Vol. 62A. – № 1. – P. 225–226.
131. Bellenger J.P. Adsorption and desorption of ^{85}Sr and ^{137}Cs on reference minerals, with and without inorganic and organic surface coatings / J.P. Bellenger, S. Staunton // *J. Environ. Radioact.* – 2008. – Vol. 99. – № 5. – P. 831–840.
132. Zachara J.M. Sorption of divalent metals on calcite / J.M. Zachara, C.E. Cowan, C.T. Resch // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1991. – Vol. 55. – № 6. – P. 1549–1562.
133. Lazić S., Vuković Z. Ion exchange of strontium on synthetic hydroxyapatite / S. Lazić, Z. Vuković // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* – 1991. – Vol. 149. – № 1. – P. 161–168.
134. Smičiklas I. Comparison of Hydroxyapatite Sorption Properties towards Cadmium, Lead, Zinc and Strontium Ions / I. Smičiklas et al. // *Mater. Sci. Forum.* – 2005. – Vol. 494. – P. 405–410.
135. Белицкий А.С. Охрана подземных вод от радиоактивных загрязнений / А.С. Белицкий, Е.И. Орлова, 1969. – М.: Медицина. – 209 с.
136. Келлер К. Химия трансурановых элементов / К. Келлер, 1976. – М.: Атомиздат. – 432 с.
137. Декусар В.М. К вопросу накопления и реакторной утилизации америция в ядерной энергетике / В.М. Декусар и др. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия Ядерно-реакторные константы.* – 2019. – № 1. – С. 215–223.
138. Runde W. Americium and Curium / W. Runde // *Encycl. Inorg. Chem.* – 2010.
139. Ochs M., Mallants D., Wang L. Radionuclide and Metal Sorption on Cement and Concrete / M. Ochs, D. Mallants, L. Wang // Cham: Springer International Publishing. – 2016. – Vol. 9999.

140. Fröhlich D.R. Sorption of Am(III) on clays and clay minerals: A review / D.R. Fröhlich, U. Kaplan // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2018. – Vol. 318. – № 3. – P. 1785–1795.
141. KJ C., AR F. Plutonium and Americium Geochemistry at Hanford : A Site-Wide Review, 2012. – 88 p.
142. Allard B. Environmental Actinide Chemistry / B. Allard, U. Olofsson, B. Torstenfelt // *Inorg. Chim. Acta.* – 1984. – Vol. 94. – P. 205–221.
143. Allard B. The Sorption of Actinides in Igneous Rocks / B. Allard, G.W. Beall, T. Krajewski // *Nucl. Technol.* – 1980. – Vol. 49. – № 3. – P. 474–480.
144. Allard B. Sorption of actinides in granitic rock / B. Allard, 1982. – 70 p.
145. Allard B. Sorption of americium on geologic media / B. Allard, G.W. Beall // *J. Environ. Sci. Heal. Part A Environ. Sci. Eng.* – 1979. – Vol. 14. – № 6. – P. 507–518.
146. Wang P. Thermodynamic Modeling of the Adsorption of Radionuclides on Selected Minerals. I: Cations / P. Wang, A. Anderko, D.R. Turner // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 40. – № 20. – P. 4428–4443.
147. Moulin V. Effect of Humic Substances on Americium(III) Retention onto Silica / V. Moulin, D. Stammose // *MRS Proc.* – 1988. – Vol. 127. – P. 723.
148. Sakuragi T. et al. Am(III) and Eu(III) uptake on hematite in the presence of humic acid / T. Sakuragi // *Radiochim. Acta.* – 2004. – Vol. 92. – № 9–11. – P. 697–702.
149. Li D. Sorption coefficients and molecular mechanisms of Pu, U, Np, Am and Tc to Fe (hydr)oxides: A review / D. Li, D.I. Kaplan // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 243. – P. 1–18.
150. Choppin G.R. Environmental behavior of actinides / G.R. Choppin // *Czechoslov. J. Phys.* – 2006. – Vol. 56. – № 1. P. D13–D21.
151. Хайд Э. Трансурановые элементы / Э. Хайд, Г. Сиборг, 1959.
152. Hixon A.E. Plutonium environmental chemistry: mechanisms for the surface-mediated reduction of Pu(V/VI) / A.E. Hixon, B.A. Powell // *Environ. Sci. Process. Impacts. Royal Society of Chemistry.* – 2018. – Vol. 20. – № 10. – P. 1306–1322.
153. Shaughnessy D.A. Molecular interfacial reactions between Pu(VI) and manganese oxide minerals manganite and hausmannite / D.A. Shaughnessy et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 37. – № 15. – P. 3367–3374.
154. Hixon A.E. Influence of iron redox transformations on plutonium sorption to sediments / A.E. Hixon et al. // *Radiochim. Acta.* – 2010. – Vol. 98. – № 9–11. – P. 685–692.
155. Powell B.A. Plutonium oxidation and subsequent reduction by Mn(IV) Minerals in Yucca Mountain tuff / B.A. Powell et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 40. – № 11. – P. 3508–3514.
156. Keeney-kennicutt W.L. The redox chemistry of Pu(V)O₂⁺ interaction with common mineral surfaces in dilute solutions and seawater / W.L. Keeney-kennicutt, J.W. Morse // *Geochim.*

- Cosmochim. Acta. – 1985. – Vol. 49. – № 12. – P. 2577–2588.
157. Lujanienė G. Sorption of Cs, Pu and Am on clay minerals / G. Lujanienė, S. Motiejūnas, J. Šapolaitė // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2007. – Vol. 274. – № 2. – P. 345–353.
 158. Begg J.D. Sorption kinetics of plutonium (V)/(VI) to three montmorillonite clays / J.D. Begg et al. // *Appl. Geochemistry.* – 2018. – Vol. 96. – P. 131–137.
 159. Zavarin M. Np(V) and Pu(V) ion exchange and surface-mediated reduction mechanisms on montmorillonite / M. Zavarin et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 46. – № 5. – P. 2692–2698.
 160. Begg J.D. Pu(V) and Pu(IV) sorption to montmorillonite / J.D. Begg et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 47. – № 10. – P. 5146–5153.
 161. Banik N.L. Sorption and Redox Speciation of Plutonium at the Illite Surface / N.L. Banik et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 50. – № 4. – P. 2092–2098.
 162. Schmidt M. Surface-mediated formation of Pu(IV) nanoparticles at the muscovite-electrolyte interface / M. Schmidt et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 47. – № 24. – P. 14178–14184.
 163. Hixon A.E. Examination of the effect of alpha radiolysis on plutonium(V) sorption to quartz using multiple plutonium isotopes / A.E. Hixon, Y. Arai, B.A. Powell // *J. Colloid Interface Sci.* – 2013. – Vol. 403. – P. 105–112.
 164. Powell B.A. Stabilization of plutonium nano-colloids by epitaxial distortion on mineral surfaces / B.A. Powell et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 45. – № 7. – P. 2698–2703.
 165. Powell B.A. Pu(V)O²⁺ adsorption and reduction by synthetic magnetite (Fe₃O₄) / B.A. Powell et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 38. – № 22. – P. 6016–6024.
 166. Zavarin M. Eu(III), Sm(III), Np(V), Pu (V), and Pu(IV) sorption to calcite / M. Zavarin et al. // *Radiochim. Acta.* – 2005. – Vol. 93. – P. 93–102.
 167. Moore R.C. Sorption of plutonium(VI) by hydroxyapatite / R.C. Moore et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2005. – Vol. 263. – № 1. – P. 97–101.
 168. Thomson B.M. Removal of metals and radionuclides using apatite and other natural sorbents / B.M. Thomson et al. // *J. Environ. Eng.* – 2003. – Vol. 129. – № 6. – P. 492–499.
 169. Lundén I. Modelling of uranium and neptunium chemistry in a deep rock environment / I. Lundén, K. Andersson, G. Skarnemark // *Aquat. Geochemistry.* – 1996. – Vol. 2. – № 4. – P. 345–358.
 170. Allard B. Expected species of uranium, neptunium and plutonium in neutral aqueous solutions / B. Allard, H. Kipatsi, J.O. Liljenzin // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1980. – Vol. 42. – № 7. – P. 1015–1027.
 171. Roberts K.E. Precipitation of crystalline neptunium dioxide from near-neutral aqueous solution / K.E. Roberts et al. // *Radiochim. Acta.* – 2003. – Vol. 91. – № 2. – P. 87–92.
 172. Teterin A.Y. The XPS study of physical and chemical forms of neptunium group on the surface

- of minerals / A.Y. Teterin / et al. // Nucl. Technol. Radiat. Prot. – 2010. – Vol. 25. – № 1. – P. 1–7.
173. Semenkov A.S. Np(V) uptake by various clays / A.S. Semenkov et al. // Appl. Geochemistry. – 2018. – Vol. 92. – № 5. – P. 1–8.
174. Amayri S. Neptunium(V) sorption on kaolinite / S. Amayri, A. Jermolajev, T. Reich // Radiochim. Acta. – 2011. – Vol. 99. – № 6. – P. 349–357.
175. Bertetti F.P. Neptunium(V) Sorption Behavior on Clinoptilolite, Quartz and Montmorillonite / F.P. Bertetti et al. // MRS Proc. – 1995. – Vol. 412. – № 4. – P. 631.
176. Nagasaki S. Sorption behaviour of Np(IV) on illite, shale and MX-80 in high ionic strength solutions / S. Nagasaki et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2017. – Vol. 313. – № 1. – P. 1–11.
177. Marsac R. Neptunium redox speciation at the illite surface / R. Marsac et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2015. – Vol. 152. – P. 39–51.
178. Chardon E.S. Reactions of the feldspar surface with metal ions: Sorption of Pb(II), U(VI) and Np(V), and surface analytical studies of reaction with Pb(II) and U(VI) / E.S. Chardon et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2008. – Vol. 72. – № 2. – P. 288–297.
179. Tochiyama O. Sorption of Neptunium(V) on Various Iron Oxides and Hydrated Iron Oxides / O. Tochiyama, S. Endo, Y. Inoue // Radiochim. Acta. – 1995. – Vol. 68. – № 2. – P. 105–112.
180. Хасанова А.Б. Сорбция нептуния (V) на гётите / А.Б. Хасанова и др. // Вестник московского университета, сер. 2. – 2002. – Т. 43. – № 5. С. 332–334.
181. Heberling F. Neptunium(V) adsorption to calcite / F. Heberling, B. Brendebach, D. Bosbach // J. Contam. Hydrol. – 2008. – Vol. 102. – № 3–4. – P. 246–252.
182. Heberling F. Formation of a ternary neptunyl(V) biscarbonato inner-sphere sorption complex inhibits calcite growth rate / F. Heberling, A.C. Scheinost, D. Bosbach // J. Contam. Hydrol. – 2011. – Vol. 124. – № 1–4. – P. 50–56.
183. Moore R.C. Sorption of Np(V) by synthetic hydroxyapatite / R.C. Moore et al. // Radiochim. Acta. – 2003. – Vol. 91. – № 12. – P. 721–727.
184. Keeney-Kennicutt W.L. The interaction of Np(V)O²⁺ with common mineral surfaces in dilute aqueous solutions and seawater / W.L. Keeney-Kennicutt, J.W. Morse // Mar. Chem. – 1984. – Vol. – 15. – № 2. – P. 133–150.
185. Meinrath G. Aquatic Chemistry of Uranium A Review Focusing on Aspects of Environmental Chemistry / Meinrath G. // Freiberg On-line Geoscience. – 1998. – Vol. 1. P. 0–100.
186. Gao X. Sorption characteristic of uranium(VI) ion onto K-feldspar / X. Gao et al. // Appl. Radiat. Isot. – 2017. – Vol. 128. – № 6. – P. 311–317.
187. Kowal-Fouchard A. Use of Spectroscopic Techniques for Uranium(VI)/Montmorillonite Interaction Modeling / A. Kowal-Fouchard et al. // Environ. Sci. Technol. – 2004. – Vol. 38. – № 5. – P. 1399–1407.

188. Hennig C. Structure of uranium sorption complexes at montmorillonite edge sites / C. Hennig et al. // *Radiochim. Acta.* – 2002. – Vol. 90. – № 9–11. – P. 653–657.
189. Bachmaf S., Merkel B.J. Sorption of uranium(VI) at the clay mineral-water interface / S. Bachmaf, B.J. Merkel // *Environ. Earth Sci.* – 2011. – Vol. 63. – № 5. – P. 925–934.
190. Ames L.L. Sorption of uranium and radium by biotite, muscovite and phlogopite / L.L. Ames, J.E. McGarrah, B.A. Walker // *Clays Clay Miner.* – 1983. – Vol. 31. – № 5. – P. 343–351.
191. Arnold T. Adsorbed U(VI) surface species on muscovite identified by laser fluorescence spectroscopy and transmission electron microscopy / T. Arnold et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 40 – № 15. – P. 4646–4652.
192. Lee S.Y. Adsorption of U(VI) ions on biotite from aqueous solutions / S.Y. Lee et al. // *Appl. Clay Sci.* – 2009. – Vol. 46. – № 3. – P. 255–259.
193. Olguín M.T. Uranium sorption in zeolite X: The valence effect / M.T. Olguín et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1999. – Vol. 28. – № 3. – P. 377–385.
194. Das D. Sorption of uranium on magnetite nanoparticles / D. Das et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2010. – Vol. 285. – № 3. – P. 447–454.
195. Missana T. Surface reactions kinetics between nanocrystalline magnetite and uranyl / T. Missana, C. Maffiotte, M. García-Gutiérrez // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol. 261. – № 1. – P. 154–160.
196. Fuller C.C. Mechanisms of uranium interactions with hydroxyapatite: Implications for groundwater remediation / C.C. Fuller et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 36. – № 2. – P. 158–165.
197. Carroll S.A., Bruno J. Mineral-solution interactions in the U(VI)-CO₂-H₂O system / S.A. Carroll, J. Bruno // *Radiochim. Acta.* – 1991. – Vol. 52. – P. 187–193.
198. Arnold T. Sorption behavior of U(VI) on phyllite: Experiments and modeling / T. Arnold et al. // *J. Contam. Hydrol.* – 2001. – Vol. 47. – № 2–4. – P. 219–231.
199. Nebelung C. U(VI) sorption on granite: Prediction and experiments / C. Nebelung, V. Brendler // *Radiochim. Acta.* – 2010. – Vol. 98. – № 9–11. – P. 621–625.
200. Алиев Р.А. Применение короткоживущих радионуклидов ²¹²Pb, ²¹²Bi и ²³⁹Np в качестве меток химического выхода в радиохимическом анализе природных объектов / Р.А. Алиев, О.А. Блинова, Ю.А. Сапожников // *Вестник московского университета, сер. 2.* – 2003. – Т. 44. – № 4. – P. 271–273.
201. Takahashi K. Progress in science and technology on photostimulable BaFX:Eu²⁺ (X=Cl, Br, I) and imaging plates / K. Takahashi // *J. Lumin.* – 2002. – Vol. 100. – № 1–4. – P. 307–315.
202. Abramoff M.D. Image Processing with ImageJ / M.D. Abramoff, P.J. Magalhães, S.J. Ram // *Optical Imaging Techniques in Cell Biology.* CRC Press. – 2006. – Vol. 11. – № 7. – P. 249–258.
203. Van Der Walt S. Scikit-image: Image processing in python / S. Van Der Walt et al. // *PeerJ.* – 2014. – Vol. 2014. – № 1. – P. 1–18.

204. Varoquaux G. Scikit-learn / G. Varoquaux et al. // *GetMobile Mob. Comput. Commun.* – 2015. Vol. 19. – № 1. – P. 29–33.
205. Pizer S.M. Adaptive histogram equalization and its variations S.M. Pizer et al. // *Comput. Vision, Graph. Image Process.* – 1987. – Vol. 39. № 3. – P. 355–368.
206. Tremeau A. Regions adjacency graph applied to color image segmentation / A Tremeau, P. Colantoni // *IEEE Trans. Image Process.* 2000. – Vol. 9. – № 4. – P. 735–744.
207. Lloyd S. Least squares quantization in PCM / S. Lloyd // *IEEE Trans. Inf. Theory.* – 1982. – Vol. 28. – № 2. – P. 129–137.
208. Zeissler C.J. Radioactive particle analysis by digital autoradiography / C.J. Zeissler, R.M. Lindstrom, J.P. Mckinley // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2001. – Vol. 248. – № 2. – P. 407–412.
209. Cornell R.M. Adsorption of cesium on minerals: A review / R.M. Cornell // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* – 1993. – Vol. 171. – № 2. – P. 483–500.
210. Elzinga E.J. Spectroscopic investigation of U(VI) sorption at the calcite-water interface / E.J. Elzinga et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2004. – Vol. 68. – № 11. – P. 2437–2448.
211. Kelly S.D. Uranyl incorporation in natural calcite / S.D. Kelly et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. – Vol. 37. – № 7. – P. 1284–1287.
212. Baek W. Cation exchange of cesium and cation selectivity of natural zeolites: Chabazite, stilbite, and heulandite / W. Baek et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2018. – Vol. 264. – P. 159–166.
213. Дробышевский Н.И. Трёхмерное численное моделирование теплового состояния пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве горных пород / Н.И. Дробышевский и др. // *Радиоактивные отходы.* – 2017. – №. 1. – С. 64–73.
214. Karasyova O.N. et al. Strontium sorption on hematite at elevated temperatures // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. Vol. 220, № 2. P. 419–428.
215. Zhou D. Effect of Temperature on Sorption Behavior of Am(III) on Granite Under Low-Level-Oxygen-Atmosphere / D. Zhou et al. // *J. Nucl. Radiochem.* – 2014. – Vol. 36. – № 4. – P. 216–221.

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 Неволлина (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.