

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ БАРЬЕРОВ РАДИАЦИОННО ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ

К. В. Мартынов<sup>1</sup>, Е. В. Захарова<sup>1</sup>, А. Н. Дорофеев<sup>2</sup>, А. А. Зубков<sup>3</sup>, А. А. Прищеп<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

<sup>2</sup>Госкорпорация «Росатом», Москва

<sup>3</sup>АО «Сибирский химический комбинат», Северск, Томская область

<sup>4</sup>ООО «СИБЕР», Березовка, Красноярский край

Статья поступила в редакцию 17 сентября 2020 г.

*В статье проанализированы характеристики глин и глинистых материалов, отвечающие за функциональные свойства глиняных барьеров. Рассмотрены методы определения этих характеристик и приведены их примеры. Предложены критерии выбора необходимых и достаточных численных значений характеристик, т. е. требований, предъявляемых к барьерным материалам. Описаны действующие и проектируемые экспериментальные стенды для модельных макетных и натурных испытаний глинистых барьерных материалов.*

**Ключевые слова:** радиоактивные отходы, глинистые материалы, защитные барьеры, компрессионно-фильтрационные испытания, деформация, капиллярное всасывание, давление набухания, коэффициент фильтрации, емкость катионного обмена, коэффициент сорбционного распределения, коэффициент сорбционной емкости, эффективный коэффициент диффузии, подземная исследовательская лаборатория, макетные и натурные эксперименты.

### Введение

Эта статья — продолжение ранее опубликованной работы [1], в которой были выделены главные характеристики природных глин и промышленных глинистых материалов, важные для создания и функционирования инженерных барьеров безопасности (ИББ) пунктов захоронения РАО (ПЗРО) и пунктов консервации радиационно опасных объектов (РОО), проанализированы технологические характеристики глинистых барьерных материалов, их способность к образованию коллоидных частиц, а также устойчивость при взаимодействии с природно-техногенной системой.

Теперь рассмотрим функциональные характеристики, определяющие противодиффузионные и противомиграционные свойства глиняных защитных барьеров: деформационные и прочностные параметры в водонасыщенном состоянии; капиллярное всасывание; давление набухания; емкость катионного обмена; коэффициенты сорбционного распределения радионуклидов; коэффициент фильтрации воды; коэффициент фильтрации газа в насыщенном водой материале; эффективные коэффициенты поровой диффузии радионуклидов.

Для разработки нормативных требований, регламентирующих использование глинистых материалов при создании ИББ РОО, важно определить диапазоны значений функциональных характеристик барьерных материалов. Они будут рассмотрены исходя из физико-химических условий объектов, на основании чего будут сформулированы некоторые общие принципы выбора необходимых и достаточных значений функциональных характеристик.

Принципиальное значение для уточнения различных характеристик барьерных материалов в реальных условиях играют модельные экспериментальные исследования. Они не только дают исходную информацию для численных прогнозных расчетов миграции радионуклидов в природно-техногенной системе, являющихся основой для подтверждения безопасности РОО, но позволяют верифицировать модели и программы для таких расчетов. Ниже будут описаны некоторые действующие и планируемые для подземной исследовательской лаборатории (ПИЛ) в Нижнеканском массиве (НКМ) экспериментальные стенды для модельных макетных и натурных испытаний глинистых барьерных материалов.

### Функциональные характеристики глинистых барьерных материалов

Функциональные свойства глиняных защитных барьеров определяются тремя процессами: фильтрацией подземных вод (компрессионно-фильтрационные свойства), поровой диффузией компонентов, растворенных в подземной воде (диффузионные свойства), сорбционной задержкой радионуклидов на минералах глинистых барьерных материалов (сорбционные свойства).

*Напорная фильтрация жидкости и газа, деформация в водонасыщенном состоянии под нагрузкой, капиллярное всасывание, давление набухания (компрессионно-фильтрационные свойства)*

Компрессионно-фильтрационные параметры характеризуют функциональные свойства глиняных барьеров в режиме эксплуатации. Они отражают гидроизоляционные и стабилизационные характеристики глинистых материалов при их водонасыщении. Важнейшими из этой группы параметров являются: проницаемость (коэффициент фильтрации), коэффициент уплотнения (кривая компрессии), капиллярное давление (всасывание), давление набухания.

Для определения коэффициента фильтрации существует ГОСТ 25584-2016 «Межгосударственный стандарт. Грунты. Методы лабораторного

определения коэффициента фильтрации». В актуальную редакцию этого ГОСТа впервые включено описание компрессионно-фильтрационного прибора, как единственно приемлемого оборудования для исследования малопроницаемых глинистых грунтов. Примером такого оборудования является разработанный ООО «НПП «Геотек» (г. Пенза) автоматизированный испытательный комплекс (АИК) «АСИС» (рис. 1), предназначенный для проведения компрессионных и фильтрационных испытаний неконсолидированных образцов в водонасыщенном состоянии с измерением одномерной деформации под нагрузкой до 12,5 МПа и контролем порового давления до 2 МПа.

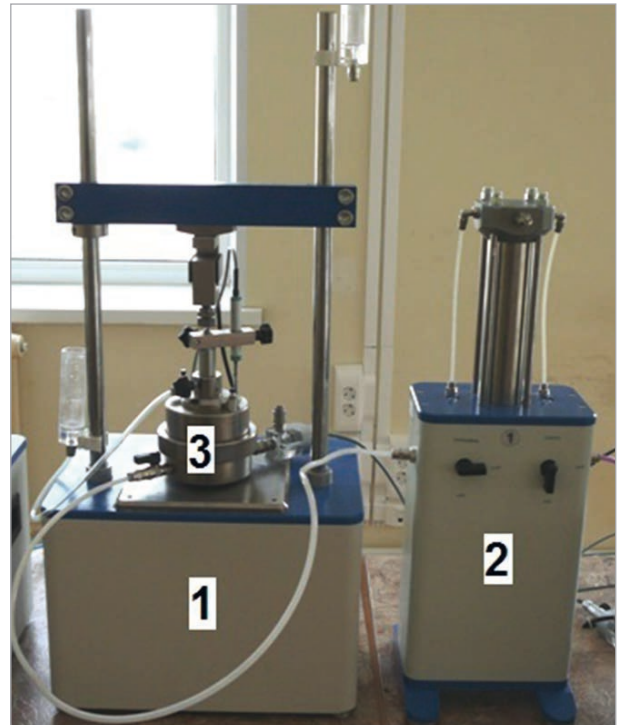


Рис. 1. Основные узлы АИК «АСИС»:  
1 – устройство осевого нагружения, 2 – нагнетатель,  
3 – фильтрационный одометр

АИК «АСИС» позволяет с высокой точностью измерять объем жидкости, профильтрованной через образец стандартного размера (диаметр — 71,5 мм, высота — 20,5 мм), помещенный в кольцо одометра, и осевую деформацию образца при контролируемых значениях давления на него. Для характеристики фильтрационных параметров проводится серия экспериментов при различных нагрузках и напорах, выбираемых так, чтобы перекрыть интересующий диапазон вариации параметров [2]. Для малопроницаемых материалов, в зависимости от значений нагрузки и напора, один эксперимент в такой

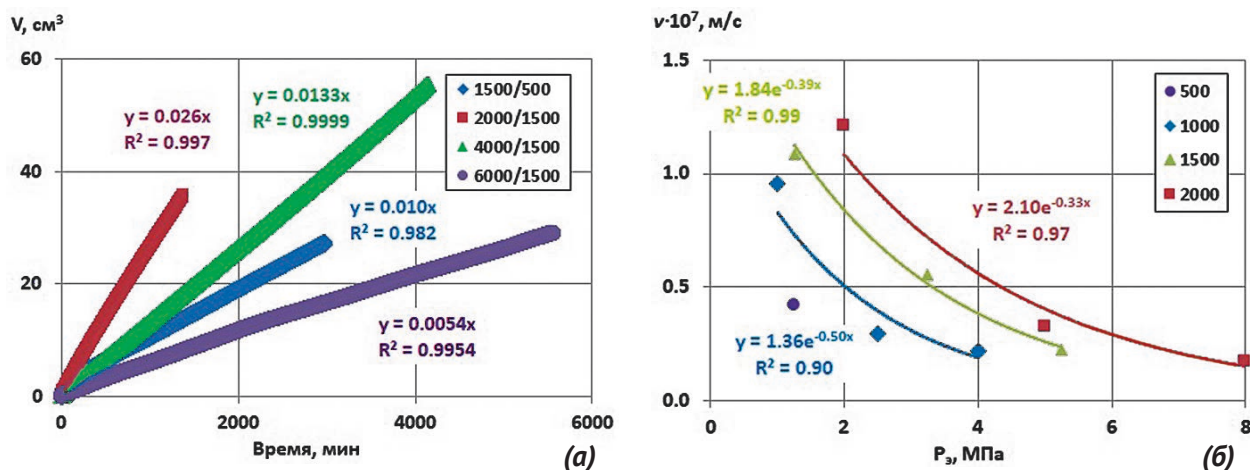


Рис. 2. Зависимость объема воды, профильтрованной через образец, от времени при различных значениях  $P_t/P_j$ , кПа (а) и зависимость скорости Дарси от эффективного давления для различных значений  $P_j$ , кПа (б) для смеси 30 масс.% бентонита и 70 масс.% каолина по [2]

серии может продолжаться несколько недель и даже месяцев (рис. 2а).

По объему  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) жидкости, профильтрованной за время  $t$  (с) в стационарном режиме (рис. 2а), рассчитывается объемная скорость фильтрации Дарси (м/с):

$$v = V/(t \cdot S),$$

где  $S$  — площадь сечения образца ( $\text{cm}^2$ ). По скорости Дарси рассчитывается коэффициент фильтрации (м/с):

$$K_{\text{ф}} = (v \cdot L \cdot \rho_{\text{ж}}) / \Delta P_{\text{ж}},$$

где  $L$  — толщина образца (см),  $\rho_{\text{ж}}$  — плотность жидкости (при нормальных условиях —  $1 \text{ г/см}^3$ ),  $\Delta P_{\text{ж}}$  — перепад порового давления в образце.

Рассчитанные фильтрационные характеристики водонасыщенных материалов могут быть представлены как зависимости от эффективного давления (давления Терцаги) (МПа):

$$P_{\text{эфф}} = P_t - P_j/2,$$

где  $P_t$  — давление на скелет образца,  $P_j$  — давление в нагнетателе (рис. 2б, 3а). Измеренная компрессионная характеристика — линейная деформация ( $\Delta L$ , мм) образца, через массу скелета с учетом влажности, предварительно определенной по ГОСТ 5180-2015, пересчитывается в  $\rho_t$  ( $\text{г/см}^3$ ) — плотность скелета образца. Это позволяет представить коэффициент фильтрации материала в зависимости от плотности скелета, что более наглядно и удобно для практического применения (рис. 3б). Из приведенных на рис. 3 результатов следует, что коэффициент фильтрации бентонитового материала примерно на порядок ниже, чем каолинового, смесь материалов по фильтрационным свойствам обладает промежуточными значениями, а по плотности скелета — аналогична каолину.

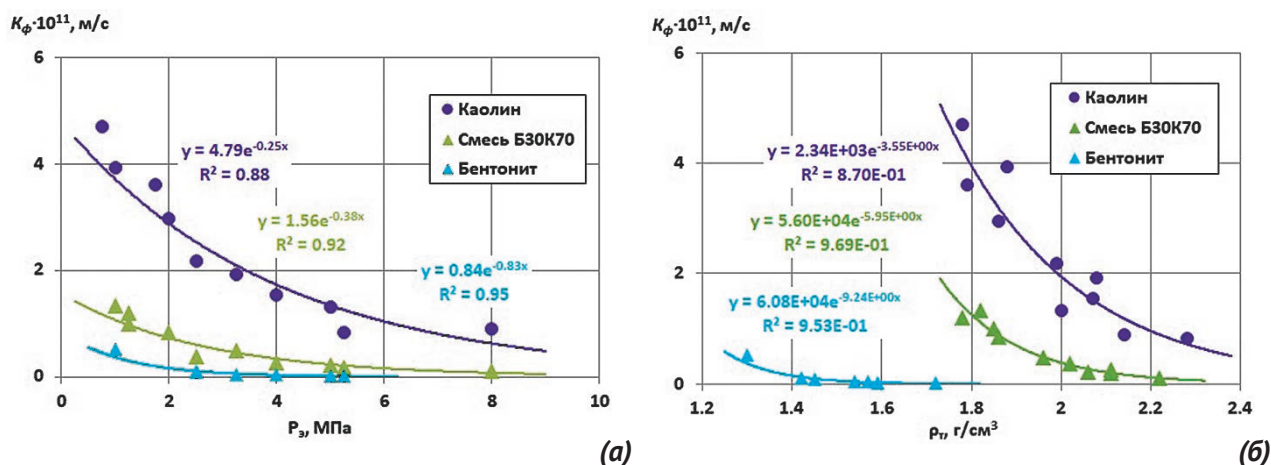


Рис. 3. Зависимость коэффициентов фильтрации различных глинистых материалов от эффективного давления (а) и плотности скелета (б) по [2]

С каждым годом за рубежом появляется все больше экспериментальных данных по фильтрации водных растворов через глинистые материалы и публикаций на эту тему, хотя в основном они касаются бентонитов [3–5]. К сожалению, этого пока нельзя сказать об исследованиях российского минерального сырья [6, 7]. Между тем основная ценность таких данных заключается в характеристике конкретного глинистого сырья или приготовленного из него материала.

Газовая фильтрация в глинистых барьерных материалах является не менее важным предметом исследования, чем жидкостная, хотя работ, посвященных ей, на порядок меньше. Причина этого заключается не в том, что газовой фильтрации придается меньшее значение, а в сложности моделирования этого процесса. Генерация газов в условиях ПЗРО может быть связана с коррозией металлов, радиолизом воды, микробиологической активностью. При накоплении газа в изолированном объеме растет его давление. Для того чтобы не вызвать разрушения конструкций ПЗРО, в том числе защитного барьера, газ должен иметь возможность покидать систему.

В водонасыщенном глиняном барьере все поровые каналы заполнены жидкостью. Для того чтобы вытеснить жидкость, газ должен преодолеть капиллярное давление, которое, как будет показано ниже, для глинистых материалов превышает давление пластической деформации. В результате давление газа на барьер приводит не к вытеснению жидкости из пор, а к уплотнению барьера, что еще больше уменьшает проницаемость. Продолжающие нарастать напряжения могут разгрузиться только вследствие прорыва (локального разрушения структуры) барьера. При этом давление газа резко падает, его нагрузка на барьер исчезает, а разрыв барьера «самозалечивается» благодаря пластичности глинистых материалов. Этот процесс носит импульсный, циклический характер и не поддается лабораторному масштабированию, он может быть адекватно воспроизведен только в реальных условиях. Иллюстрацией сделанного описания могут послужить эксперименты с водонасыщенным бентонитом [8], которые позволили определить критическое давление прорыва образцов.

Чаще всего в экспериментах по газовой проницаемости глинистых материалов используется упрощенный вариант: газовая фильтрация под давлением через не полностью насыщенный водой образец, в котором, благодаря наличию свободных от жидкости, как правило, самых крупных поровых каналов, возможна стационарная

фильтрация газа. При этом проницаемость по газу рассматривается как доля от общей проницаемости образца за вычетом части пористости, заблокированной жидкостью [9]. Тем не менее значения газовой проницаемости получаются на несколько порядков выше, чем жидкостной, отчасти из-за явления проскальзывания газа (эффекта Клинкенберга) и других отклонений от закона Дарси, но преимущественно из-за того, что капиллярные эффекты и набухание (для смектитов) в недонасыщенном жидкостью образце проявлены не в полной мере, что отражается на структуре пористости.

Деформация глинистых материалов в водонасыщенном состоянии под нагрузкой с точки зрения барьерных характеристик важна не столько сама по себе как показатель, отражающий стабилизационные свойства барьерных материалов, сколько как характеристика, зависящая от двух важнейших компрессионных параметров: капиллярного давления и давления набухания материала. В результате капиллярного всасывания глинистые материалы могут насыщаться водой при отсутствии гидравлического градиента. Другое важнейшее, уже отмеченное выше, следствие капиллярного давления — противодействие газовой фильтрации. Набухание глинистых материалов приводит к изменению структуры пористости и уменьшению проницаемости материалов.

Давление набухания необходимо учитывать при оценке прочности конструкций, контактирующих с глиняным барьером. В зависимости от плотности скелета материала оно может быть определено по кривой декомпрессии ( $P_{ДВМ}$ ), а капиллярное давление (всасывание), в первом приближении (без учета внутреннего трения), — как разница компрессионных кривых в сухом ( $P_{КСМ}$ ) и водонасыщенном ( $P_{КВМ}$ ) состоянии с коррекцией на давление набухания:

$$P_{вс} = P_{КСМ} - P_{КВМ} + P_{ДВМ}$$

Пример определения компрессионных характеристик для глинопорошка природного бентонита по данным результатов испытаний на АИК «АСИС» [10] показан на рис. 4. Хорошо виден сдвиг компрессионной кривой при насыщении материала водой. Кривая декомпрессии для водонасыщенного бентонита показывает набухание при давлении нагрузки ниже 5 МПа, в отличие от полного отсутствия деформации при декомпрессии сухого материала (рис. 4а). Давление набухания становится заметным при сухой плотности материала 1,3 г/см<sup>3</sup>, а выше 1,5 г/см<sup>3</sup> растет очень быстро.

Расчетная кривая капиллярного давления (всасывания) лежит выше компрессионной

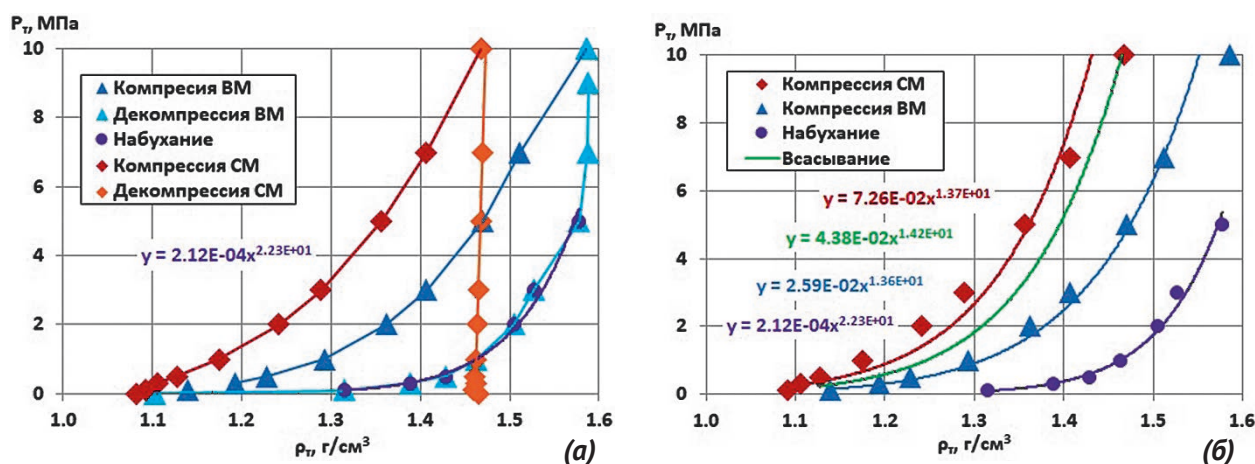


Рис. 4. Экспериментальные данные по компрессионным характеристикам бентонитового глинопорошка (а); аппроксимирующие их кривые и описывающие их математические выражения (б) по [10]

кривой (рис. 4б). Если это действительно так, то при давлении газа на водонасыщенный бентонит будет происходить его деформация с увеличением плотности скелета, но поровая вода за счет капиллярных сил останется в порах. Высокие значения давления капиллярного всасывания уже при небольших величинах плотности скелета бентонита свидетельствуют о неизбежности насыщения бентонитового барьера водой при контакте с водоносным горизонтом даже в условиях отсутствия напора.

*Емкость катионного обмена (ЕКО), коэффициенты сорбционного распределения радионуклидов, сорбционная емкость (сорбционные свойства)*

Глинистые материалы являются эффективными, долговечными и доступными по стоимости и запасам сорбентами. Для разных глинистых минералов присущи разные механизмы сорбционного взаимодействия с радионуклидами. Следствием этого является определенная селективность по отношению к разным радионуклидам. Полиминеральные смеси, содержащие комплекс глинистых минералов (монтмориллонит, каолинит, хлорит, вермикулит, слюды и гидрослюды), взаимодействуют с радионуклидами по нескольким параллельно или последовательно действующим механизмам, что значительно повышает надежность противомиграционных свойств глиняного защитного барьера.

Наиболее часто используемым показателем сорбционных свойств глинистых материалов является емкость катионного обмена (ЕКО), величина которой характеризует способность породы к поглощению катионов за счет обменного механизма и выражается в мг-эквивалентах суммы обменных катионов, способных к замещению на катионы другого типа в расчете на 100 г сухого материала. Величина ЕКО обычно

возрастает с увеличением содержания глинистой фракции в породе, степени дисперсности глинистых частиц (то и другое определяет значение удельной поверхности), а также повышается в зависимости от состава глинистых минералов в ряду: каолинит — хлорит — иллит — вермикулит — монтмориллонит. Существует несколько методов для определения этого показателя, основанных на различных свойствах материалов, поэтому дающих разные абсолютные значения.

Для определения ЕКО есть действующий ГОСТ 21283-93 «Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена», в котором рекомендуется методика с использованием органических красителей: метиленового голубого и метилового фиолетового. Очевидно, что адсорбция этих молекул не вполне адекватна поглощению радионуклидов из водных растворов глинистыми материалами. Более приближенным к механизму сорбции радионуклидов на глинах методом является определение емкости катионного обмена по адсорбции двухвалентного медного комплекса триэтилентетрамина  $[Cu(Trien)]^{2+}$  [11] (ЕКО<sub>м</sub>). Альтернативным методом определения ЕКО является расчет по сумме содержаний в образце обменных оснований, используемый обычно при исследовании почв [12] (ЕКО<sub>о</sub>). Результаты, полученные этими методами для некоторых природных глинистых материалов, приведены в табл. 1.

Проблема использования ЕКО в качестве индикатора сорбционных свойств заключается в том, что ни один из методов его определения не отражает в полной мере сорбционные характеристики материала, поэтому ЕКО является косвенным показателем. Для характеристики разных по механизмам сорбционных процессов

Таблица 1. Удельная поверхность и ЕКО некоторых природных глинистых материалов

Показатель	Материал (месторождение)			
	Бентонит (10-й Хутор)	Бентонит (Камалинское)	Каолин (Кампановское)	Каолин (Кантатское)
Уд. поверхность, м <sup>2</sup> /г	33	51–59	15	42
ЕКО <sub>м</sub> , мг-экв/100 г	68–88	29–58	8–15	19–28
Содержание обменных катионов, мг-экв/100 г				
Ca <sup>2+</sup>	27,9	24,39	6,13	15,72
Mg <sup>2+</sup>	14,8	6,51	0,76	4,16
K <sup>+</sup>	0,32	0,48	0,20	0,24
Na <sup>+</sup>	16,4	0,56	2,95	0,77
ЕКО <sub>о</sub>	59,4	31,9	10,0	20,9

применяется другой обобщенный показатель — коэффициент межфазового распределения, равный отношению количества радионуклида, сорбированного на твердой фазе, к его равновесному содержанию в растворе:

$$K_d = a_t / a_{ж} = V_{ж} \cdot (a_0 - a_{ж}) / (a_{ж} \cdot m_t),$$

где  $a_t$  — конечная удельная активность на сорбенте (Бк/г),  $a_0$  и  $a_{ж}$  — начальная и конечная удельная активность в растворе (Бк/см<sup>3</sup>),  $V_{ж}$  — объем раствора (см<sup>3</sup>),  $m_t$  — масса сорбента (г).

Сорбционные эксперименты для определения  $K_d$  обычно выполняются в статических условиях, что правомерно, учитывая пренебрежимо низкие скорости фильтрации растворов через глинистые барьеры. Свойства глинистых материалов оцениваются по следующей схеме: определяется кинетика процесса взаимодействия, равновесные коэффициенты распределения, прочность фиксации радионуклидов.

В табл. 2 приведены данные по коэффициентам сорбционного распределения для продуктов деления и актинидов, полученные в одинаковых условиях на разных образцах, что позволяет сравнивать их сорбционные свойства.

Приведенные в таблице значения  $K_d$  определены при соотношении твердой и жидкой фаз 1:20 при комнатной температуре для времени контакта 168 часов (псевдоравновесное состояние) с модельной подземной водой состава (мг/л): Ca<sup>2+</sup> — 52,1; Mg<sup>2+</sup> — 24,3; Na<sup>+</sup> — 69,0; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> — 288,2; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> — 17,1 и Cl<sup>-</sup> — 71,6; и значением pH=7,3. С увеличением времени взаимодействия значения  $K_d$ , как правило, еще немного увеличиваются.

При взаимодействии образцов этих материалов после сорбции с модельной пластовой водой, не содержащей радионуклидов, десорбция цезия, плутония и америция не превышала 5%, урана и нептуния — 10%, максимальная десорбция наблюдалась для стронция — до 20–25%. Для определения прочности фиксации и форм нахождения радионуклидов, сорбированных образцами глин, обычно используют метод селективной десорбции Тессьера [13], основанный на переводе сорбированных глинами радионуклидов в жидкую фазу при последовательной обработке растворами различного состава.

Стандартные экспериментальные методы определения коэффициентов сорбционного

Таблица 2. Коэффициенты сорбционного распределения радионуклидов (см<sup>3</sup>/г) на некоторых природных глинистых материалах

Радионуклид	Материал (месторождение)			
	Бентонит (10-й Хутор)	Бентонит (Камалинское)	Каолин (Кампановское)	Каолин (Кантатское)
<sup>60</sup> Co	(3,0–4,9)·10 <sup>2</sup>	(1,2–1,8)·10 <sup>2</sup>	(6,0–6,9)·10	(7,3–8,7)·10
<sup>90</sup> Sr	(3,3–5,3)·10 <sup>2</sup>	(1,3–2,2)·10 <sup>2</sup>	(6,2–7,9)·10	(7,2–8,9)·10
<sup>137</sup> Cs	(6,2–7,1)·10 <sup>3</sup>	(2,1–3,9)·10 <sup>3</sup>	(1,9–4,1)·10 <sup>3</sup>	(3,8–5,4)·10 <sup>3</sup>
<sup>235</sup> U	(3,4–5,6)·10	(7,2–8,1)·10 <sup>2</sup>	(6,1–6,8)·10	(7,0–7,8)·10
<sup>237</sup> Np	(2,6–4,3)·10 <sup>2</sup>	(1,9–2,9)·10 <sup>2</sup>	(7,5–9,8)·10	(4,6–8,0)·10 <sup>2</sup>
<sup>239</sup> Pu	(2,0–4,0)·10 <sup>3</sup>	(1,2–2,0)·10 <sup>4</sup>	(8,2–9,9)·10 <sup>3</sup>	(8,2–9,0)·10 <sup>3</sup>
<sup>241</sup> Am	(5,1–7,8)·10 <sup>3</sup>	(1,7–2,4)·10 <sup>4</sup>	(7,5–8,4)·10 <sup>3</sup>	(7,7–8,4)·10 <sup>3</sup>

распределения связаны с изучением процесса в дисперсных системах с низким соотношением твердой и жидкой фаз (Т:Ж). В реальных условиях процессы происходят в поровом растворе уплотненного материала при соотношении Т:Ж на несколько порядков больше. Поэтому, чтобы использовать полученные стандартными способами значения  $K_d$  для прогнозирования поведения радионуклидов в реальных барьерах, нужно оценить величину этого влияния.

Важным параметром, характеризующим барьерные свойства глинистых материалов, является их сорбционная емкость по отношению к радионуклидам. Она может быть определена исходя из коэффициента сорбционного распределения и удельной активности радионуклида в растворе ( $a_{ж}$ ). Зная эти характеристики, легко рассчитать массу барьерного материала ( $M_T$ ), необходимую для задержки суммарной активности радионуклида ( $A_T$ ), содержащегося в ПЗРО:

$$M_T = A_T / (K_d \cdot a_{ж}).$$

На практике удобно использовать безразмерный параметр, который называется коэффициент сорбционной емкости [14]:

$$\alpha = K_d \cdot \rho_T + 1.$$

Он характеризует барьер из материала с плотностью скелета  $\rho_T$  и связан с диффузионными характеристиками, о которых пойдет речь ниже. Объем барьера, необходимый для сорбционной задержки всей активности радионуклида в ПЗРО, можно выразить как

$$V_T = M_T / \rho_T = A_T / (\alpha \cdot a_{ж}).$$

#### *Диффузия радионуклидов в поровом растворе (диффузионные свойства)*

В проектном режиме функционирования барьеров безопасности диффузия в поровом растворе — это основной механизм миграции радионуклидов за пределы барьера. До достижения барьером полной сорбционной емкости нестационарная диффузия характеризуется видимым или истинным коэффициентом диффузии ( $D_a$ , см<sup>2</sup>/с) радионуклида в барьерном материале. Затем, если емкость барьера недостаточна для поглощения всей активности радионуклида, он будет выходить за его пределы с постоянной скоростью (стационарная диффузия), определяемой эффективным коэффициентом поровой диффузии ( $D_e$ , см<sup>2</sup>/с). Соотношение коэффициентов диффузии выражается как раз через коэффициент сорбционной емкости:

$$D_e / D_a = \alpha.$$

Для несорбирующихся радионуклидов  $\alpha = 1$ , истинный коэффициент диффузии становится равен эффективному, сорбционная задержка отсутствует, диффузия носит стационарный характер. В то время как для сорбирующихся радионуклидов истинный и эффективный коэффициенты диффузии могут отличаться друг от друга, так же как коэффициенты сорбционного распределения, на несколько порядков. За исключением несущественных деталей, описываемая модель диффузионно-сорбционного взаимодействия [14] совпадает с принятой в зарубежной литературе [15]. Именно сорбция на поверхности пор, а не поровая диффузия радионуклидов определяет задержку их миграции. По рекомендациям [16] можно принять, что значения эффективных коэффициентов поровой диффузии для катионов радионуклидов лежат в пределах одного порядка, в то время как различия значений  $K_d$  и, соответственно,  $D_a$  достигают шести порядков.

Экспериментальные методы изучения диффузии в плотных глиняных образцах разнообразны [17]. Основные подходы (методика, оборудование) к исследованию диффузии в плотных глинах те же, что для кристаллических пород [14]. Только экспериментальная ячейка для изучения сквозной диффузии [18] потребовала небольшой доработки в отношении контейнера, который должен удерживать глинистый образец. На рис. 5 показаны результаты экспериментов по диффузии тритированной воды (НТО) через образец смешанного материала К70Б30 (70 масс.% каолина и 30 масс.% бентонита,  $\rho_T = 1,78$  г/см<sup>3</sup>): слева — изменение удельной активности трития в источнике экспериментальной ячейки ( $\Delta a_t$ , Бк/мл), справа — удельное приращение суммарной активности трития (А, Бк) в приемнике в зависимости от продолжительности эксперимента ( $t$ ). Эффективный коэффициент самодиффузии воды по тритию определяется как

$$D_e^{\text{НТО}} = (A \cdot L) / (\Delta a_t \cdot S \cdot t),$$

где  $L$  — толщина образца, см;  $S$  — площадь образца, см<sup>2</sup>. Для изученного образца он составил  $3,1 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с.

Исчерпывающую информацию для независимого определения главных диффузионно-сорбционных параметров ( $D_e$  и  $\alpha$ ) сорбирующихся радионуклидов позволяет получить только метод сквозной диффузии. В этом случае сорбционные параметры ( $\alpha$  или  $K_d$ ) полезно сравнить с результатами сорбционных экспериментов в малоплотных системах. К сожалению, недостаток времени при проведении экспериментов не

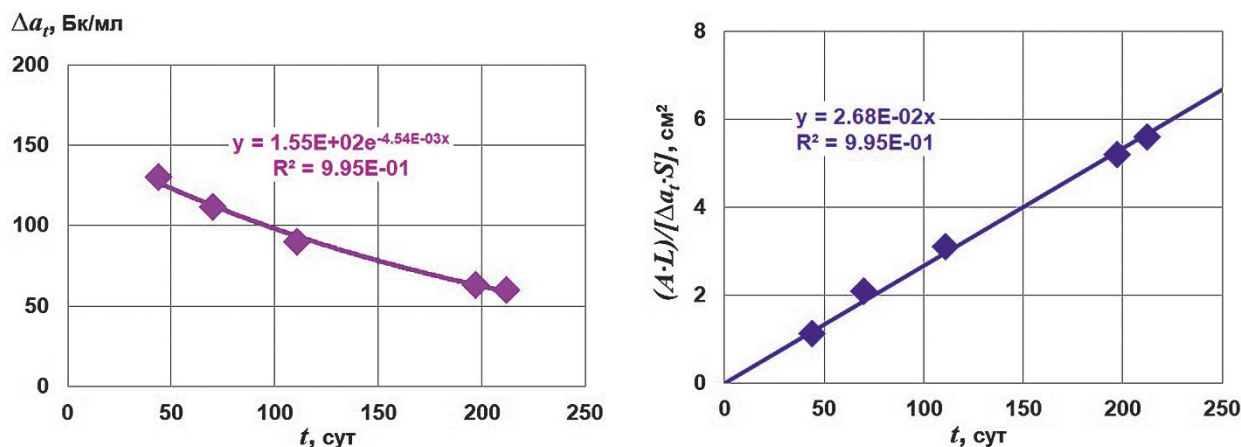


Рис. 5. Диффузия НТО через образец смешанного глинистого материала К70Б30 в экспериментальной ячейке (пояснения в тексте)

позволяет использовать этот метод для сильно сорбирующихся ( $K_d > 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$ ) радионуклидов. Тогда может быть использован метод нестационарной прямой диффузии, а для обработки экспериментальных данных — коэффициенты распределения радионуклидов из сорбционных экспериментов с теми же материалами или может быть изучен профиль концентрации радионуклидов в твердой фазе. Такой подход требует чрезвычайно тонкой экспериментальной работы, однако для рыхлых глинистых материалов это осуществляется проще, чем для консолидированных кристаллических пород.

#### Определение требований к значениям характеристик глинистых материалов для барьеров безопасности

Как отмечалось в работе [1], нормативные требования к перечню и значениям характеристик барьерных материалов в настоящее время не разработаны. Проектирование и строительство происходят параллельно с научно-техническими изысканиями, а иногда вынужденно опережают их. Однако, благодаря накопленному опыту по созданию глиняных барьеров безопасности, научно-техническому сопровождению этих работ, информации о мировых тенденциях, сложилась определенная практика в отношении требований к глинистым барьерным материалам, которая при условии ее развития и научно обоснования может стать основой для будущих нормативных документов.

Не показатели, содержащиеся в требованиях к глинистым барьерным материалам для существующих объектов [19], заслуживают включения в обязательный перечень. Так, коллоидальность и водопоглощение, взятые из ГОСТ 28177-89 «Глины формовочные бентонитовые»,

для барьерного материала не отражают какие-либо функциональные или технологические характеристики. То же относится к валовому химическому составу, который, в отличие от минерального состава, является косвенной характеристикой. В перечень нормативных требований целесообразно включить те показатели, от которых непосредственно зависят функциональные и технологические свойства барьерного материала:

- минеральный состав: главные минералы и предельные содержания вредных примесей (карбонаты, сульфиды, органические вещества);
- доля в смеси глинистой фракции и гранулометрический состав обломочных фракций;
- влажность, насыпная плотность и технологические характеристики (текучесть для сухих дисперсных материалов, деформационные и прочностные параметры материала в сухом и водонасыщенном состоянии);
- удельная поверхность и емкость катионного обмена (ЕКО);
- коэффициенты сорбционного распределения ( $K_d$ ) радионуклидов (Sr, Co, Cs, U, Pu, Am и других в зависимости от класса и вида РАО) с учетом физико-химических условий конкретного объекта;
- для проектного значения плотности скелета барьерного материала: коэффициент фильтрации воды ( $K_f$ ); коэффициент фильтрации газа в насыщенном водой материале; коэффициенты сорбционной емкости материала по радионуклидам; эффективные коэффициенты диффузии радионуклидов (как минимум — коэффициент самодиффузии воды) с учетом физико-химических условий конкретного объекта, капиллярное всасывание, давление набухания;
- способность материала к образованию коллоидных частиц, их миграционные

и сорбционные свойства по отношению к радионуклидам;

- устойчивость при взаимодействии с природно-техногенной системой, в том числе при радиационном воздействии, при температурном воздействии в циклах водонасыщение — замерзание — оттаивание — высыхание.

Для определения части приведенных выше характеристик, например фильтрации газа в поровой жидкости, коллоидных свойств, климатического циклического температурного воздействия, требуется разработка методик и оборудования. Вероятно, предлагаемый список может быть расширен, но для конкретного типа объекта не все характеристики могут быть обязательными. Конкретные перечни характеристик вместе с методиками их определения следует регламентировать исходя из вида и класса РАО. В отношении численных значений характеристик необходимо заметить, что они могут достаточно сильно различаться в зависимости от конструкции объекта, природно-климатических условий и геологического строения места его расположения, физико-химических условий среды. Из современных примеров, приведенных в [19], видны отличия в значениях показателей для однотипных по классу (3—4), но различных по конструкции и виду РАО Новоуральского ПЗРО и ПУГР «АД». Поэтому численные значения должны рассчитываться для конкретного проекта и являться частью проектной документации объекта.

При расчете основных функциональных характеристик барьерных материалов (коэффициенты сорбционного распределения, фильтрации, диффузии) необходимо основываться на физико-химических условиях нахождения ПЗРО (удельные активности выщелоченных из матрицы РАО радионуклидов в подземной воде, гидравлические градиенты, градиенты концентраций радионуклидов в поровом растворе глиняного барьера), которые вместе с нормируемыми характеристиками глинистых материалов определяют миграцию радионуклидов. Также необходимо принимать во внимание характеристики конструкционных материалов ПЗРО и вмещающих горных пород. Например, по экспериментальным данным, проницаемость нетрещиноватых гнейсов и амфиболитов, аналогичных породам, вмещающим ПЗРО НКМ, при комнатной температуре и эффективном давлении 15 МПа составляет не менее  $10^{-18}$  м<sup>2</sup> [20]. Это соответствует коэффициенту фильтрации для воды  $10^{-11}$  м/с. Очевидно, что нет никакой необходимости добиваться коэффициентов фильтрации в глиняных барьерах существенно ниже, чем во вмещающих породах, в которых

подземная вода циркулирует не через поры, а по трещинам, и коэффициент фильтрации превышает значение  $10^{-9}$  м/с [21].

### Модельные эксперименты для подтверждения барьерных свойств глинистых материалов

Макетные и натурные долгосрочные эксперименты должны решать две задачи. Во-первых, они должны подтверждать лабораторно определенные характеристики материалов в условиях комплексного воздействия внешних параметров в масштабе, приближенном к реальному объекту, во-вторых, результаты этих экспериментов могут быть использованы для верификации математических моделей эволюции объектов. Для проведения модельных экспериментов целесообразно использовать промышленно получаемые партии глинистых барьерных материалов.

Модельные эксперименты позволяют качественно повысить степень достоверности обоснования безопасности проектируемых объектов. Их можно разделить на макетные испытания, которые подтверждают работоспособность техногенной составляющей объекта, и натурные, в которых определяющую роль играет природная среда. Для тех и других разрабатываются экспериментальные стенды, которые испытываются в условиях исследовательских центров или в условиях объекта, например в подземной исследовательской лаборатории. Количество зарубежных работ, посвященных описанию натурных и макетных долгосрочных экспериментов, достаточно велико и требует специального обзора [22, 23].

Отечественный опыт работы по созданию барьеров на российских объектах (ПУГР «ЭИ-2» АО «СХК» в 2013—2015 гг., внутренние барьеры безопасности пункта консервации особых РАО ФГУП «ГХК» в 2017—2020 гг., 1-я очередь Новоуральского ПЗРО 3—4 классов ФГУП «НО РАО» в 2018—2020 гг.) подтвердил необходимость проверки качества промышленных партий глинистых материалов на полномасштабных макетах, моделирующих условия пунктов консервации и ПЗРО. В 2019 г. в АО «СХК» были разработаны несколько экспериментальных стендов и начаты макетные испытания опытно-промышленной партии глинистой барьерной смеси производства ГК «ПИК» (г. Красноярск). Приведем краткое описание двух из них.

#### Стенд для изучения самоуплотнения насыпного барьерного материала

В сухом состоянии барьерный материал отличается малыми значениями плотности, обычно лежащими в диапазоне 0,9—1,1 г/см<sup>3</sup>.

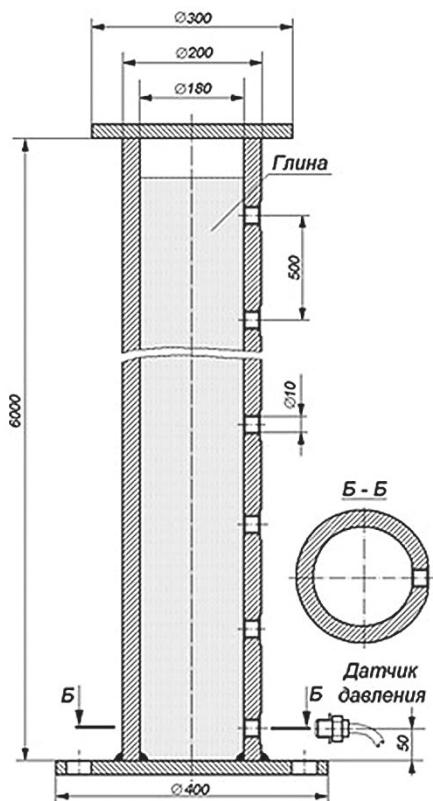


Рис. 6. Эскиз и внешний вид стенда для изучения самоуплотнения насыпного барьерного материала

После засыпки барьера следует ожидать его самоуплотнения, имеющего величину порядка  $0,2 \text{ г}/(\text{см}^3 \cdot \text{МПа})$ . Для изучения самоуплотнения барьерного материала сконструирован макет (рис. 6). Он представляет собой изолированную от попадания влаги трубу с внутренним диаметром 180 мм, в боковой части которой сделаны отверстия для установки тензометрических датчиков. Шаг установки датчиков — 500 мм.

С периодичностью 1 раз в сутки выполняются замеры усадки верхнего края засыпанного барьерного материала. По завершении усадки барьерного материала через отверстия в трубе по высоте будут отбираться пробы для определения плотности, пористости и коэффициента фильтрации самоуплотнившегося барьерного материала.

#### Макеты для изучения фильтрации воды в барьерном материале

Модельные эксперименты по фильтрации через барьерный материал проводятся на двух макетах (рис. 7):

- с подачей воды снизу (имитация поступления воды через дно приповерхностного ПЗРО);
- с подачей воды сверху (имитация поступления воды через перекрывающий экран приповерхностного ПЗРО).

Фильтрационные эксперименты на макетах проводятся путем нагнетания воды под

давлением через слой барьерного материала, засыпанного в стальную трубу. Вода в колонну подается под давлением азота до  $10 \text{ кг}/\text{см}^2$ , что позволяет поддерживать постоянный гидравлический градиент до  $I=100$  при длине колонны 1 м. В отверстия колонны устанавливаются средства измерения следующих типов:

- датчики для контроля давления набухания глинистого материала;
- датчики для оценки изменения значений pH в процессе движения воды через барьерный материал;
- датчики электрической проводимости для контроля продвижения фронта фильтрующейся воды.

Модельная вода на первом этапе эксперимента (водонасыщение сухого барьерного материала и выход на стационарную фильтрацию) по своему гидрогеохимическому составу должна соответствовать подземной воде приповерхностных горизонтов площадки АО «СХК». Когда процесс достигнет стационарного состояния, начнется подача воды с содержанием  $1 \text{ г}/\text{л}$  NaCl для определения коэффициента фильтрации в обводненном барьерном материале кондуктометрическим методом.

Ожидается, что первые результаты описанных макетных экспериментов будут представлены в конце 2020 г. Для натуральных экспериментов в

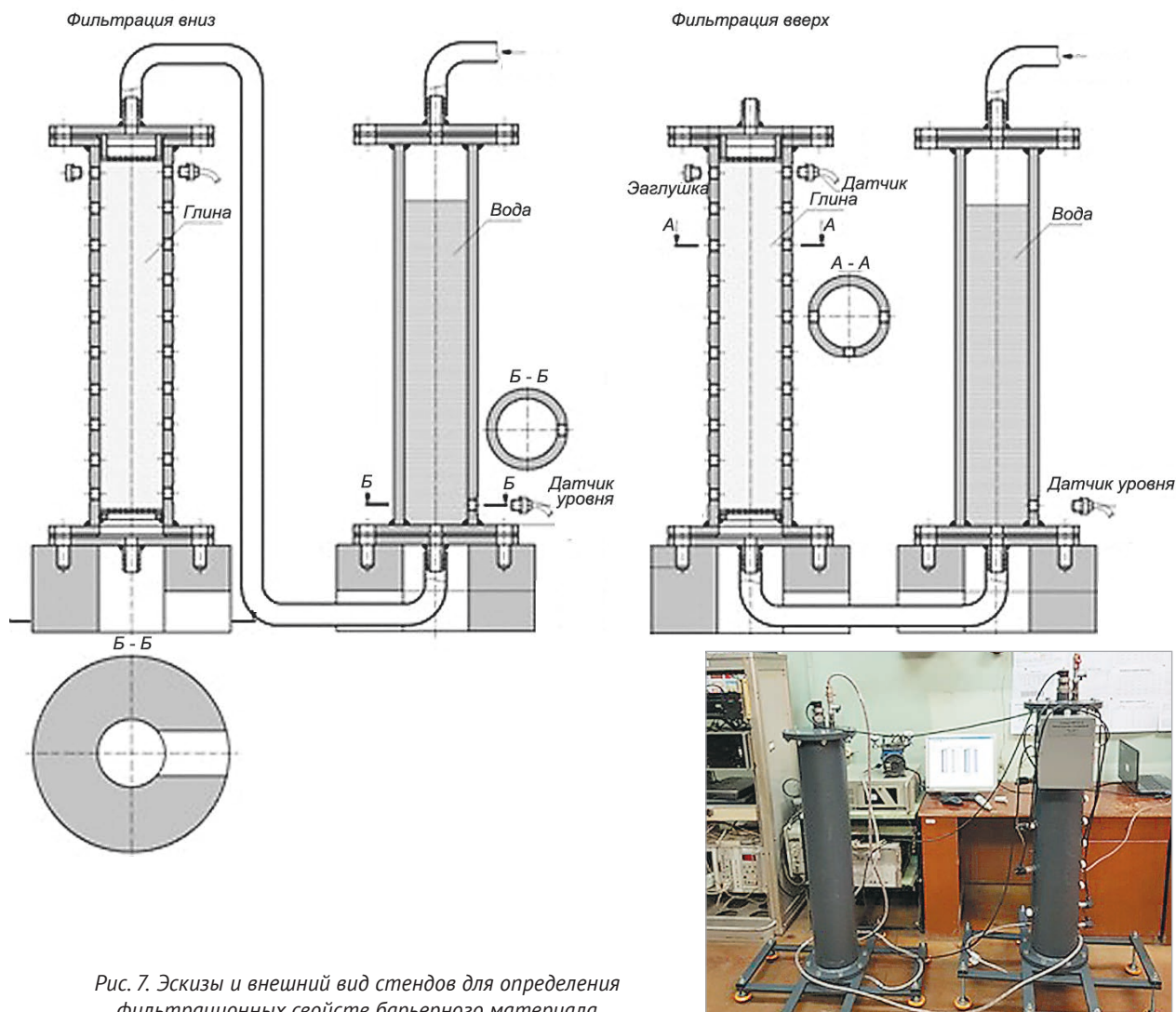


Рис. 7. Эскизы и внешний вид стенов для определения фильтрационных свойств барьерного материала

ПИЛ НКМ в настоящее время обсуждаются их принципиальные схемы, разрабатывается общий вид экспериментальных установок и их место в конструкции ПИЛ [24]. Реализация и испытания стенов для модельных натуральных экспериментов должны быть завершены ко времени окончания строительства ПИЛ в 2026 г. в соответствии с утвержденной стратегией создания ПГЗРО [25]. Для комплексного изучения взаимодействия матриц РАО классов 1 и 2, глинистых барьерных материалов и подземной воды предложен многоцелевой эксперимент МиГ.

### Моделирование взаимодействия матриц РАО и глиняных барьеров в условиях ПГЗРО (эксперимент МиГ)

Целью эксперимента является проверка функциональных характеристик главных материалов ИББ при захоронении РАО классов 1 и 2 (матриц РАО и материалов глиняных защитных барьеров в присутствии материалов упаковки РАО) в масштабе промышленного макета в реальных условиях в течение длительного

времени. В качестве источника радионуклидов (матрицы РАО) предлагается использовать модельное фосфатное стекло, аналогичное стеклу, производимому ФГУП «ПО «Маяк», с имитаторами радионуклидов и/или радионуклидными трассерами. Другие типы матриц РАО классов 1 и 2 и их упаковки также могут быть включены в эксперимент, когда о них будет получена более полная информация.

В ходе эксперимента будут создаваться и контролироваться физико-химические параметры, отражающие реальные условия ПГЗРО: повышенная температура матрицы РАО, моделирующая радиационную теплогенерацию, и повышенное давление жидкой фазы, имитирующее давление трещинно-порových подземных вод на глубине заложения ПГЗРО. Кроме этого, в ходе эксперимента будет измеряться давление на твердую фазу, определяемое предварительным уплотнением и давлением набухания глинистых материалов, а также изменением объема твердых фаз в результате фазовых превращений

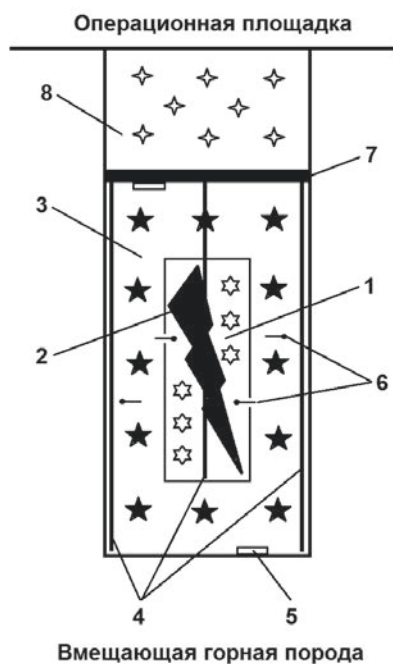


Рис. 8. Схема стенда для проведения натурного эксперимента МиГ (пояснения в тексте)

(растворение, осаждение, преобразование). После завершения эксперимента предполагается проведение исследования твердых материалов: матрицы, глины, материалов упаковки РАО, вмещающей горной породы на контакте с глиной. Планируется, что эксперимент продлится не более 5 лет.

Для его проведения предполагается разработать и создать экспериментальный стенд размером 800×2000 мм, включающий (рис. 8): стальной перфорированный контейнер с модельным стеклом или другой матрицей РАО (1), нагреватель (2), глинистый барьерный материал (3), систему нагнетания, измерения давления и отбора проб жидкости (4), тензометрические датчики давления (5), термопары (6), крышку (7), теплоизоляцию (8).

Эксперименты можно будет проводить как при вертикальном, так и при горизонтальном расположении экспериментального стенда. Для размещения стенда необходима горная выработка диаметром 800 мм и глубиной (длиной) 2000 мм в монолитном блоке породы без трещин, прожилков и зон изменения.

В результате эксперимента предполагается дать оценку интегральной защитной характеристике исследуемых материалов и их отдельным свойствам: скорости деградации матриц РАО, изменению радионуклидного и макрокомпонентного состава подземной воды в результате выщелачивания матриц РАО, фильтрационным и диффузионно-сорбционным характеристикам глиняных барьеров и др. Попутно

могут быть оценены коррозионные свойства и скорость деградации стальных и бетонных упаковок РАО, коэффициент фильтрации вмещающих горных пород, теплофизические свойства барьерных материалов в сухом и водонасыщенном состоянии. Важно, что оценка исследуемых параметров будет выполняться как в процессе эксперимента, так и по конечному результату.

## Заключение

Смешанные материалы обладают более универсальными свойствами по сравнению с мономинеральными, что может быть предпочтительно в условиях сложных природно-техногенных систем захоронения РАО. Полимнеральные глины, как правило не разрабатываемые в промышленном масштабе (местное сырье), могут быть хорошим аналогом смешанных материалов для создания глиняных защитных барьеров радиационно опасных объектов. Для улучшения отдельных характеристик смесей и полиминерального сырья целесообразно использовать минеральные добавки.

Возможность применения глинистых материалов при создании барьеров безопасности должна быть подтверждена численными значениями их функциональных характеристик, определенными для проектного значения плотности скелета. Перечень этих характеристик включает: деформационные и прочностные параметры материала в водонасыщенном состоянии; емкость катионного обмена; коэффициенты сорбционного распределения радионуклидов с учетом физико-химических условий конкретного объекта; коэффициент фильтрации воды; коэффициент фильтрации газа в насыщенном водой материале; эффективные коэффициенты поровой диффузии радионуклидов; капиллярное всасывание; давление набухания.

Перечень барьерных характеристик должен уточняться в зависимости от конкретного типа объекта, исходя из его конструкции, места размещения, вида и класса РАО. При определении численных значений основных функциональных параметров (коэффициенты сорбционного распределения, фильтрации, диффузии) необходимо основываться на физико-химических характеристиках объекта (удельные активности выщелоченных из матрицы РАО радионуклидов в подземной воде, гидравлические градиенты, градиенты концентраций радионуклидов в поровом растворе глиняного барьера). Также необходимо принимать во внимание характеристики конструкционных материалов объекта и вмещающих горных пород.

Для проверки промышленно произведенных глинистых барьерных материалов кроме лабораторных испытаний необходимы долгосрочные модельные эксперименты как на макетах, имитирующих условия объекта, так и в условиях натуральных экспериментов в ПИЛ.

### Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

### Литература

1. Мартынов К. В., Захарова Е. В., Дорофеев А. Н., Зубков А. А., Прищеп А. А. Использование глинистых материалов для создания защитных барьеров радиационно опасных объектов // Радиоактивные отходы. 2020. № 3 (12). С. 39–53. DOI: 10.25283/2587-9707-2020-3-39-53.
2. Мартынов К. В., Жаркова В. О., Захарова Е. В. Фильтрация воды через глиняные барьеры безопасности ПЗРО // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2018. С. 425–428. — URL: <http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/2018/Труды ВЕСЭМПГ-2018.pdf> (дата обращения 17.06.2020).
3. Wang Q., Tang A. M., Cui Y.-J., Delage P., Barnichon J.-D., Ye W.-M. The effects of technological voids on the hydro-mechanical behaviour of compacted bentonite-sand mixture // Soils and Foundations. 2013. Vol. 53. No. 2. P. 232–245.
4. Zhu C.-M., Ye W.-M., Chen Y.-G., Chen B., Cui Y.-J. Influence of salt solutions on the swelling pressure and hydraulic conductivity of compacted GMZ01 bentonite // Engineering Geology. 2013. Vol. 166. P. 74–80.
5. Horpibulsuk S., Yangsukkaseam N., Chinkulkijniwat A., Du Y. J. Compressibility and permeability of Bangkok clay compared with kaolinite and bentonite // Applied Clay Science. 2011. Vol. 52. No. 1–2. P. 150–159.
6. Мартынов К. В., Жаркова В. О., Захарова Е. В. Фильтрационные свойства глинистых барьерных материалов // Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН — 90 лет: Сборник научных трудов. М.: ИФХЭ РАН, 2019. С. 174–175.
7. Мартынов К. В., Жаркова В. О., Захарова Е. В. Компрессионные и фильтрационные свойства барьерных материалов // Глины и глинистые минералы: VI Российская Школа по глинистым минералам Argilla Studium — 2019 и IV Российское Собрание по глинам и глинистым минералам

ГЛИНЫ — 2019: Материалы докладов. М.: ИГЕМ РАН, 2019. С. 265–268.

8. Xu L., Ye W. M., Ye B. Gas break through in saturated compacted GaoMiaoZi (GMZ) bentonite under rigid boundary conditions // Canadian Geotechnical Journal. 2017. Vol. 54. No. 8. P. 1139–1149.
9. Carbonell B., Villar M. V., Martín P. L., Gutiérrez-Álvarez C. Gas transport in compacted bentonite after 18 years under barrier conditions // Geomechanics for Energy and the Environment. 2019. Vol. 17. P. 66–74.
10. Мартынов К. В., Жаркова В. О., Захарова Е. В. Определение давления набухания и капиллярного всасывания глинистых материалов для барьеров безопасности // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2019. С. 387–390. — URL: <http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/2019/Труды ВЕСЭМПГ-2019.pdf> (дата обращения 17.06.2020)
11. Meier L. P., Kahr G. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine // Clays and Clay Minerals. 1999. Vol. 47. No. 3. P. 386–388.
12. Орлов Д. С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992. 400 с.
13. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Anal. Chem. 1979. Vol. 51. No. 7. P. 844–851.
14. Мартынов К. В., Коневник Ю. В., Захарова Е. В. Барьерные свойства кристаллических горных пород при миграции радионуклидов // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 4. С. 371–378.
15. Tachia Y., Yotsujia K., Suyama T., Ochs M. Integrated sorption and diffusion model for bentonite. Part 2: porewater chemistry, sorption and diffusion modeling in compacted systems // Journal of Nuclear Science and Technology. 2014. Vol. 51. No. 10. P. 1191–1204.
16. Ochs M., Talerico C. SR-Can. Data and uncertainty assessment. Migration parameters for the bentonite buffer in the KBS-3 concept. Technical Report TR-04-18. Stockholm, 2004. 155 p.
17. Garcia-Gutierrez M., Cormenzana J. L., Missana T. et al. Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite // J. Iber. Geol. 2006. Vol. 32. No. 1. P. 37–53.
18. Martynov K. V., Konstantinova L. I., Konevnik Yu. V., Proshin I. M., Zakharova E. V. Tritium diffusion through pore solution of crystal rocks (gneiss, lamprophyre) // Experiment in Geosciences. 2014. Vol. 20. No. 1. P. 94–97.
19. Захарова Е. В., Мартынов К. В. Требования к барьерным глинистым материалам для захоронения

- и консервации радиационно опасных объектов // Глины и глинистые минералы: VI Российская Школа по глинистым минералам Argilla Studium — 2019 и IV Российское Собрание по глинам и глинистым минералам ГЛИНЫ — 2019: Материалы докладов. М.: ИГЕМ РАН, 2019. С. 257–259. — URL: [https://elibrary.ru/download/elibrary\\_42530314\\_97722756.pdf](https://elibrary.ru/download/elibrary_42530314_97722756.pdf) (дата обращения 17.06.2020).
20. Шмонов В. М., Витовтова В. М., Жариков А. В. Флюидная проницаемость пород земной коры. М.: Научный мир, 2002. 216 с.
21. Кочкин Б. Т., Мальковский В. И., Юдинцев С. В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). М.: ИГЕМ РАН, 2017. 384 с.
22. Dixon D., Chandler N., Graham J., and Gray M. N. Two large-scale sealing tests conducted at Atomic Energy of Canada's underground research laboratory: the buffer-container experiment and the isothermal test // Can. Geotech. J. 2002. Vol. 39. P. 503–518.
23. Fernández A. M., Villar M. V. Geochemical behaviour of a bentonite barrier in the laboratory after up to 8 years of heating and hydration // Applied Geochemistry. 2010. Vol. 25. No. 6. P. 809–824.
24. Абрамов А. А., Большов Л. А., Дорофеев А. Н., Игин И. М., Казаков К. С., Красильников В. Я., Линге И. И., Трохов Н. Н., Уткин С. С. 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.
25. Стратегия создания пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. 2018. № 2 (3). С. 114–120.

### Информация об авторах

Мартынов Константин Валентинович, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (119071, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4), e-mail: mark0s@mail.ru.

Захарова Елена Васильевна, кандидат химических наук, заведующая лабораторией, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (119071, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4), e-mail: zakharova@ipc.rssi.ru.

Дорофеев Александр Николаевич, кандидат технических наук, руководитель проектного офиса «Формирование единой государственной системы обращения с РАО», Госкорпорация «Росатом» (119017, Москва, ул. Большая Ордынка, д. 24), e-mail: ANDorofeev@rosatom.ru.

Зубков Андрей Александрович, кандидат геолого-минералогических наук, начальник лаборатории геотехнологического мониторинга, Акционерное общество «Сибирский химический комбинат» (636039, Томская область, г. Северск, ул. Курчатова, д. 1), e-mail: SHK@seversk.tomsknet.ru.

Прищеп Александр Александрович, директор по развитию, ООО «СИБЕР» (662521, Красноярский край, Березовский район, п. г. т. Березовка, ул. Полевая, 2Д), e-mail: aa.prishchep@gmail.com.

### Библиографическое описание статьи

Мартынов К. В., Захарова Е. В., Дорофеев А. Н., Зубков А. А., Прищеп А. А. Функциональные свойства глинистых материалов для защитных барьеров радиационно опасных объектов // Радиоактивные отходы. 2020. № 4 (13). С. 42–57. DOI: 10.25283/2587-9707-2020-4-42-57.

## PERFORMANCE OF CLAY MATERIALS CONSTITUTING TO SAFETY BARRIERS IN RADIATION HAZARDOUS FACILITIES

Martynov K. V.<sup>1</sup>, Zakharova E. V.<sup>1</sup>, Dorofeev A. N.<sup>2</sup>, Zubkov A. A.<sup>3</sup>, Prishchep A. A.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup>State Corporation “Rosatom”, Moscow, Russia

<sup>3</sup>Joint stock company “Siberian Chemical Combine”, Seversk, Tomsk Region, Russia

<sup>4</sup>SIVER LLC, Berezovka, Krasnoyarsk Territory, Russia

Article received on September 17, 2020

The paper elaborates on the characteristics of clays and clay materials governing functional properties (performance) of clay barriers. It considers methods applied to identify these characteristics with relevant examples being provided.

Criteria were proposed to select the required and sufficient numerical values of these characteristics (requirements) considered appropriate for the barrier materials. The paper discusses operating and envisaged test installations designed for mock-up and field tests of clay barrier materials.

**Keywords:** radioactive waste, clay materials, safety barriers, compression and filtration tests, deformation, capillary suction, swelling pressure, hydraulic conductivity, cation exchange capacity, sorption distribution coefficient, sorption capacity coefficient, effective diffusion coefficient, underground research laboratory, mock-up and field experiments.

### Acknowledgments

The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

### References

1. Martynov K. V., Zakharova E. V., Dorofeev A. N., Zubkov A. A., Prishchep A. A. Use of Clay Materials in the Construction of Protective Barriers at Radiation Hazardous Facilities. *Radioaktivnye otkhody – Radioactive Waste*, 2020, no. 3 (12), pp. 39–53. DOI: 10.25283/2587-9707-2020-3-39-53.
2. Martynov K. V., Zharkova V. O., Zakharova E. V. Fil'tratsiya vody cherez glinyanye bar'ery bezopasnosti PZRO [Filtration of Water Through Clay Safety Barriers of DFRW]. *Trudy Vserossiyskogo yezhegodnogo seminar po eksperimental'noy mineralogii, petrologii i geokhimii* [Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry]. Moscow, 2018, April 18–19. Pp. 425–428. URL: <http://www.geokhi.ru/rasempg/SharedDocuments/2018/Труды ВЕСЭМПГ-2018.pdf> (accessed 17.06.2020).
3. Wang Q., Tang A. M., Cui Y.-J., Delage P., Barnichon J.-D., Ye W.-M. The effects of technological voids on the hydro-mechanical behaviour of compacted bentonite–sand mixture. *Soils and Foundations*, 2013, vol. 53, no. 2, pp. 232–245.
4. Zhu C.-M., Ye W.-M., Chen Y.-G., Chen B., Cui Y.-J. Influence of salt solutions on the swelling pressure and hydraulic conductivity of compacted GMZ01 bentonite. *Engineering Geology*, 2013, vol. 166, pp. 74–80.
5. Horpibulsuk S., Yangsukkaseam N., Chinkulki-jniwat A., Du Y. J. Compressibility and permeability of Bangkok clay compared with kaolinite and bentonite. *Applied Clay Science*, 2011, vol. 52, no. 1–2, pp. 150–159.
6. Martynov K. V., Zharkova V. O., Zakharova E. V. Fil'tracionnye svoystva glinistykh bar'ernykh materialov [Filtration Properties of Clay Barrier Materials]. *Institut fizicheskoy khimii i elektrokhimii im. A. N. Frumkina RAN – 90 let*. [Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences – 90 years]. Moscow, IPCE RAS Publ., 2019. Pp. 174–175.
7. Martynov K. V., Zharkova V. O., Zakharova E. V. Kompessionnye i fil'tracionnye svoystva bar'ernykh materialov [Compression and filtration properties of barrier materials]. *VI Rossiyskaya Shkola po glinistym mineralam Argilla Studium-2019 i IV Rossiyskoye Soveshchaniye po glinam i glinistym mineralam GLINY-2019* [Clays and Clay Minerals: VI Russian School of Clay Minerals Argilla Studium – 2019 and IV Russian Meeting on Clays and Clay Minerals CLAY – 2019. Proceedings]. Moscow, IGEM RAS Publ., 2019. P. 265–268.
8. Xu L., Ye W. M., Ye B. Gas breakthrough in saturated compacted GaoMiaoZi (GMZ) bentonite under rigid boundary conditions. *Canadian Geotechnical Journal*, 2017, vol. 54, no. 8, pp. 1139–1149.
9. Carbonell B., Villar M. V., Martín P. L., Gutiérrez-Álvarez C. Gas transport in compacted bentonite after 18 years under barrier conditions. *Geomechanics for Energy and the Environment*, 2019, vol. 17, pp. 66–74.
10. Martynov K. V., Zharkova V. O., Zakharova E. V. Opredeleniye davleniya nabukhaniya i kapillyarnogo vsasyvaniya glinistykh materialov dlya bar'yerov bezopasnosti [Evaluation of Swelling Pressure and Capillary Suction for Clay Materials Constituting to Safety Barriers]. *Trudy Vserossiyskogo yezhegodnogo seminar po eksperimental'noy mineralogii, petrologii i geokhimii* [Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry]. Moscow, 2019 April 16–17. Moscow, GEOKHI RAS, 2019, pp. 387–390. URL: <http://www.geokhi.ru/rasempg/SharedDocuments/2019/Труды ВЕСЭМПГ-2019.pdf> (accessed 17.06.2020).
11. Meier L. P., Kahr G. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, 1999, vol. 47, no. 3, pp. 386–388.
12. Orlov D. S. *Khimiya pochv* [Soil Chemistry]. Moscow, Moscow State University Publ., 1992. 400 p.
13. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 1979, vol. 51, no. 7, pp. 844–851.
14. Martynov K. V., Konevnik Yu. V., Zakharova E. V. Bar'ernye svoystva kristallicheskiykh gornykh porod pri migratsii radionuklidov [Barrier Properties of Crystalline Rocks in Radionuclide Migration]. *Radiokhimiya – Radiochemistry*, 2017, vol. 59, no. 4, pp. 371–378.
15. Tachia Y., Yotsujia K., Suyamaa T., Ochs M. Integrated sorption and diffusion model for bentonite. Part 2: porewater chemistry, sorption and

- diffusion modeling in compacted systems. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2014, vol. 51, no. 10, pp. 1191–1204.
16. Ochs M., Talerico C. SR-Can. Data and uncertainty assessment. Migration parameters for the bentonite buffer in the KBS-3 concept. *Technical Report TR-04-18*. Stockholm, 2004. 155 p.
17. Garcia-Gutierrez M., Cormenzana J. L., Misana T. et al. Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *J. Iber. Geol.*, 2006, vol. 32, no. 1, pp. 37–53.
18. Martynov K. V., Konstantinova L. I., Konevnik Yu. V., Proshin I. M., Zakharova E. V. Tritium diffusion through pore solution of crystal rocks (gneiss, lamprophyre). *Experiment in Geosciences*, 2014, vol. 20, no. 1, pp. 94–97.
19. Zakharova E. V., Martynov K. V. Trebovaniya k bar'ernym glinistym materialam dlya zakhoroneniya i konservatsii radiatsionno opasnykh ob'ektov [Requirements to Barrier Clay Materials Applied to Entomb and Backfill Radiation Hazardous Facilities]. *Gliny i glinistyye mineraly: VI Rossiyskaya Shkola po glinistym mineralam Argilla Studium – 2019 i IV Rossiyskoye Soveshchaniye po glinam i glinistym mineralam GLINY – 2019. Materialy dokladov* [Clays and Clay Minerals: VI Russian School of Clay Minerals Argilla Studium – 2019 and IV Russian Meeting on Clays and Clay Minerals CLAY – 2019. Proceedings. Moscow, IGEM RAS Publ., 2019. Pp. 257–259.
20. Shmonov V. M., Vitovtova V. M., Zharikov A. V. *Flyuidnaya pronitsaemost' porod zemnoi kory* [Fluid Permeability of Crustal Rocks]. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2002. 216 p.
21. Kochkin B. T., Malkovskiy V. I., Yudinsev S. V. *Nauchnye osnovy otsenki bezopasnosti geologicheskoy izolyatsii dolgozhivushchikh radioaktivnykh otkhodov (Yeniseyskiy proyekt)* [Scientific Basis for the Safety Assessment of Geological Disposal of Long-lived Radioactive Waste (Yenisei Project)]. Moscow, IGEM RAN Publ., 2017. – 384 p.
22. Dixon D., Chandler N., Graham J., and Gray M. N. Two large-scale sealing tests conducted at Atomic Energy of Canada's underground research laboratory: the buffer-container experiment and the isothermal test. *Can. Geotech. J.*, 2002, vol. 39, pp. 503–518.
23. Fernández A. M., Villar M. V. Geochemical behaviour of a bentonite barrier in the laboratory after up to 8 years of heating and hydration. *Applied Geochemistry*, 2010, vol. 25, no. 6, pp. 809–824.
24. 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: ehvolyutsionnaya prarabotka oblika [Underground Research Laboratory in the Nizhnekanskiy Massif: Evolutionary Design Study]. *Radioaktivnye otkhody – Radioactive Waste*, 2020, no. 1 (10), pp. 9–21. DOI: 10.25283/2587-9707-2020-1-9-21.
25. Strategiya sozdaniya punkta glubinnogo zakhoroneniya radioaktivnykh otkhodov [Strategy for the development of RW deep disposal facility]. *Radioaktivnye otkhody – Radioactive Waste*, 2018, no. 2 (3), pp. 114–120.

---

## Information about the authors

*Martynov Konstantin Valentinovich*, PhD., leading researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences (31, Leninsky prosp., Moscow, 119071, Russia), e-mail: mark0s@mail.ru.

*Zakharova Elena Vasilievna*, PhD., head of laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences (31, Leninsky prosp., Moscow, 119071, Russia), e-mail: zakharova@ipc.rssi.ru.

*Dorofeev Aleksander Nikolaevich*, PhD, Head of the Project Office on the Development of a Unified Radioactive Waste Management System, State Corporation “Rosatom” (24, Bolshaya Ordynka st., Moscow, 119017, Russia), e-mail: ANDorofeev@rosatom.ru.

*Zubkov Andrey Aleksandrovich*, PhD, Head of laboratory, Joint stock company “Siberian Chemical Combine” (1, Kurchatov st., Seversk, Tomsk Region, 636039, Russia), e-mail: SHK@seversk.tomsknet.ru.

*Prishchep Alexander Alexandrovich*, Development Director, SIVER LLC (2D, Polevaya st., Berezovka, Berezovsky District, Krasnoyarsk Territory, 662521, Russia), e-mail: aa.prishchep@gmail.com.

## Bibliographic description

Martynov K. V., Zakharova E. V., Dorofeev A. N., Zubkov A. A., Prishchep A. A. Performance of Clay Materials Constituting to Safety Barriers in Radiation Hazardous Facilities. *Radioactive Waste*, 2020, no. 4 (13), pp. 42–57. (In Russian). DOI: 10.25283/2587-9707-2020-4-42-57.