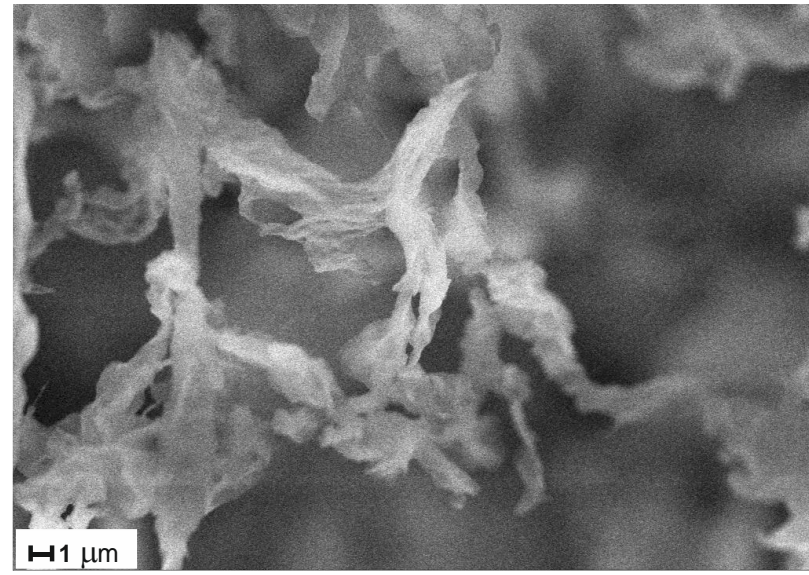
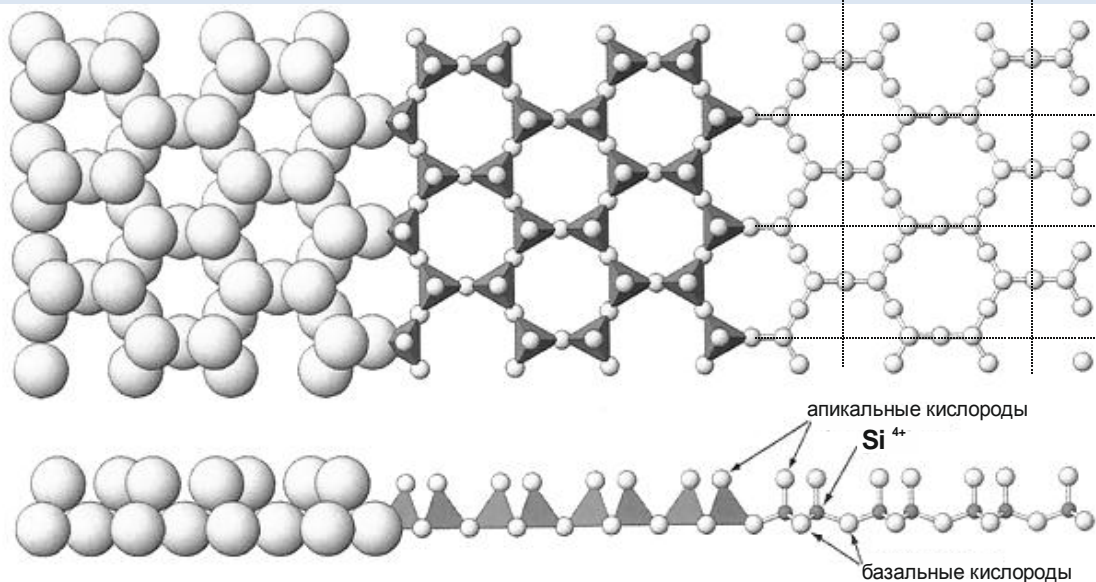


Виктория В. Крупская (ИГЕМ РАН, ИБРАЭ РАН)

**Применение глин и глинистых материалов
для обеспечения безопасности пунктов
захоронений радиоактивных отходов**

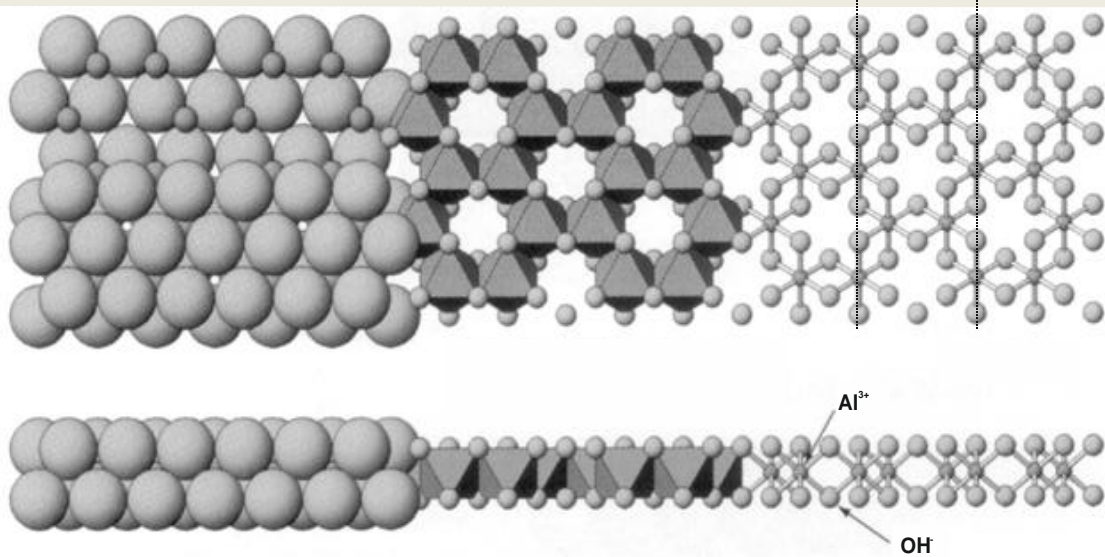
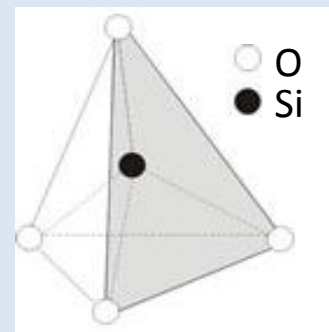


Кристаллохимическое строение глинистых минералов



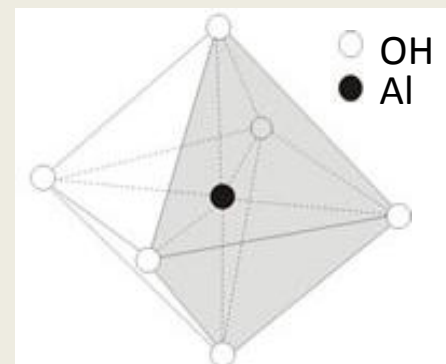
← Тетраэдрическая сетка

Тетраэдр



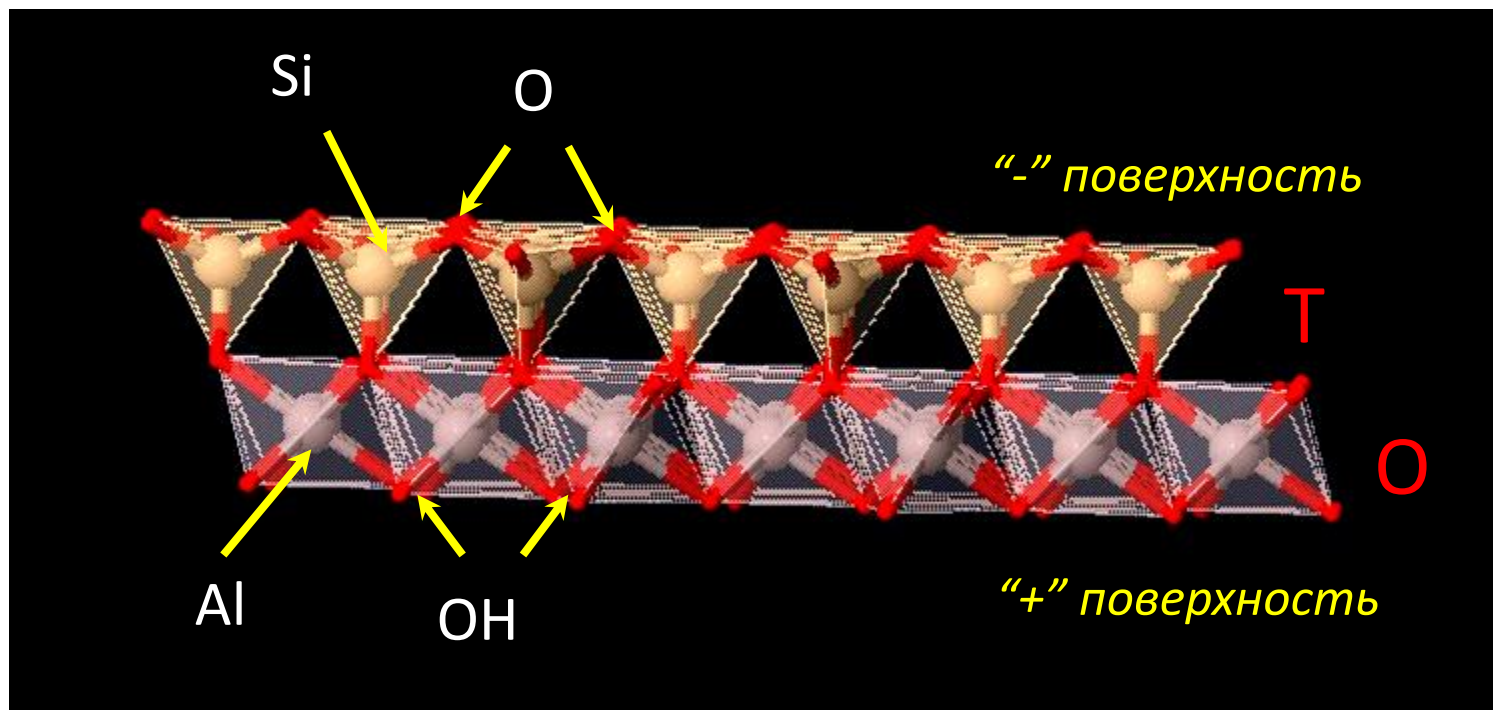
← Октаэдрическая сетка

Октаэдр



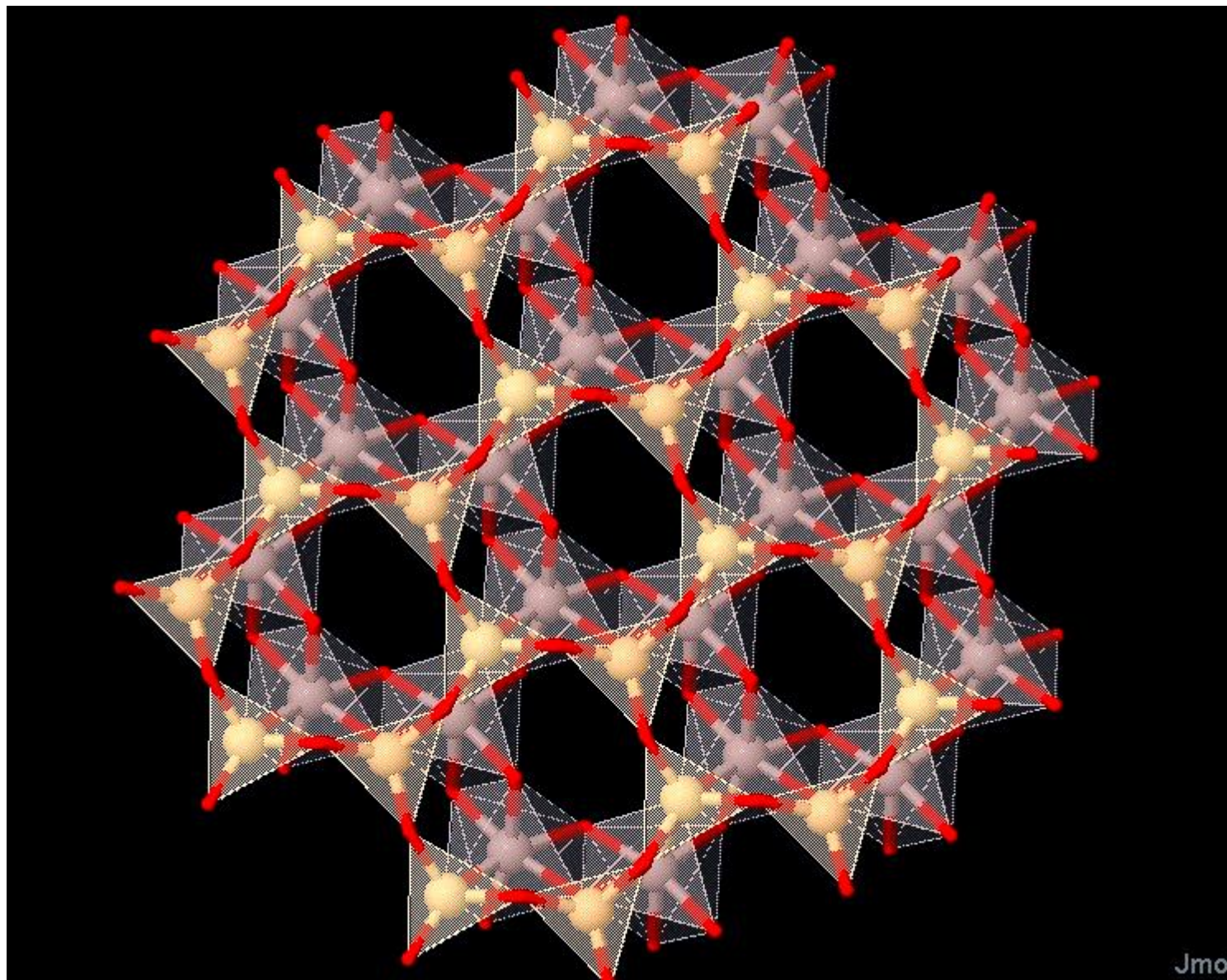
(по Schulze 2012, Wilson 2013)

Кристаллохимическое строение каолинита



<http://virtual-museum.soils.wisc.edu/kaolinite/index.html>

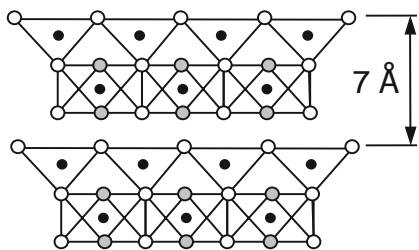
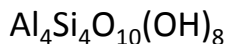
Кристаллохимическое строение каолинита



Кристаллохимическое строение глинистых минералов

КАОЛИНИТ

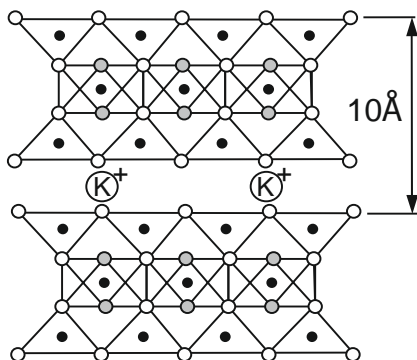
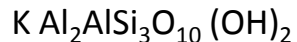
Каолинит



ЕКО = 3-15 мг*экв/100г

СЛЮДА

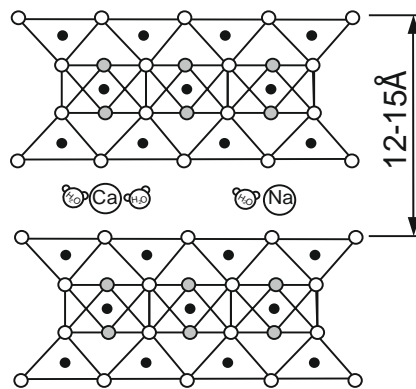
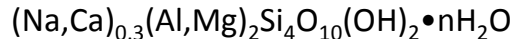
Мусковит



ЕКО = 10-40 мг*экв/100г

СМЕКТИТ

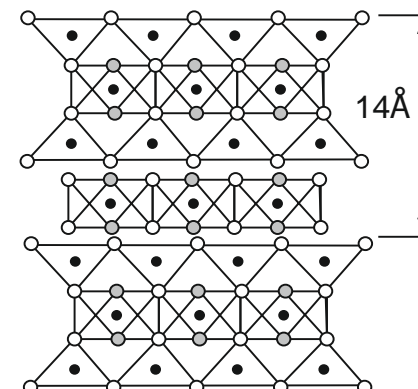
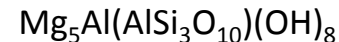
Монтмориллонит



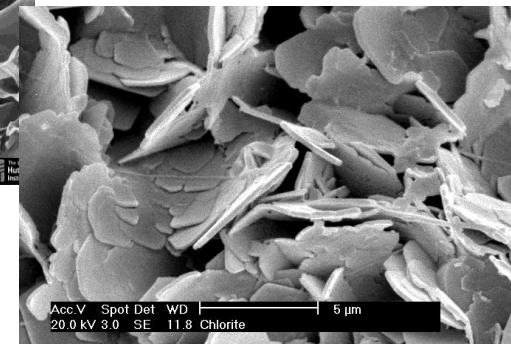
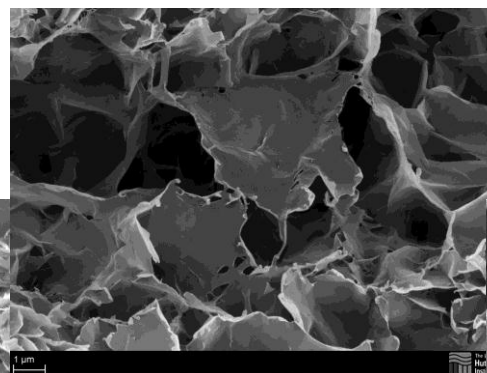
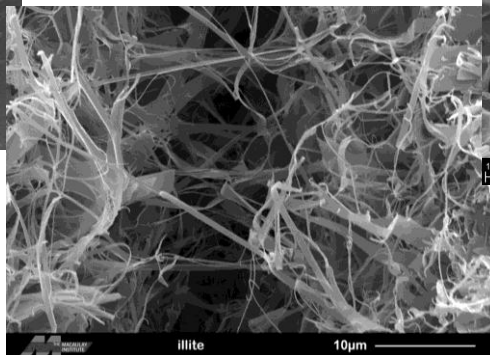
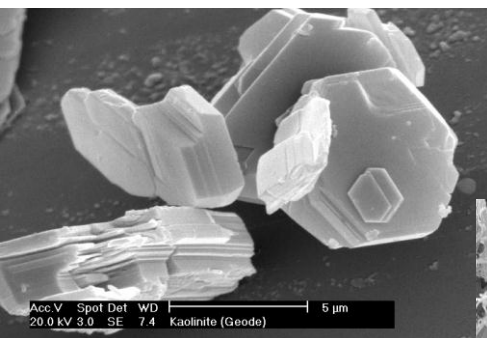
ЕКО = 80-150 мг*экв/100г

ХЛОРИТ

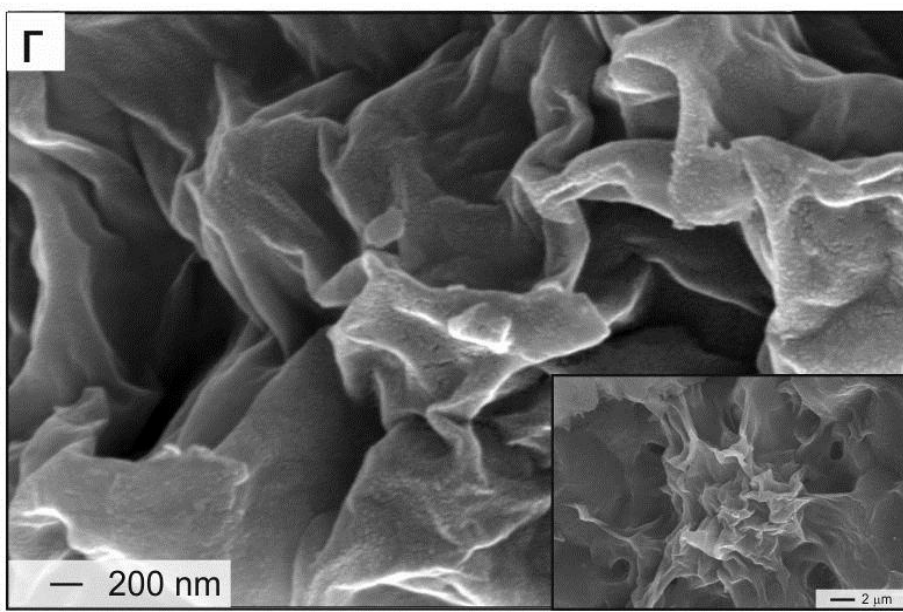
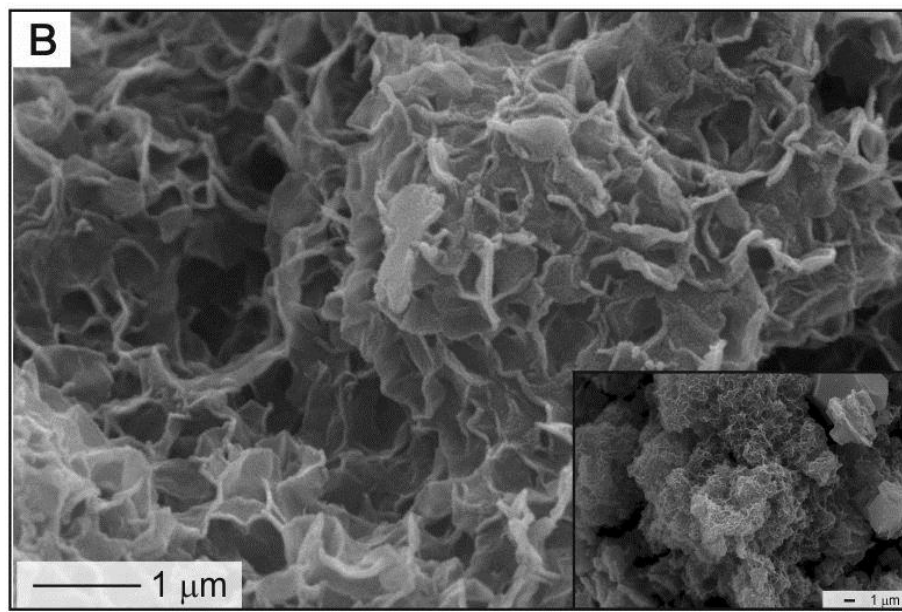
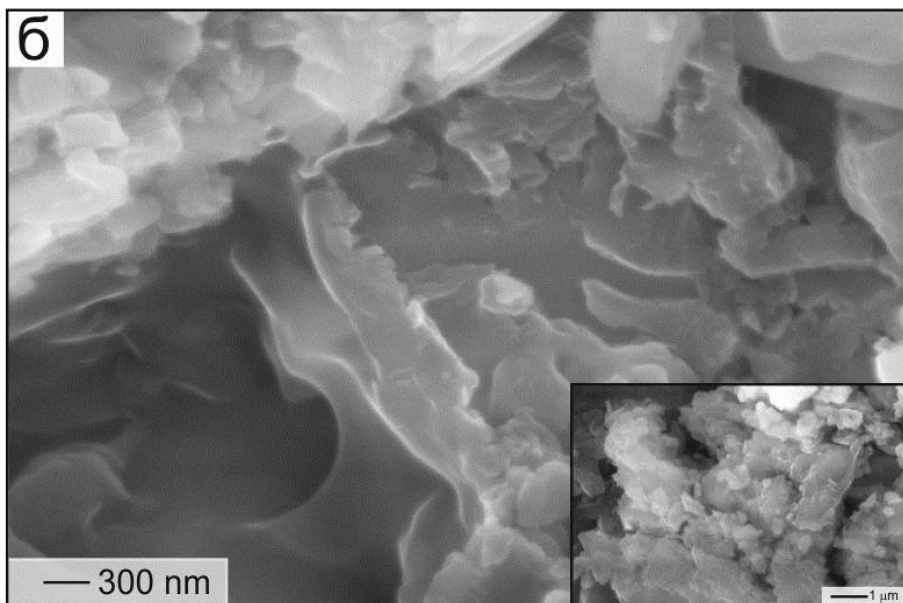
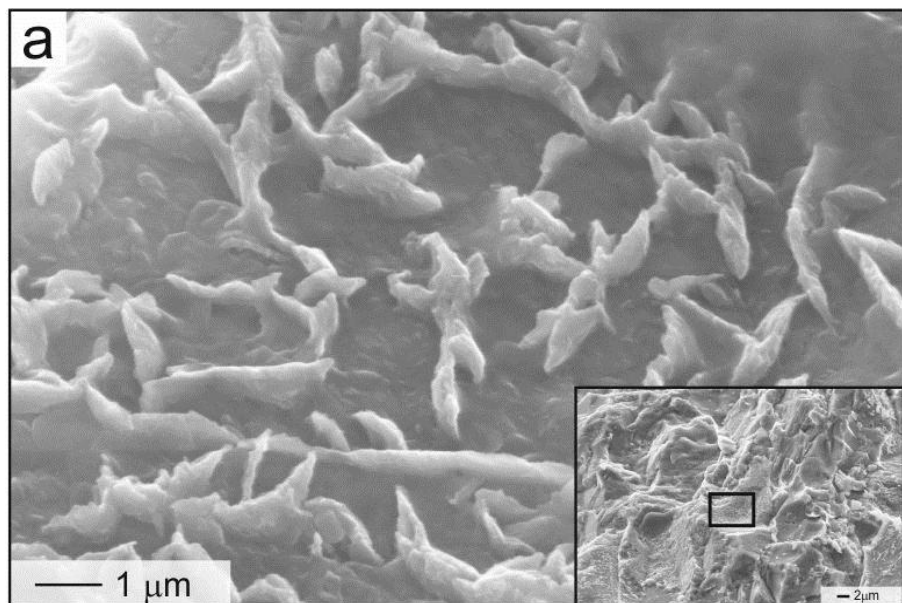
Клинохлор



ЕКО = 10-40 мг*экв/100г

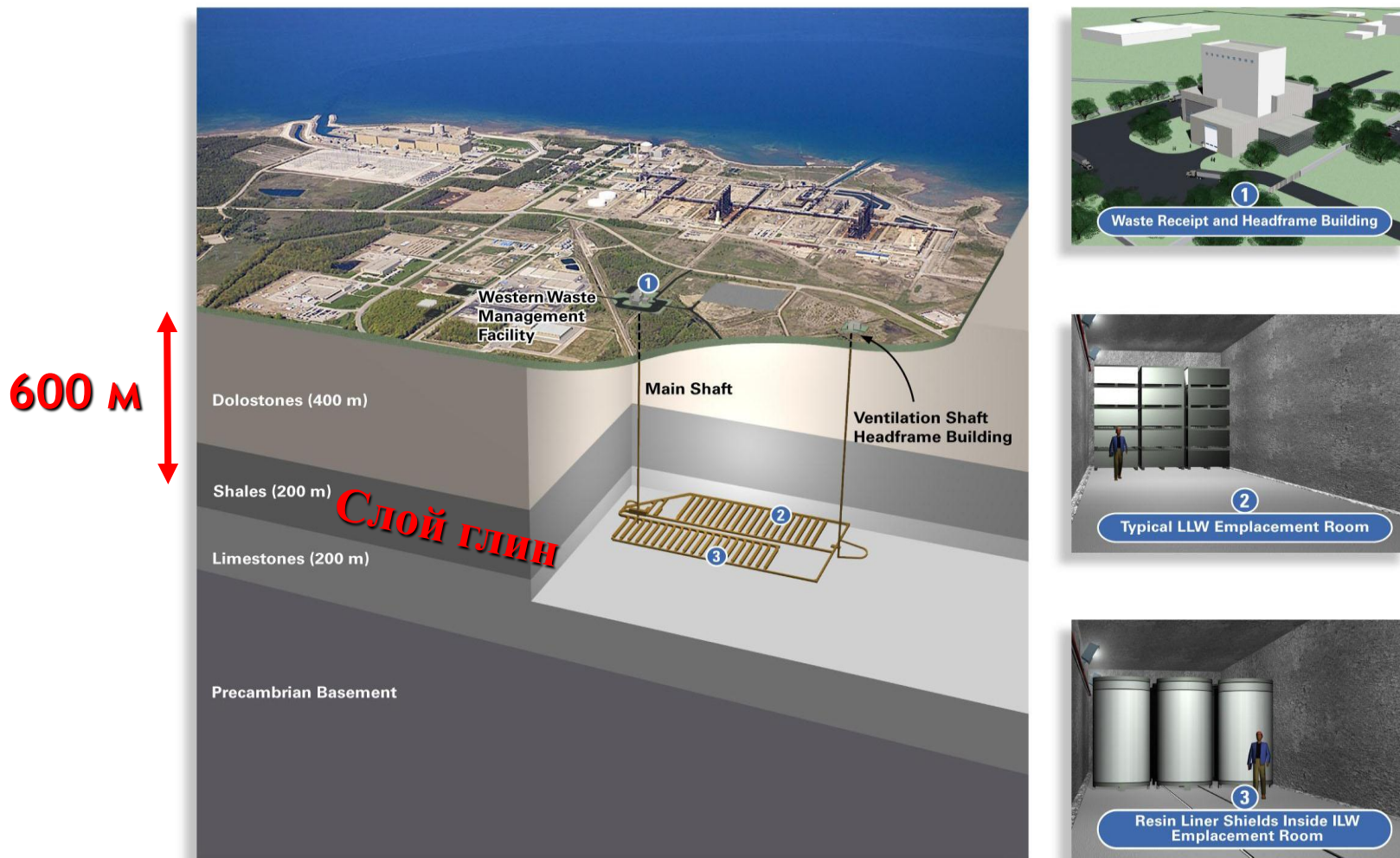


Формирование глинистых минералов в геологических и техногенных процессах



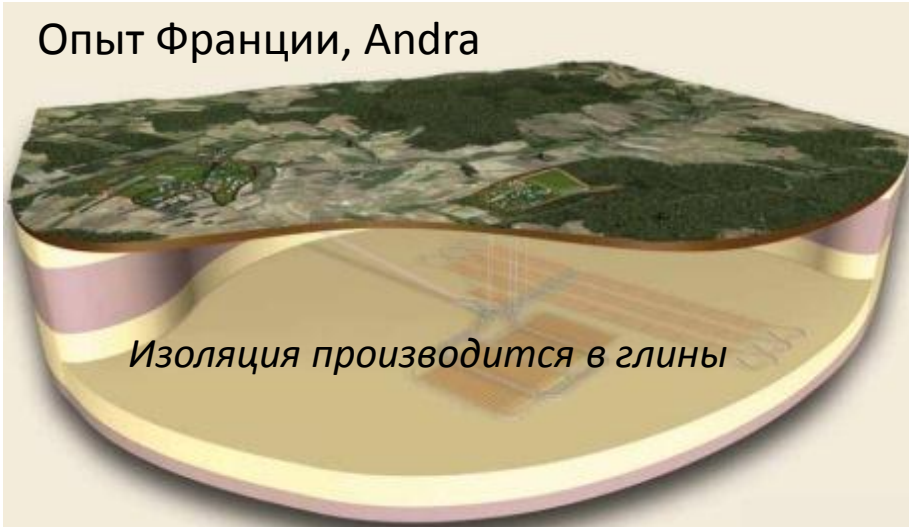
Промышленное использование бентонитовых глин в охране окружающей среды

Глубинные хранилища радиоактивных отходов (РАО)



Глубинные хранилища радиоактивных отходов (РАО)

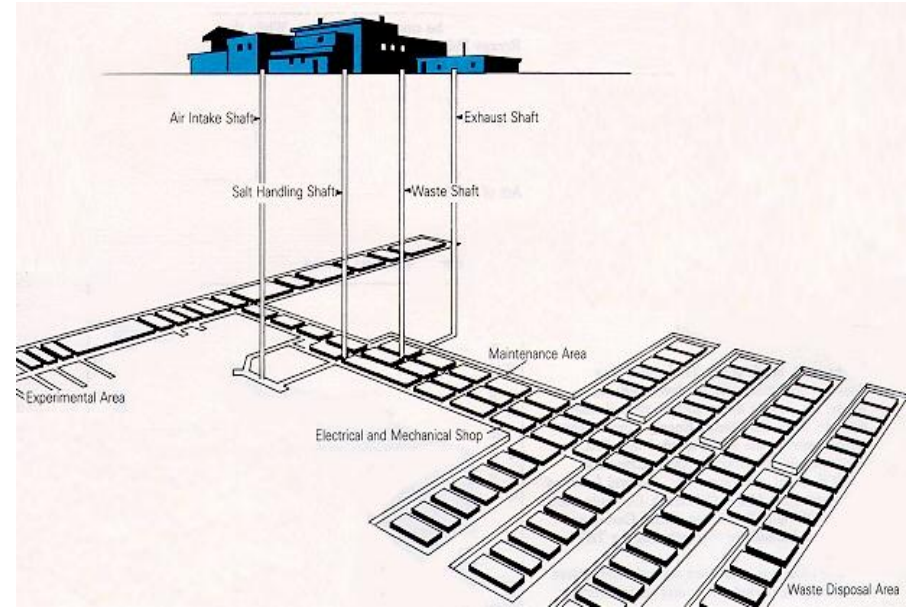
Опыт Франции, Andra



Изоляция производится в глины

по материалам сайта:

<http://imgbuddy.com/nuclear-waste-disposal-underground.asp>

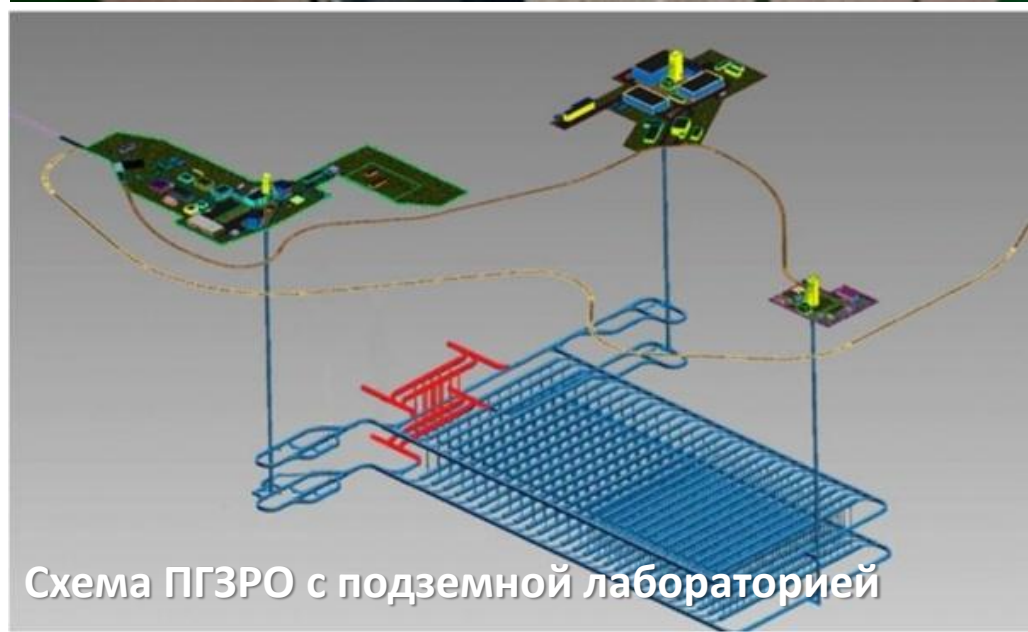
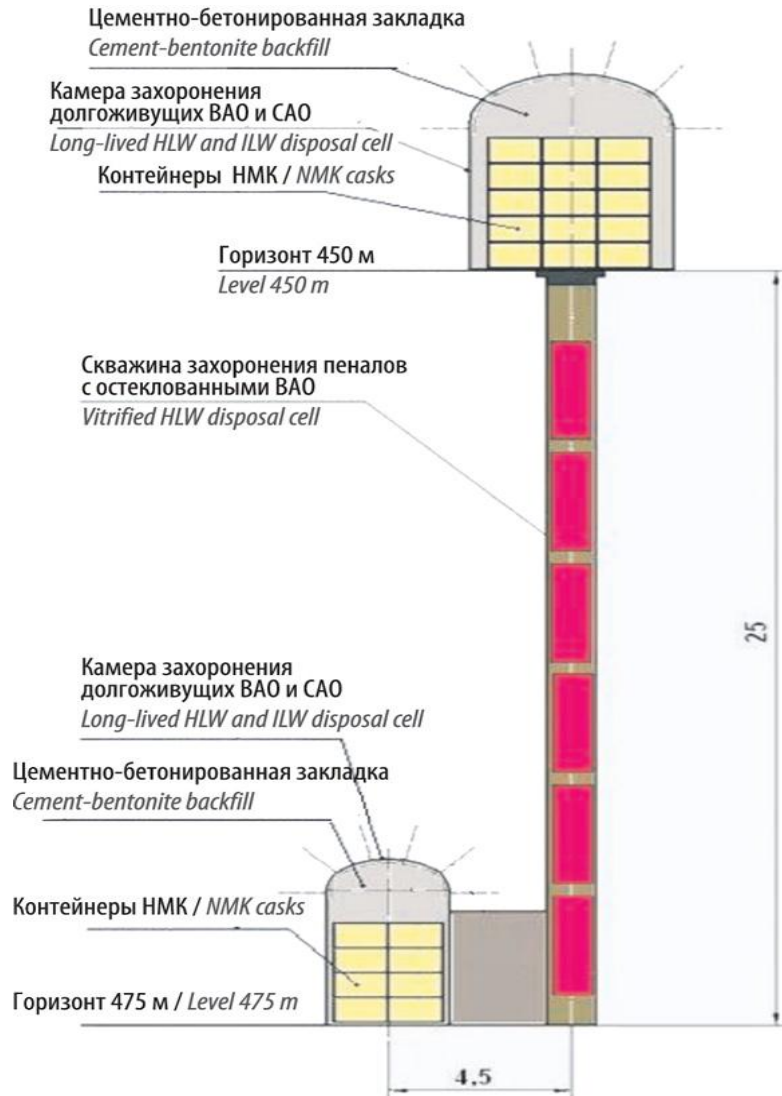


Глубинные хранилища радиоактивных отходов (РАО)



Схематическое строение хранилища РАО и его расширение на АЭС «Ловиза»

Схема изоляции радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве (по <http://www.atomic-energy.ru>)



Инженерные бентонитовые барьеры для изоляции РАО

Размещение бентонита в пространстве между контейнерами с отходами и горной породой туннелей позволяет достичь следующего:

- ограничить доступ подземных вод к РАО,
- создать условия, при которых массообмен между РАО и подземными водами возможен лишь посредством диффузии,
- предотвратить поступление радионуклидов в коллоидной форме в подземные воды,
- обеспечить эффективную сорбцию радионуклидов после вероятной разгерметизации контейнера с РАО,
- запечатать открытые трещины и крупные поры в горных породах за счет высокой набухаемости,
- отвести тепло от ВАО в окружающую геологическую среду.

Инженерные бентонитовые барьеры для изоляции РАО

Основными задачами исследований бентонитов для задач сохранения стабильности захоронений РАО является следующее:

- влияние бентонитового буфера на коррозионную устойчивость металлических канистр и РАО;
- зависимость водопроницаемости от плотности бентонита;
- сорбционные свойства бентонитов в отношении радионуклидов;
- изучение диффузии различных радиоизотопов через водонасыщенный бентонит;
- теплопроводность бентонита и способ ее увеличения;
- влияние радиации, повышенной температуры и состава водных растворов на изоляционные свойства бентонита.

Цели и задачи:

-В настоящий момент, все современные проекты по изоляции радиоактивных отходов в горных выработках включают инженерные барьерные системы на основе природных бентонитовых глин (*Brookins, 1984; Chapman, McKinley, 1988; Лаверов и др., 2004; Sellin and Leopin, 2013 и др.)*

-Высокие изоляционные свойства бентонитовых (монтмориллонитовых) буферных барьеров: низкая водопроницаемость, высокая сорбционная способность, высокая набухаемость, относительно высокая термическая устойчивость и др.

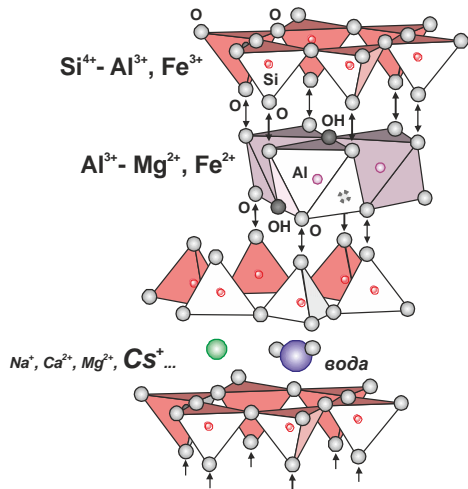
-Бентониты размещают в пространстве между РАО и стенками горной выработки для предотвращения миграции радионуклидов во внешнюю среду.

-Одна из проблем: сохранении стабильности свойств бентонитовых барьеров в случае термохимического воздействия.

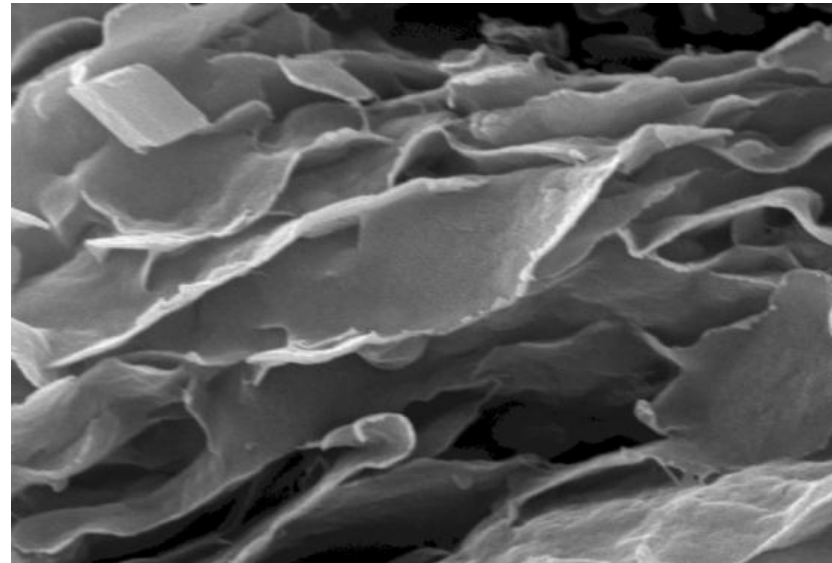
-Основная цель работ: исследование преобразования структуры и адсорбционных свойств монтмориллонита при термохимическом краткосрочном воздействии.

Состав, строение и свойства монтмориллонита

Схематическое изображение строения монтмориллонита (по Moore and Reynolds, 1997)



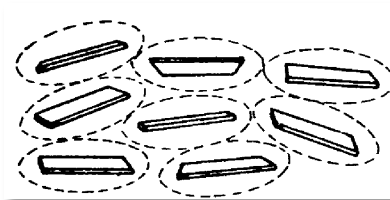
Микростроение бентонитовых глин (Дашковское месторождение)



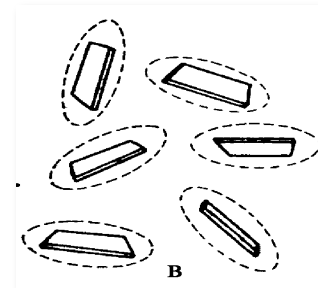
Изменения при набухании и диспергировании частиц ММ в воде (по Овчаренко, 1961)



ориентированные частицы



частично ориентированные взаимодействующие частицы (вязко-эластический гель)

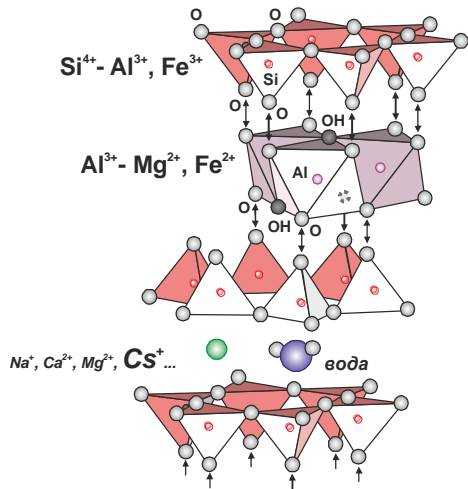


произвольно ориентированные взаимодействующие частицы (водная дисперсия)

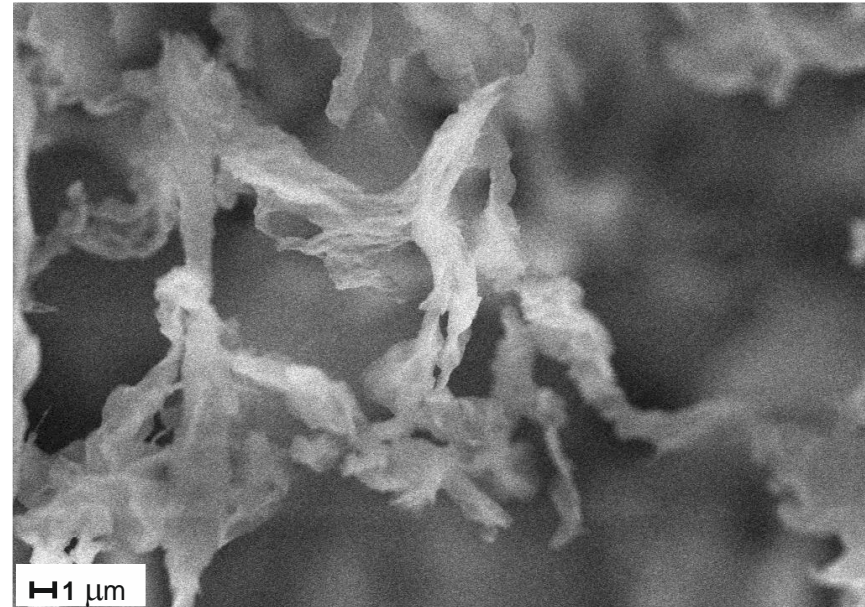
НАБУХАНИЕ

Состав, строение и свойства монтмориллонита

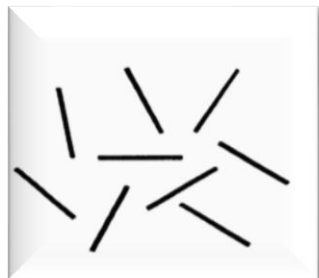
Схематическое изображение строения монтмориллонита (по Moore and Reynolds, 1997)



Взаимодействие частиц в суспензии



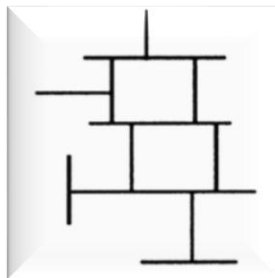
Модели взаимодействия частиц монтмориллонита (по Olphen Van, 1977)



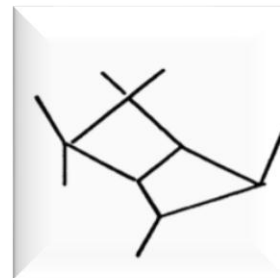
НЕТ



БАЗИС – БАЗИС



БАЗИС – СКОЛ

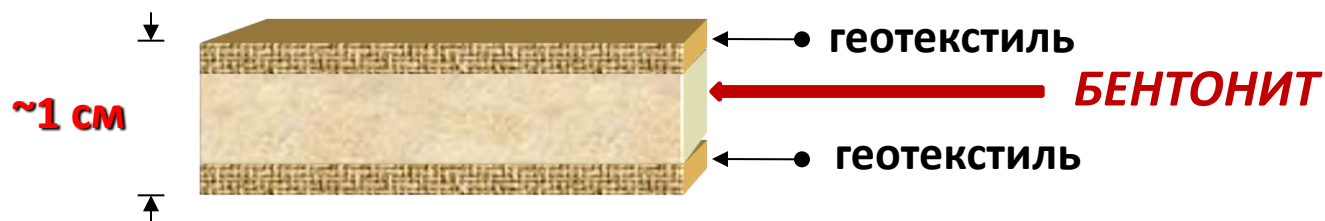


СКОЛ - СКОЛ

ВОДOPPОНИЦАЕМОСТЬ

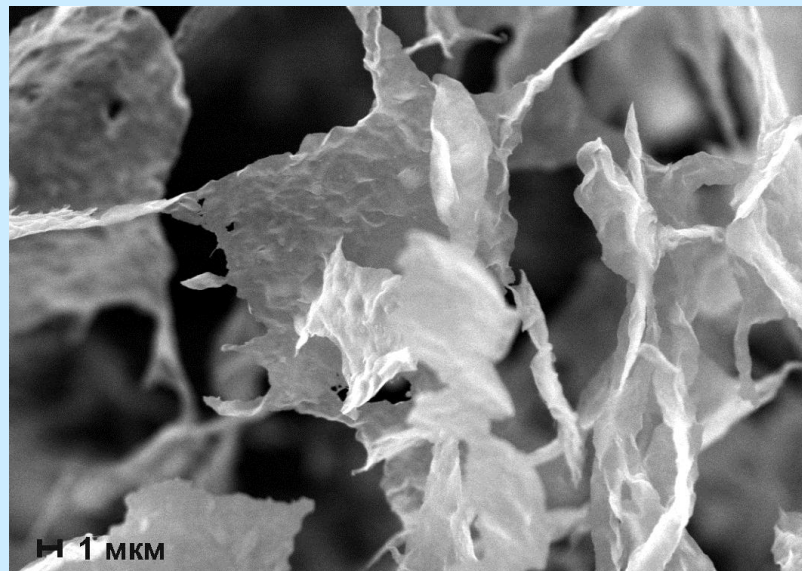
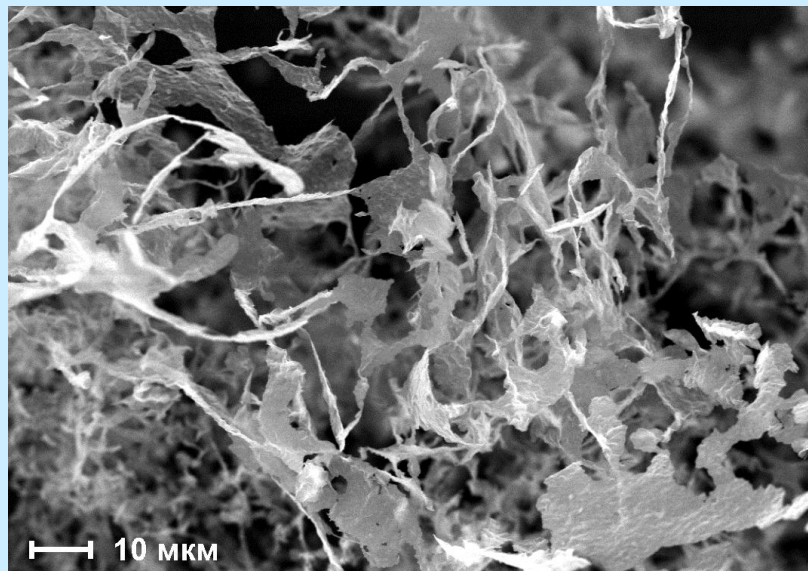
Промышленное использование бентонитовых глин в охране окружающей среды

Геосинтетические глинистые материалы (ГСГМ)



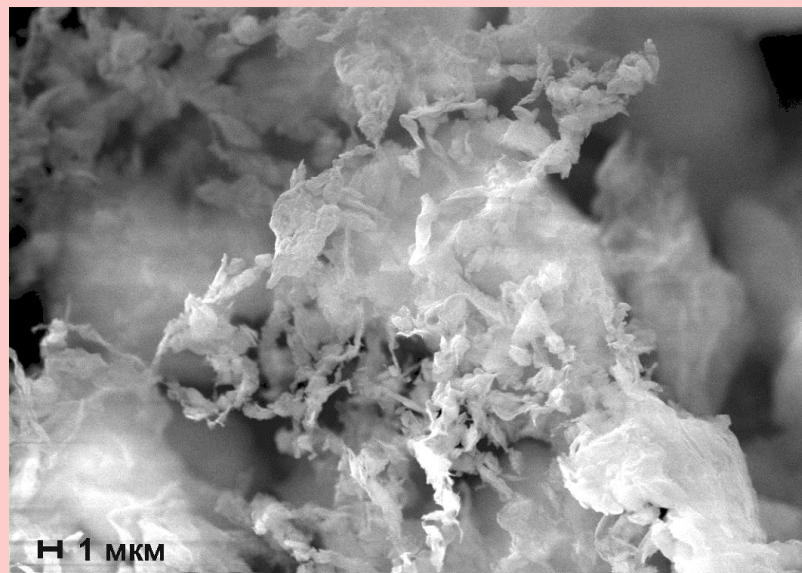
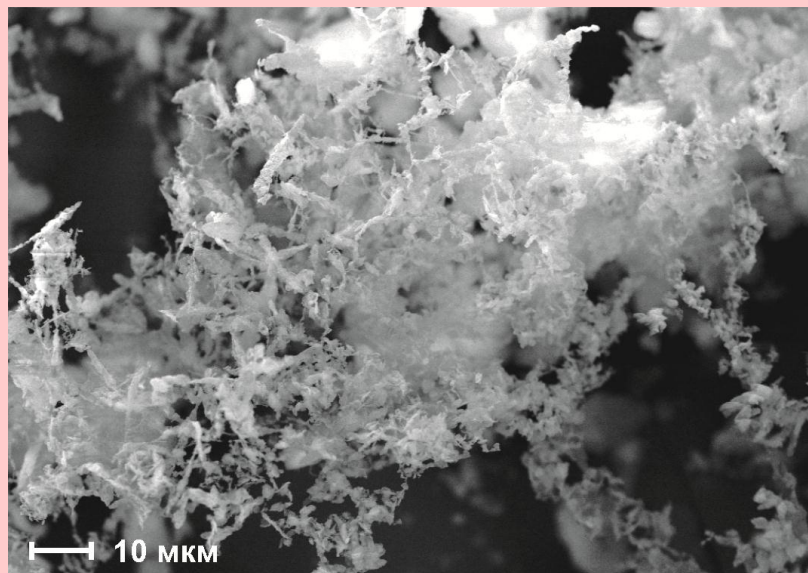
Взаимодействие частиц при термохимическом воздействии

Природный (Таганский)



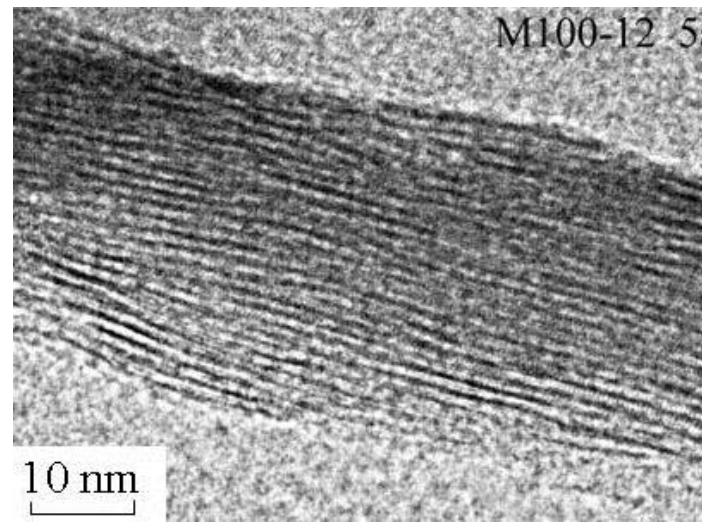
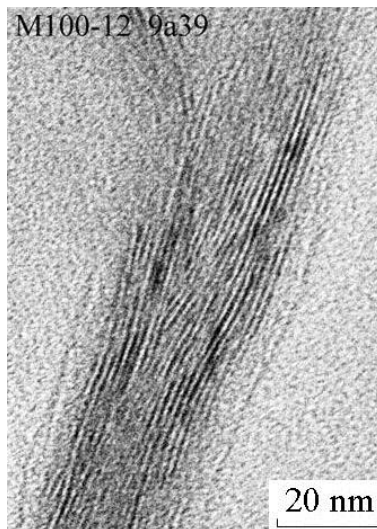
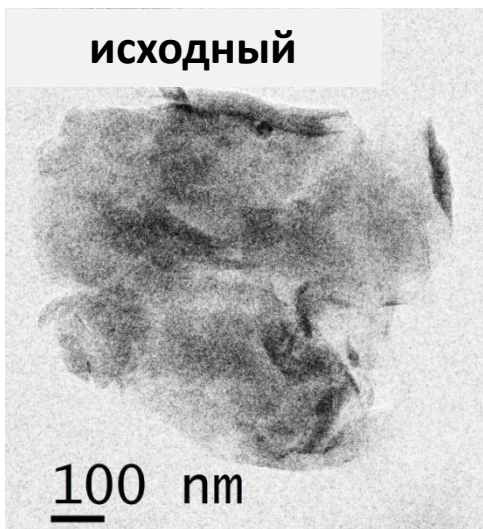
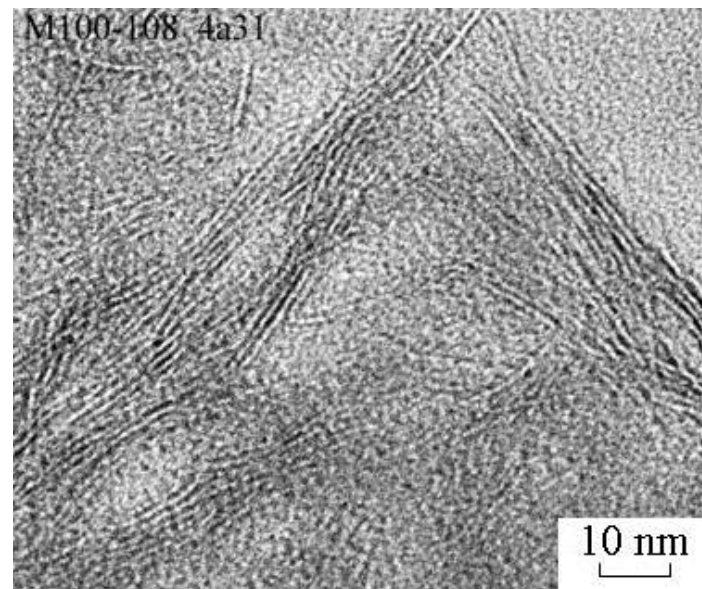
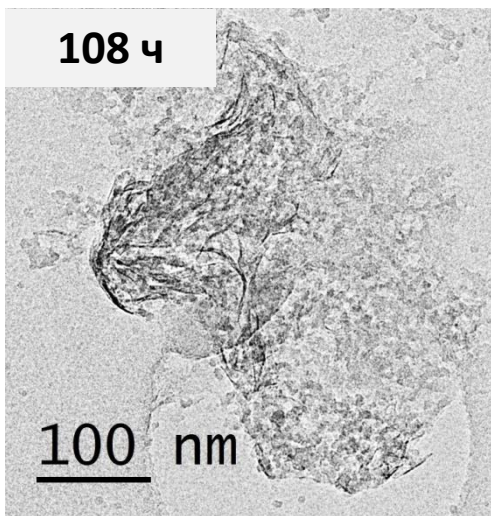
Множество контактов
разного типа

10M HNO₃, 5 час. (ММ-Т)



~Отсутствие контактов

Преобразование структуры при термохимическом воздействии



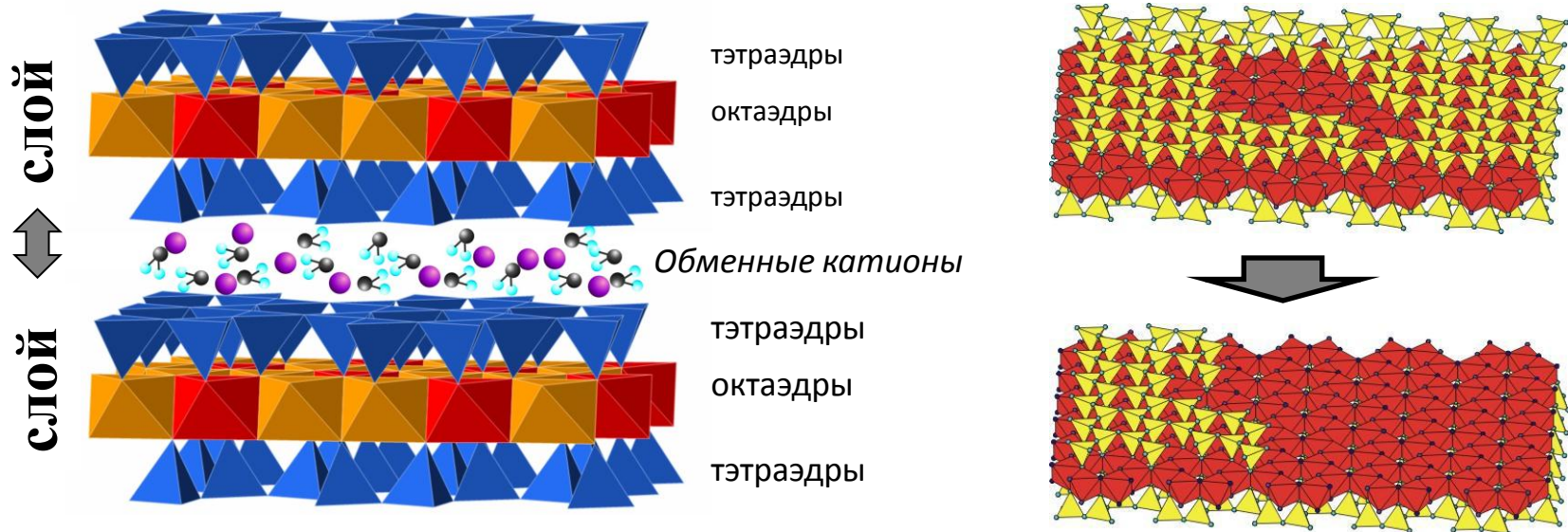
Преобразование структуры при термохимическом воздействии

		ТАГАНСКИЙ БЕНТОНИТ			ДАШКОВСКИЙ БЕНТОНИТ		
		Природ	10М HNO ₃		Природ	10М HNO ₃	
			1 час	5 часов		1 час	5 часов
Гигроскопическая влажность, Wg, %		11.2	22.4	24.9	8.5	7.3	7.3
Емкость катионного обмена	ЕКО, мг*эquiv/100г	85	26	19	44	34	31
	ЕКО, % <i>от природного</i>		31%	22%		79%	71%
	Потери ЕКО, % <i>от природного</i>		-69%	-78%		-21%	-29%
Площадь удельной поверхности	S_{ВЕТ}, м²/г	110.2	125.3	177.7	63.91	80.1	135.44
	S _{ВЕТ} , % <i>от природного</i>		114%	161%		125%	212%
	Прирост S _{ВЕТ} , % <i>от природного</i>		+14%	+61%		+25%	+112%
Коэффициент очистки (K _{оч}), ¹³⁷ Cs		36	117	164	194.9	203	287

Коэффициент очистки:
$$K_{оч} = \frac{A_{уд.нач}}{A_{уд.равн}}$$

A_{уд.нач} - начальная удельная активность ¹³⁷Cs
A_{уд.равн.} - равновесная удельная активность ¹³⁷Cs

Преобразование глинистых минералов под воздействием растворов кислот

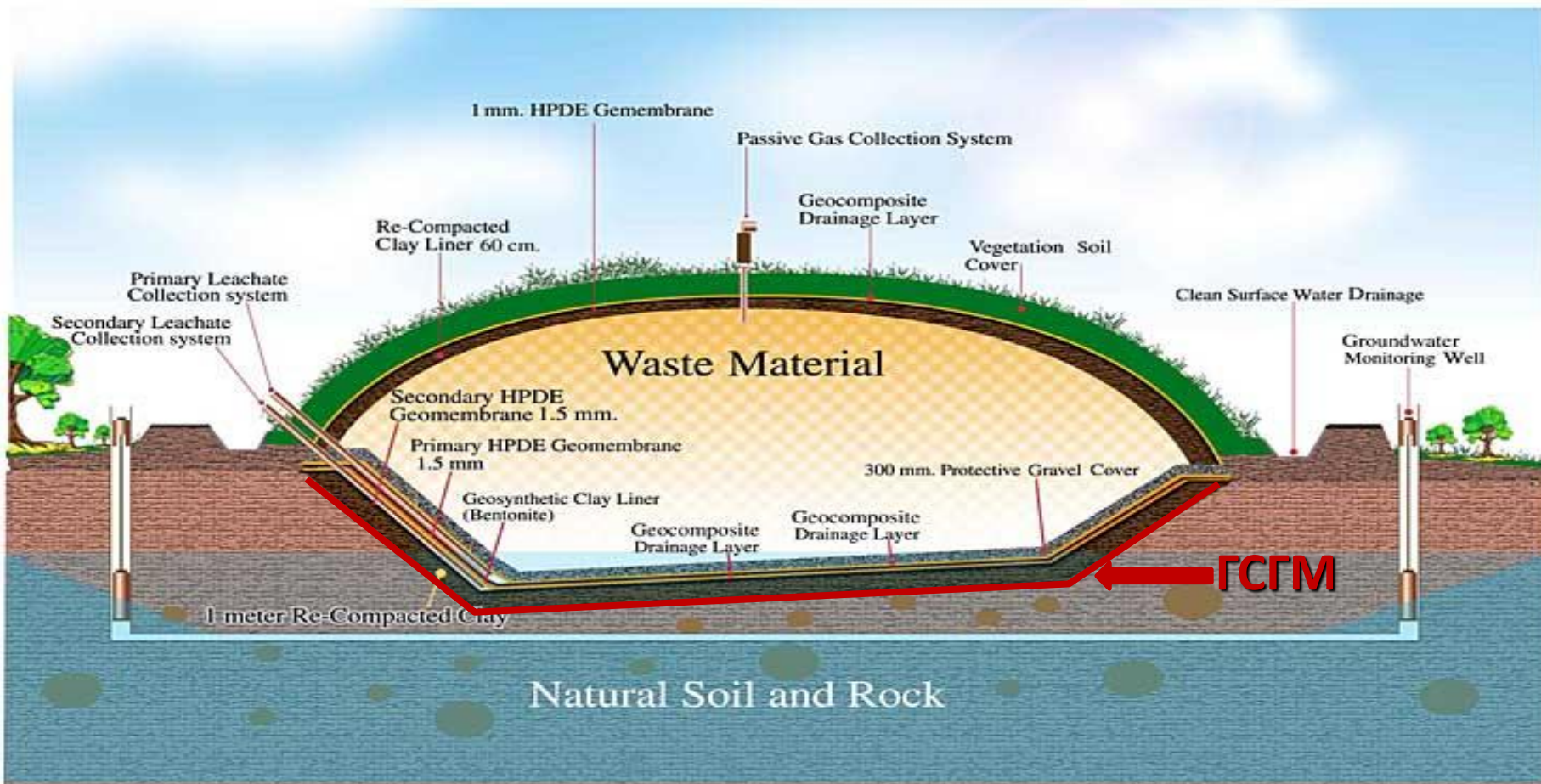


1. Вымывание катионов из межслоевых промежутков (в первую очередь - Ca, Mg).
2. Частичное протонирование межслоевых промежутков.
3. Уменьшение размеров частиц и увеличение пористости.
4. Модифицирование внешней поверхности и увеличение площади удельной поверхности.
5. Вымывание катионов из октаэдрических позиций.
6. Разрушение октаэдрической сетки и модификация тетраэдрической сетки
7. Разрушение слоя с частичным растворением структуры смектитов

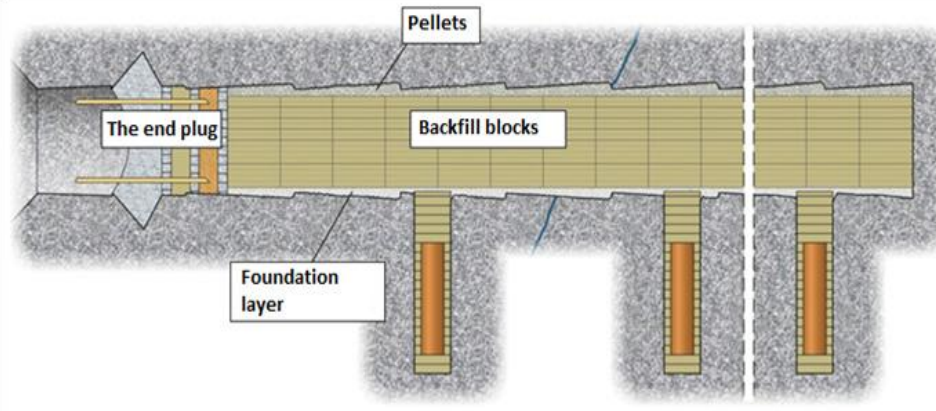
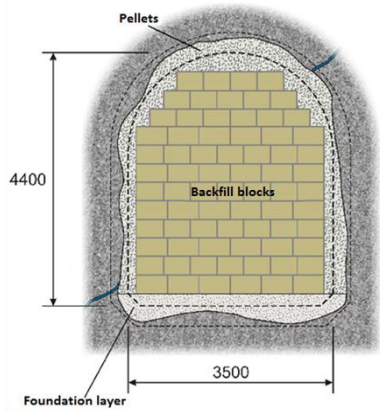
Промышленное использование бентонитовых глин в охране окружающей среды



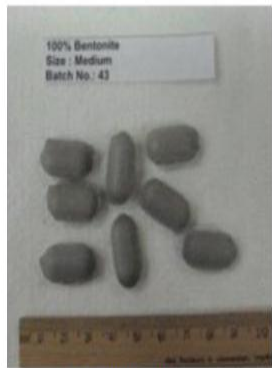
Environmental Protection System



Инженерные бентонитовые барьеры для изоляции РАО



Положение различных буферов в системе захоронения
(по *Nuclear Waste Management...*, 2013)



(a) 100% Wyoming



(b) 90% Wyoming:10% Sand



(c) 75% Wyoming : 25% Sand

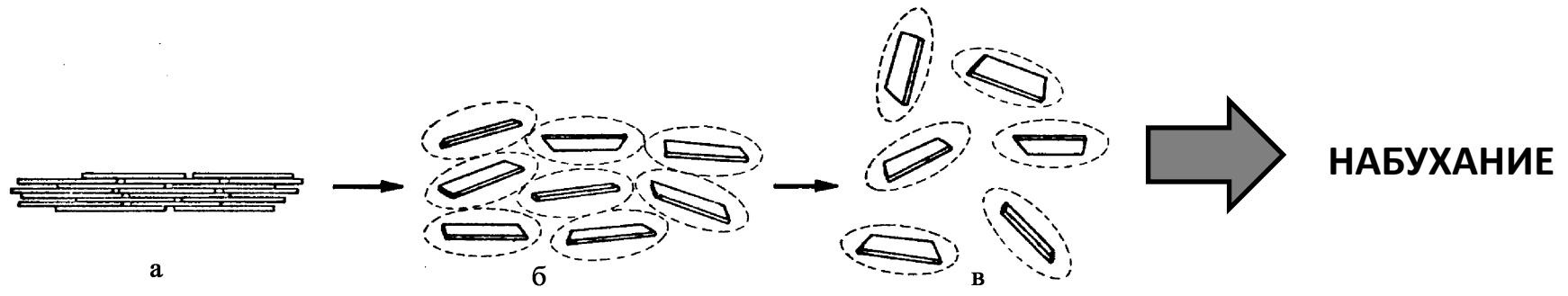


(d) 50% Wyoming : 50% Sand

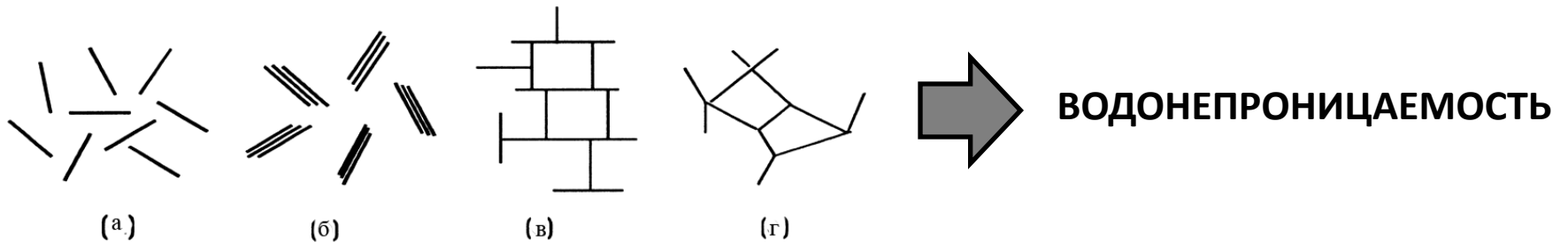
Примеры гранул бентонита с разным компонентным составом
(по *Kim et al.*, 2012)



Физико-химические свойства бентовых глин

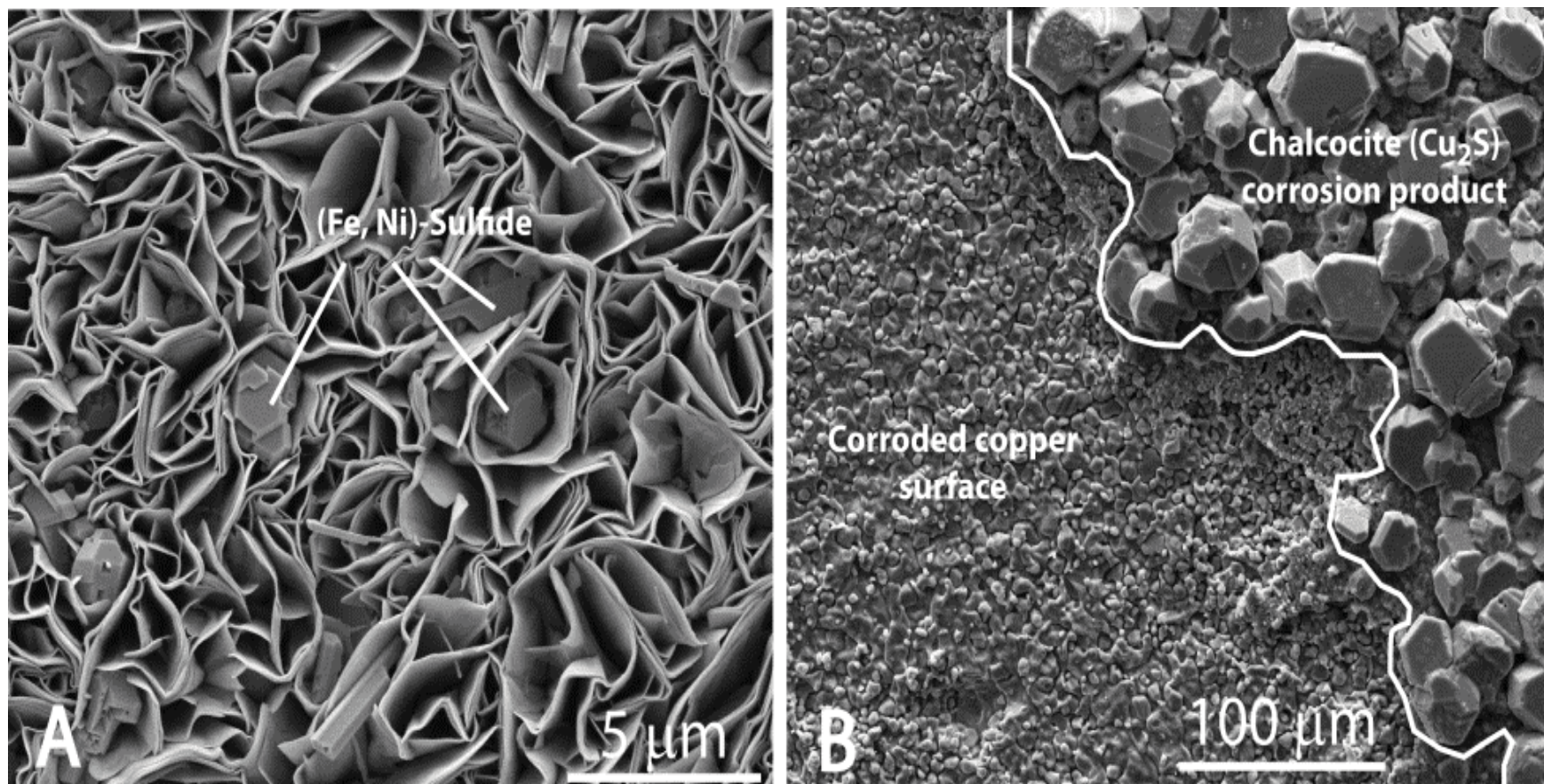


Схематическое изображение структурных изменений при набухании и диспергировании частиц глинистого минерала группы смектитов в воде: а – сильно ориентированные упакованные слои, б - вязко-эластический гель, содержащий сильно взаимодействующие между собой частично ориентированные слои, в – водная дисперсия, содержащая произвольно ориентированные взаимодействующие между собой частицы (по Овчаренко, 1961)



Различные модели ассоциации первичных частиц в глинистых суспензиях: а) беспорядочные диспергированные частицы (при концентрациях ниже 0,5%); б) агрегаты с взаимодействием базальная плоскость – базальная плоскость; в) агрегаты с взаимодействием базальная плоскость – боковая грань; г) агрегаты с взаимодействием боковая грань – боковая грань (по Olphen Van, 1977)

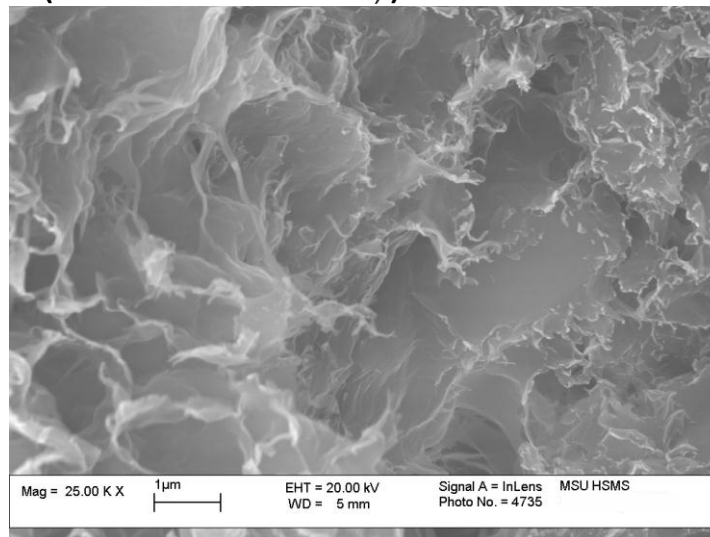
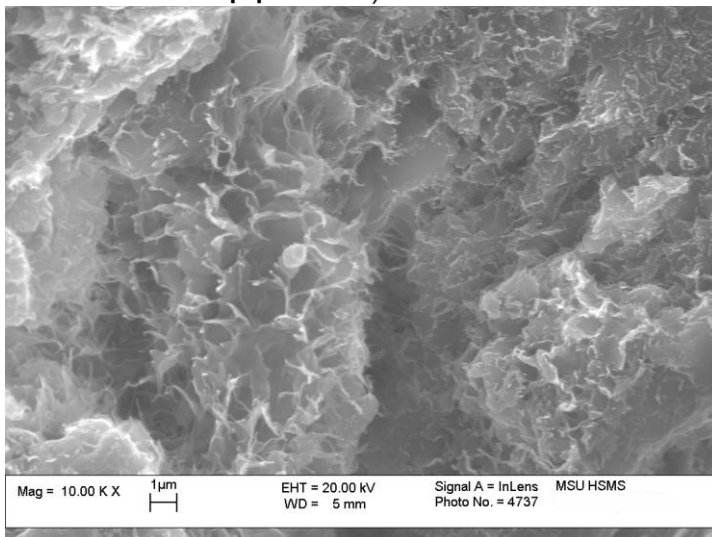
Влияние бентонитового буфера на коррозионную устойчивость металлических канистр и РАО



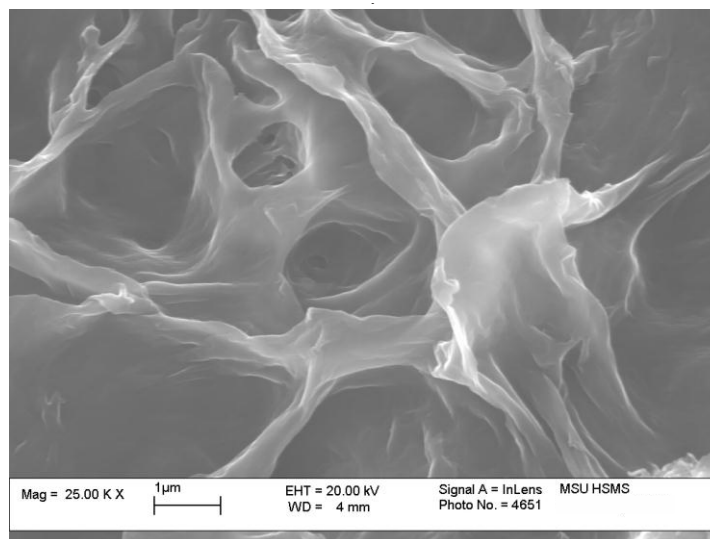
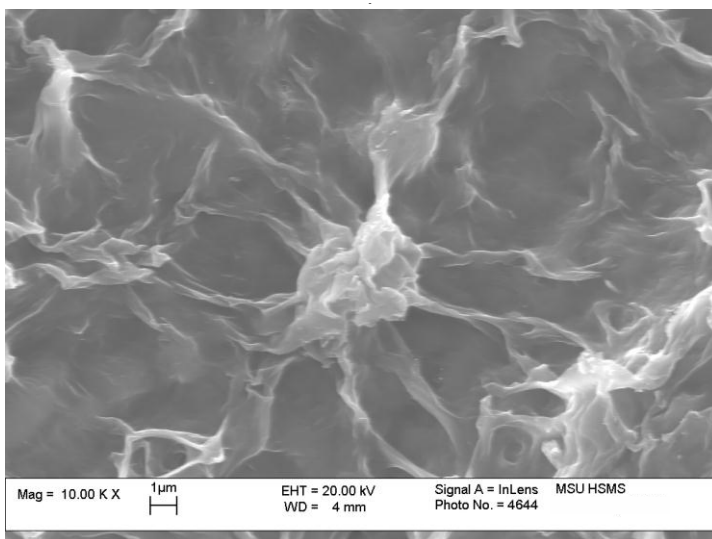
Преобразования на границе канистра-бентонит (по Chechire et al., 2014)

Изучение образования Н-сметитов в местах захоронения радиоактивных отходов

Диagenетический смектит (Томская область)

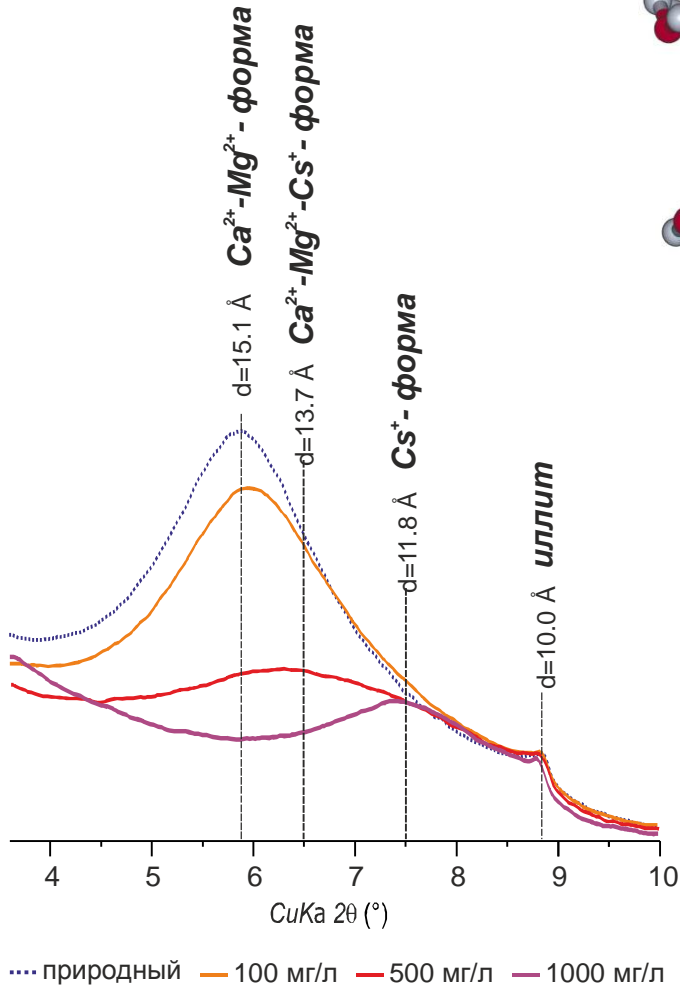


«Техногенный» Н-сметит (Томская область)



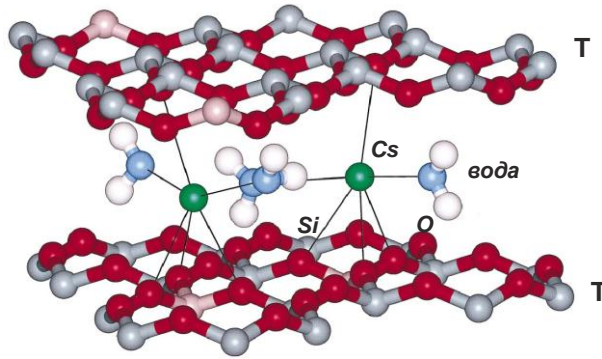
Адсорбция Cs на монтмориллоните

Бентонит Дашковского месторождения

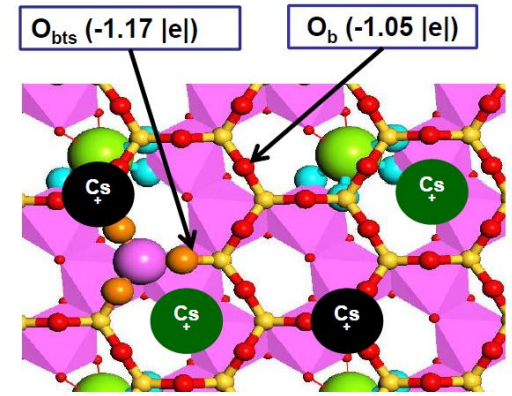


Состав: монтмориллонит – 70%, иллит – 10%, палыгорскит – 5%, кварц – 15%

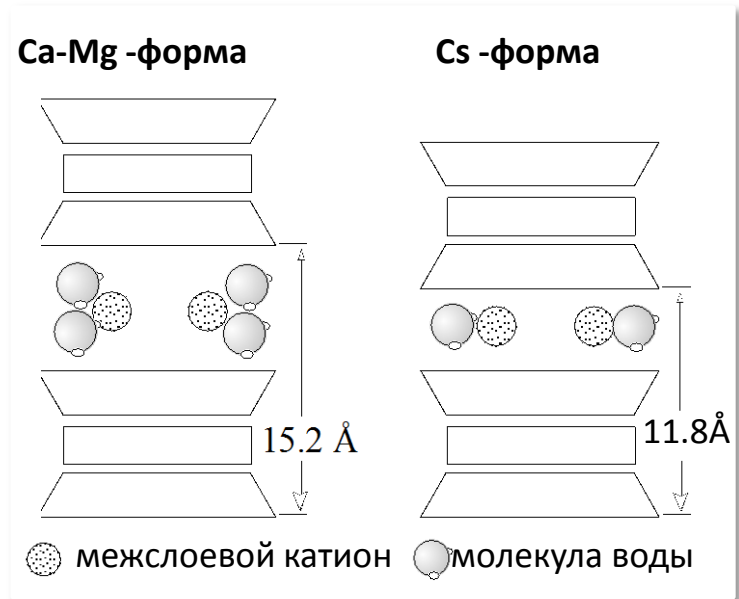
Поведение Cs в межслое монтмориллонитов



Sutton and Sposito, 2001;

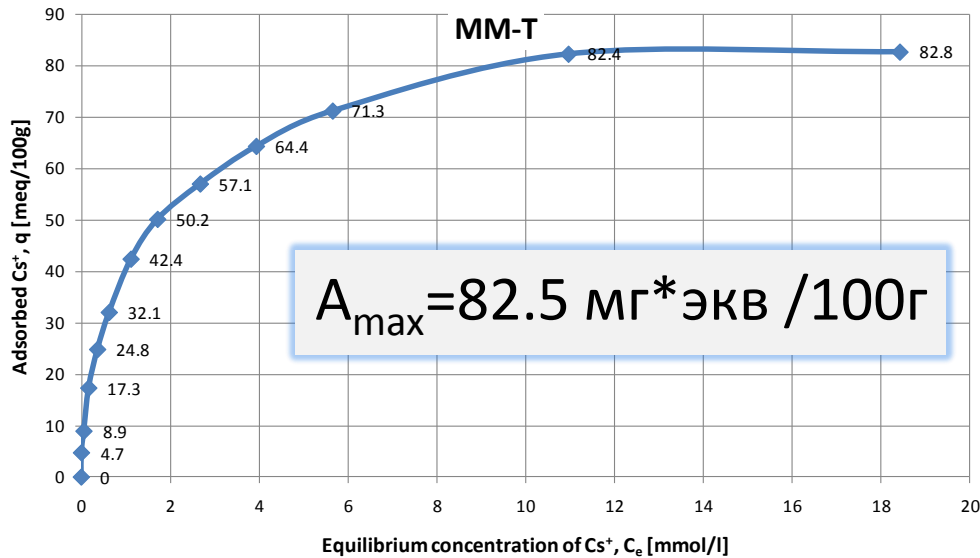


Ngouana and Kalinichev, 2014

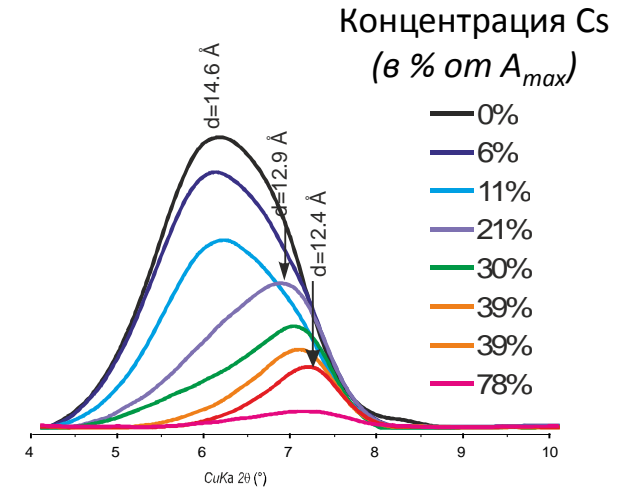


Адсорбция Cs на Таганском монтмориллоните

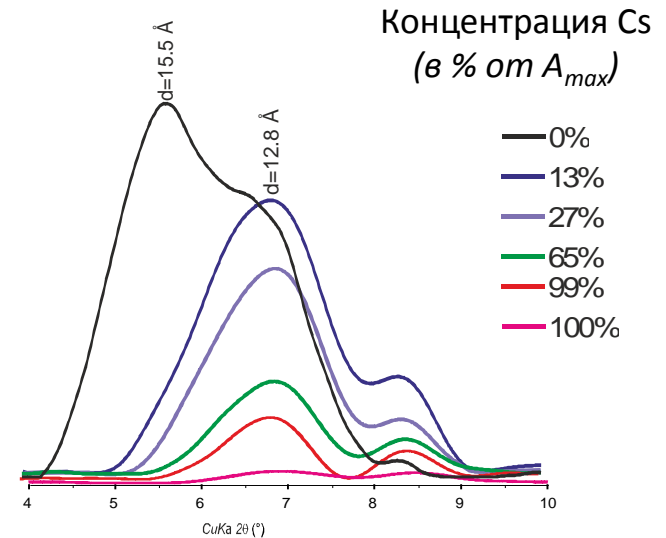
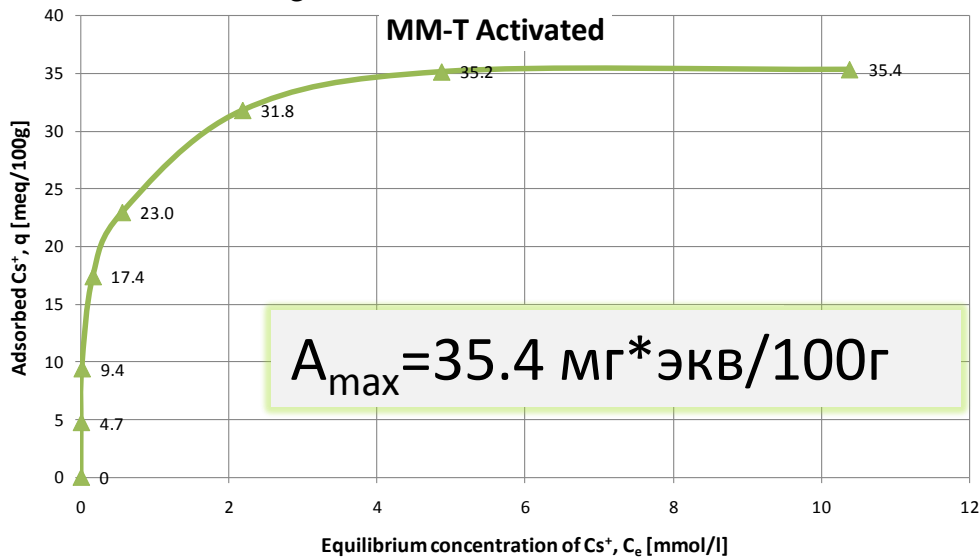
Природный



Рентгенограммы в области (001)

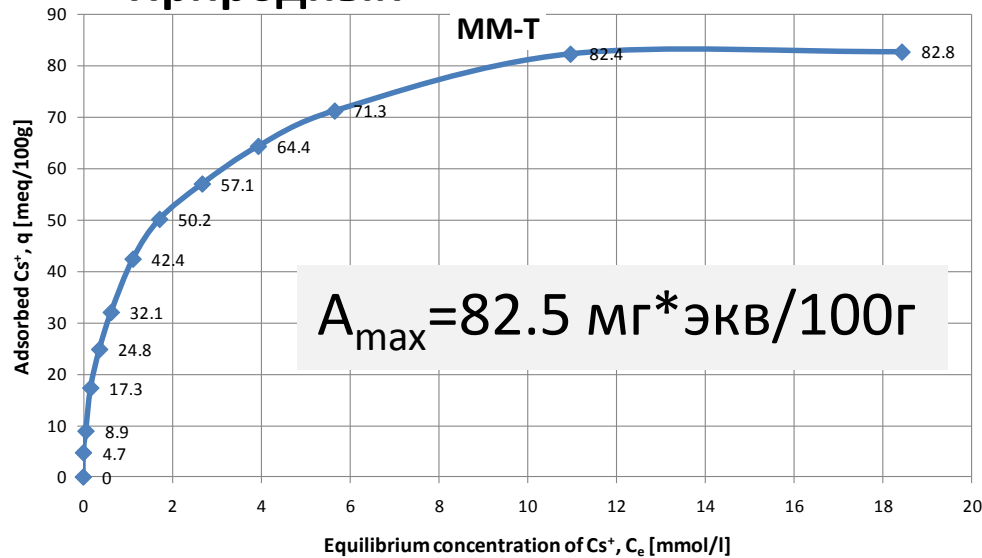


10M HNO₃, 5 часов (MM-T)

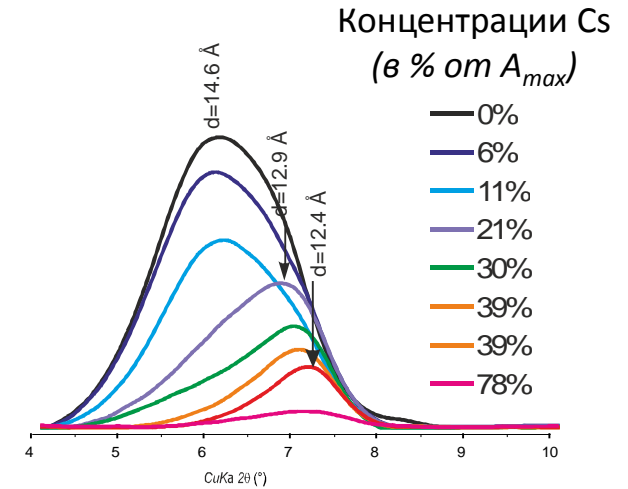


Адсорбция Cs на Таганском монтмориллоните

Природный



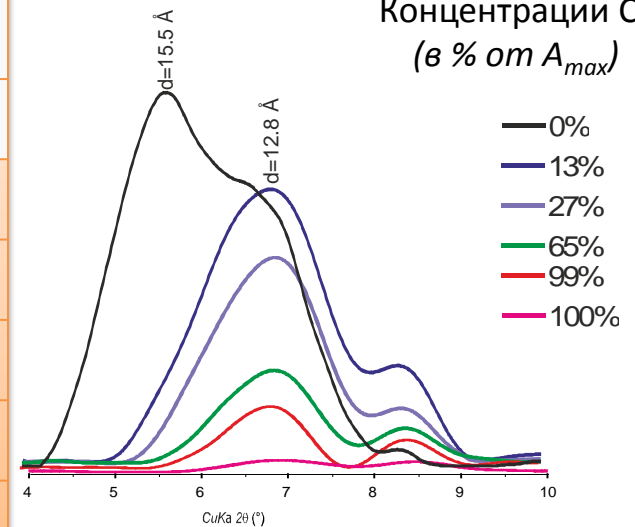
Рентгенограммы в области (001)



Концентрация катионов в растворе при замещении Cs

Концентрации (мг/л)	Адсорбированный Cs ⁺ , мг*экв/100г	Замещенные катионы, мг*экв/100		
		Na ⁺	(Ca+Mg) ²⁺	сумма
50	4.7	1.4	9.0	10.4
100	8.9	2.0	9.2	11.2
200	17.3	2.9	8.9	11.8
300	24.8	3.1	10.2	13.3
550	42.4	3.1	17.0	20.1

Концентрации Cs (в % от A_{max})



Бентоонитовые глины являются наилучшим природным сырьем для обеспечения безопасности пунктов захоронения РАО и важным компонентом ИБ.

Смешанные глины поликомпонентного состава также могут использоваться при строительстве ПЗ, но важным является надежность обеспечения безопасности, что в каждом отдельном случае должно рассматриваться отдельно.

Работы выполнены при поддержке Фонда фундаментальных исследований (РФФИ) и Российского научного фонда (РНФ).

Образцы любезно предоставлены ОАО "Бентонит".

Особая признательность за помощь в проведении исследований:

Н.с. Закусину С.В., н.с. Доржиевой О.В., доц. Тюпиной Е.А., с.н.с. Кулешовой М.Л., вед. инженеру Малашенко З.П., ст.н.с. Бычковой Я.В., н.с. Якушеву А.И. и т.д.



Спасибо за внимание!