

# СОРБЦИЯ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ НА МИНЕРАЛАХ ТРЕЩИНОВАТЫХ ПОРОД УЧАСТКА «ЕНИСЕЙСКИЙ»

А. А. Родионова<sup>1, 2</sup>, В. Г. Петров<sup>1</sup>, И. Э. Власова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва

Статья поступила в редакцию 12 октября 2021 г.

Подготовлена по материалам доклада на Третьей международной научно-практической конференции «Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров», ФГУП «РАДОН», 22–23 сентября 2021 г.

*В работе представлены данные по коэффициентам распределения ( $K_d$ )  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{241}\text{Am}$  на трещиноватом образце горных пород экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива. Изучено микрораспределение радионуклидов на минеральных фазах вмещающих пород в зоне трещиноватости. На основании методов сравнительного анализа радиограмм и РЭМ-изображений получены данные по относительной эффективности сорбции (ОЭС), которые позволили провести количественную оценку вклада отдельной минеральной фазы образца породы из зоны трещиноватости в сорбцию изученных радионуклидов. Отмечено, что наиболее эффективной минеральной фазой для удерживания цезия и стронция является вторичный минерал хлорит, заполняющий трещиноватые зоны в образце, с ОЭС, равной 2. Сорбция на цеолите и полевых шпатах оказалась менее эффективной, с параметрами ОЭС ~1. Для америция было установлено его равномерное распределение на поверхности трещиноватого образца, что подтверждается схожими значениями ОЭС на представленных минеральных фазах.*

**Ключевые слова:** радиоактивные отходы, сорбция, микрораспределение радионуклидов, трещиноватые породы, Нижнеканский гранитоидный массив, цифровая радиография.

В настоящее время в России реализуется проект по созданию пункта окончательной изоляции радиоактивных отходов 1-го и 2-го класса на участке «Енисейский» в зоне экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива (НГМ) на территории Красноярского края [1, 2]. Для обоснования безопасности хранилища предварительно планируется создание подземной исследовательской лаборатории, в которой особое внимание будет уделено проведению геохимических исследований, в т. ч. миграции радионуклидов в трещинных водах [3]. Ключевыми процессами, контролирующими миграцию

радионуклидов в среде вмещающих пород, являются сорбция/десорбция, поэтому особое внимание уделяется изучению удерживающих свойств кристаллических пород. Исследование общих закономерностей сорбции радионуклидов породами должно быть дополнено пониманием роли отдельных минеральных фаз в удерживании мобилизованных компонентов отходов. Такая информация поможет проводить более детальное моделирование миграции радионуклидов в районе захоронения, так как доля минеральных фаз, преимущественно удерживающих те или иные радионуклиды, значительно

варьирует в массиве. Особое значение имеют минеральные выполнения зон трещиноватости, которые могут стать как основными путями миграции радионуклидов, так и зонами их удерживания в пористой матрице породы, представленной тонкодисперсными минеральными фазами [4, 5].

### Экспериментальная часть

Для изучения микрораспределения радионуклидов на поверхности породы с наличием трещиноватых зон был взят керн образца из скважины Р-11 участка «Енисейский» зоны экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива с глубины 249 м. Образец представляет собой скарноид весьма сложного неоднородного состава. Керн диаметром 6,5 см был разрезан на диски толщиной 6 мм, которые были отшлифованы с одной стороны для проведения сорбции и дальнейшей радиографии. Для этих экспериментов были приготовлены растворы, имитирующие подземную природную воду участка «Енисейский». Их состав был следующим:  $\text{Cl}^-$  — 36 мг/л,  $\text{SO}_4^{2-}$  — 15 мг/л,  $\text{CO}_3^{2-}$  — 18 мг/л,  $\text{HCO}_3^-$  — 79 мг/л,  $\text{Na}^+$  — 32,6 мг/л,  $\text{K}^+$  — 3,9 мг/л,  $\text{Mg}^{2+}$  — 10,2 мг/л,  $\text{Ca}^{2+}$  — 18,5 мг/л, рН раствора 7–8,  $I=0,01$  моль/л. Сорбция рассматривалась на примере радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{241}\text{Am}$  с концентрацией  $10^{-9}$  М. Эксперименты проводились в пластиковой посуде при соотношении объема раствора к площади поверхности образца равном  $\sim 1$  мл/см<sup>2</sup>, в статических условиях в течение времени, необходимого для установления равновесия. Концентрацию радионуклидов в растворах определяли методом жидкостной сцинтиляционной спектрометрии (Tri-Carb 2810 TR, Perkin Elmer).

Минеральный состав образца Р-11 был исследован на примере одного из дисков керна с применением растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ с РСМА). Для исследования микрораспределения радионуклидов по поверхности дисков использовали систему цифровой радиографии Cyclone Storage System (Perkin Elmer) с гибкими запасающими пластинами.

После установления равновесия в системе, для каждого радионуклида был определен коэффициент распределения ( $K_\alpha$ , мл/см<sup>2</sup>), рассчитанный на площадь поверхности диска, непосредственно контактирующей с раствором, на основе следующего уравнения:

$$K_\alpha = \frac{I_0 - I_\infty}{I_\infty} \cdot \frac{V}{S},$$

где  $I_0$  — скорость счета (срм) радионуклида в исходном растворе,  $I_\infty$  — скорость счета радионуклида в растворе в момент равновесия системы,  $V$  — объем раствора,  $S$  — площадь поверхности диска, контактирующего с раствором.

Параметр ОЭС был определен, исходя из следующего соотношения:

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

где  $I_{i,j}$  — интенсивность фотостимулированной люминесценции (ФСЛ), соответствующая радионуклиду  $j$ , сорбированному на минеральной фазе  $i$ ;  $I_{j,0}$  — интенсивность ФСЛ, соответствующая радионуклиду  $j$ , сорбированному на всей поверхности диска (образца);  $S_i$  — площадь поверхности, занимаемая минеральной фазой  $i$ ;  $S_0$  — площадь поверхности диска.

### Результаты и обсуждение

В результате исследования для каждого из изученных радионуклидов были определены коэффициенты распределения ( $K_\alpha$ ), рассчитанные на площади поверхности дисков образца Р-11, для  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{241}\text{Am}$  они составили (мл/см<sup>2</sup>): 6,6; 0,9; 26,1 соответственно. Таким образом, сорбционная способность изученного образца Р-11 по отношению к радионуклидам увеличивается в ряду  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y} < ^{137}\text{Cs} < ^{241}\text{Am}$ , где америций является наиболее удерживаемым 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 элементного анализа, проведенного методом РЭМ с РСМА, были определены минеральные фазы, входящие в состав образца скарноида Р-11. В результате были установлены следующие фазы: кварц, слоистые алюмосиликаты (хлорит), островные силикаты (эпидот), каркасные алюмосиликаты (полевые шпаты, цеолит), оксиды (рутил), карбонаты (кальцит).

Микрораспределение  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{241}\text{Am}$  на поверхности образца Р-11 было изучено на основании полученных черно-белых изображений радиограмм. Было установлено, что радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  распределяются по поверхности образца скарноида Р-11 крайне неравномерно, в то время как  $^{241}\text{Am}$  сорбировался с близкими значениями эффективности на все минеральные фазы и чуть менее — на кварц и кальцит.

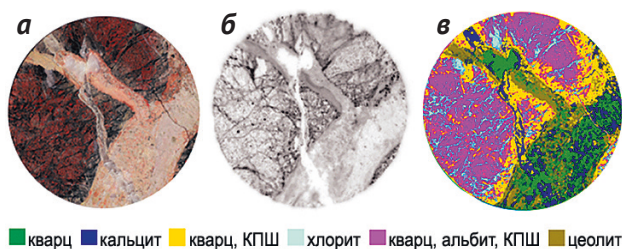


Рис. 1. Распределение цезия на поверхности образца P-11: а – оптическое изображение образца скважины P-11, б – радиограмма сорбции цезия на образце P-11, в – оптическое изображение образца скважины P-11 с определением минеральных фаз

Распределение цезия на поверхности образца P-11 представлено на рис. 1. Наиболее эффективным сорбентом по отношению к нему оказался хлорит, который относится к группе слоистых алюмосиликатов. Средней сорбционной способностью по отношению к цезию обладает цеолит, остальные минеральные фазы не оказали достаточного влияния на данный параметр, в особенности кальцит, который обладает наименьшей сорбционной способностью.

Методом РЭМ с РСМА было подтверждено, что сильно затемненные области на радиограмме (рис. 1б) соответствуют зонам трещин, заполненным вторичным минералом — хлоритом, либо выкрошенными минеральными фазами, в состав которых также входил хлорит.

Распределение стронция по минеральным фазам образца повторяет поведение цезия, стронций также хорошо сорбируется на хлорите, менее — на цеолите и хуже всего — на кальците. Такое схожее поведение стронция с цезием может объясняться аналогичным механизмом сорбции стронция на минеральных фазах.

Для количественной оценки сорбционной эффективности отдельных минеральных фаз ранее в работах [6, 7] была описана методика определения параметра ОЭС, характеризующего вклад каждой минеральной фазы гетерогенной системы в сорбцию различных радионуклидов. Эта технология основывается на проведении сравнительного анализа радиограммы, характеризующей микрораспределение радионуклидов по поверхности образца породы, с РЭМ-изображением, на котором были выделены минеральные фазы. Проведение сравнительного анализа было осуществлено двумя способами: с применением программы ImageJ и с использованием языка программирования Python (полуавтоматический метод). Для  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  относительная эффективность сорбции была рассчитана с помощью программы ImageJ. Для  $^{241}\text{Am}$  наиболее подходящим оказался полуавтоматический

метод на основе пакета scikit-image (Python). Данные по ОЭС представлены в табл. 1. Стоит уточнить, что при обработке изображений описанными методами удалось разграничить не все минеральные фазы, так как некоторые являются тонко перемешанными (кварц, полевые шпаты, цеолит) либо попадают в одинаковый диапазон значений ФСЛ (кварц, кальцит), поэтому для них дано общее значение по ОЭС.

Таблица 1. Данные по относительной эффективности сорбции  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{241}\text{Am}$  на образце P-11

Минеральные фазы	Относительная эффективность сорбции		
	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	$^{241}\text{Am}$
кварц, кальцит	0,6	0,4	1
цеолит, полевые шпаты, кварц	1,2	1	1
хлорит	2	1,8	1

Полученные данные по ОЭС в целом не противоречат ранее сделанным выводам о поведении радионуклидов:  $^{241}\text{Am}$  распределяется в равной степени по всем минеральным фазам со значениями ОЭС, равными 1, тогда как для  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  наиболее эффективной удерживающей фазой является хлорит с относительной эффективностью сорбции, равной 2 и 1,8 соответственно, что в два раза выше средних значений.

## Выводы

В представленной работе были изучены сорбционные свойства цельного образца трещиноватой породы из скважины P-11 зоны Нижнеканского гранитоидного массива по отношению к Cs, Sr/Y, Am. Отмечено, что сорбционная способность изученного образца по отношению к радионуклидам увеличивается в ряду  $\text{Sr}/\text{Y} < \text{Cs} < \text{Am}$ , где америций является наиболее удерживаемым на данном образце. Установлены значения ОЭС цезия, стронция, америция на поверхности минеральных фаз трещиноватого образца пород экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива. На основании полученных данных по ОЭС для каждого изученного радионуклида, за исключением америция, были установлены наиболее эффективные фазы сорбции. Показано, что цезий и стронций преимущественно удерживаются в трещинах, заполненных хлоритом. Цеолит является менее эффективным сорбентом по отношению к цезию и стронцию. Америций сорбировался с одинаковыми значениями эффективности на все минеральные фазы.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке РНФ 19-73-20051, статья подготовлена при выполнении государственного задания ГЕОХИ РАН (0137-2019-0022).

### Литература

1. Андерсон Е. Б., Белов С. Е., Камнев С. В. и др. Подземная изоляция радиоактивных отходов. — М.: Горная книга, 2011. 592 с.
2. Александрова Т. А., Блохин П. А., Самойлов А. А., Курьиндин А. В. Анализ данных по радионуклидному составу РАО в контексте оценки долговременной безопасности их захоронения // Радиоактивные отходы. 2018. № 2 (3). С. 44—51.
3. Абрамов А. А., Большов Л. А., Дорофеев А. Н. и др. Подземная исследовательская лаборатория в Нижнеканском массиве: эволюционная проработка облика // Радиоактивные отходы. 2020. № 1 (10). С. 9—21. DOI: 10.25283/2587-9707-2020-1-9-21.

4. Gupalo V. S. Spatial characterization of the physical process parameters in rock mass during construction of the underground facility for the RW disposal // Russ. J. Earth Sci. 2019. Vol. 19. no. 6. P. ES6009. DOI: 10.2205/2019ES000670.

5. Mahmoudzadeh B., Liu L., Moreno L., Neretnieks I. Solute transport in fractured rocks with stagnant water zone and rock matrix composed of different geological layers-Model development and simulations // Water Resour. Res. 2013. Vol. 49. no. 3. Pp. 1709—1727.

6. Родионова А. А., Петров В. Г., Власова И. Э. и др. Цифровая радиография для оценки относительной эффективности сорбции радионуклидов различными минералами скальных пород // Радиохимия. 2019. № 1 (61). С. 35—40. DOI: 10.1134/S0033831119010064.

7. Petrov V. G., Vlasova I. E., Rodionova A. A. et al. Preferential sorption of radionuclides on different mineral phases typical for host rocks at the site of the future Russian high level waste repository // Appl. Geochemistry. 2019. Vol. 100. Pp. 90—95. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.11.007.

### Информация об авторах

Родионова Анастасия Андреевна, инженер, Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3); младший научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19), e-mail: skigirla@mail.ru .

Петров Владимир Геннадьевич, кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией, Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3), e-mail: vladimir.g.petrov@gmail.com.

Власова Ирина Энгельсовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3), e-mail: irinaeng@gmail.com.

### Библиографическое описание статьи

Родионова А. А., Петров В. Г., Власова И. Э. Сорбция и пространственное распределение радионуклидов на минералах трещиноватых пород участка «Енисейский» // Радиоактивные отходы. 2021. № 4 (17). С. 89—93. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-4-89-93.

## SORPTION AND SPATIAL DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDES ON FRACTURED ROCK MINERALS AT THE “YENISEISKIY” SITE

Rodionova A. A.<sup>1,2</sup>, Petrov V. G.<sup>1</sup>, Vlasova I. E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Article received on October 12, 2021

Prepared on materials of the Report for the Third International Scientific and Practical Conference on the Environmental Protection and the Management of Radioactive Waste from Scientific and Industrial Centers, FSUE RADON, September 22—23, 2021.

The paper presents data on the distribution coefficients ( $K_d$ ) of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ / $^{90}\text{Y}$ ,  $^{241}\text{Am}$  on a fractured rock sample taken from the exocontact zone of the Nizhnekanskiy granitoid massif. The study focuses on the micro-distribution of



radionuclides on mineral phases of the fractured sample. Based on the comparative analysis of radiograms and SEM-images, the data on relative sorption efficiency (RSE) were obtained, which allowed to evaluate the contribution of an individual mineral phase of the fractured rock sample to the sorption of the studied radionuclides. It was noted that in terms of cesium and strontium retention, the secondary mineral, namely, the chlorite filling the fractured zones in the sample ( $RSE=2$ ) should be considered as the most effective mineral phase. Cesium and strontium sorption on zeolite and feldspars was less effective with RSE parameters  $\sim 1$ . Americium sorbed uniformly on the surface of the fractured sample, which was confirmed by similar RSE values on the mineral phases of the sample.

**Keywords:** radioactive waste, sorption, micro-distribution of radionuclides, fractured rocks, Nizhnekanskiy granitoid massif, digital autoradiography.

## Acknowledgements

This work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant No.19-73-20051), the paper was prepared according to state task of GEOKHI RAS No. 0137-2019-0022.

## References

1. Anderson E. B., Belov S. E., Kamnev S. V. et al. *Podzemnaya izolyatsiya radioaktivnykh otkhodov* [Underground disposal of radioactive waste]. Moscow, Gornaya kniga Publ., 2011. 592 p.
2. Alexandrova T. A., Blokhin P. A., Samoylov A. A., Kuryndin A. V. Analiz dannykh po radionuklidnomu sostavu RAO v kontekste otsenki dolgoversmennoy bezopasnosti ikh zakhroneniya [Analysis of the RW Radionuclide Composition in the Context of Long-Term Safety of Its Disposal]. *Radioaktivnyye otkhody — Radioactive Waste*, 2018, no. 2 (3), pp. 44–51.
3. Abramov A. A., Bolshov L. A., Dorofeev A. N., Igin I. M., Kazakov K. S., Krasilnikov V. Y., Linge I. I., Trokhov N. N., Utkin S. S. Podzemnaya issledovatel'skaya laboratoriya v Nizhnekanskom massive: Evolyutsionnaya prarabotka oblika [Underground Research Laboratory in the Nizhnekanskiy Massif: Evolutionary Design Study]. *Radioaktivnyye otkhody — Radioactive Waste*, 2020, no.1 (10), pp. 9–21. DOI: 10.25283/2587-9707-2020-1-9-21.
4. Gupalo V. S. Spatial characterization of the physical process parameters in rock mass during construction of the underground facility for the RW disposal. *Russ. J. Earth Sci.*, 2019, vol. 19, no. 6, p. ES6009. DOI: 10.2205/2019ES000670.
5. Mahmoudzadeh B., Liu L., Moreno L., Neretnieks I. Solute transport in fractured rocks with stagnant water zone and rock matrix composed of different geological layers—Model development and simulations. *Water Resour. Res.*, 2013, vol. 49, no. 3, pp. 1709–1727.
6. Rodionova A. A., Petrov V. G., Vlasov I. E. et al. Tsifrovaya radiografiya dlya otsenki odnositel'noy effektivnosti sorbtsii radionuklidov razlichnymi mineralami skal'nykh porod [Digital Radiography in the Assessment of Relative Sorption Efficiency of Radionuclides by Various Rock Minerals]. *Radiokhimiya — Radiochemistry*, 2019, no. 1 (61), pp. 35–40. DOI: 10.1134/S0033831119010064.
7. Petrov V. G., Vlasova I. E., Rodionova A. A. et al. Preferential sorption of radionuclides on different mineral phases typical for host rocks at the site of the future Russian high level waste repository. *Appl. Geochemistry*, 2019, vol. 100, pp. 90–95. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.11.007.

---

## Information about the authors

Rodionova Anastasiya Andreevna, engineer, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1, bld. 3, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia); junior researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (19, Kosygina st., Moscow, 119334, Russia), e-mail: skigirla@mail.ru.

Petrov Vladimir Gennadevich, PhD, associate professor, head of laboratory, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1, bld. 3, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia), e-mail: vladimir.g.petrov@gmail.com.

Vlasova Irina Engelsovna, PhD, senior researcher, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1, bld. 3, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia), e-mail: irinaeng@gmail.com.

## Bibliographic description

Rodionova A. A., Petrov V. G., Vlasova I. E. Sorption and Spatial Distribution of Radionuclides on Fractured Rock Minerals at the “Yeniseiskiy” Site. *Radioactive Waste*, 2021, no. 4 (17), pp. 89–93. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-4-89-93. (In Russian).