

3. Шпирт М.Я., Володарский И.Х., Зекель Л.А. Закономерности поведения малых элементов в процессах переработки углей. Российский химический журнал. Т. XXX VIII, №5, 1994. — С. 43–47.
4. Капинус Е.И., Шпильный С.А. и др. Зола и шлаки каменных углей Донбасса как источник извлечения цветных металлов. Экотехнологии и ресурсосбережение, 1996. — № 5–6. — С. 85–91.
5. Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. — М.: Химия, 1990. — 239 с.
6. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. — Екатеринбург, 2002. — 422 с.
7. Высоцкий С.П., Мاستика Ю.С. и др. Десульфурация и обогащение углей перед их сжиганием на ТЭС. Энергетика и электрификация, 1993. — № 3. — С. 53–56.

© Панов Б.С., Янковская Э.В., Лаптиенко А.Я., Басанцева М.Е., 2004

УДК 621.039.7

Канд. геол.-мин. наук ШАБАЛИН Б.Г. (ИГОС НАН и МНС Украины)

ТЕХНОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Вследствие увеличения удельного веса атомной энергии в мире возрастает количество отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и высокоактивных отходов (ВАО), образующихся при его переработке.

В настоящее время ОЯТ изымают и выдерживают в воде в специальных бассейнах — отстойниках, а потом в централизованных хранилищах (водных или сухих) для снижения активности за счет распада кратко существующих изотопов. По истечении сроков выдержки в промежуточном хранилище топливо должно быть направлено или на химическую переработку, или в специализированное хранилище для долговременного хранения, или на захоронение.

Использование ядерной энергии базируется на применении замкнутого или открытого ядерного топливного циклов (ЯТЦ). Замкнутый ядерный топливный цикл это цикл, в котором ОЯТ, выгруженное из реактора, перерабатывается для изъятия урана и плутония с целью повторного изготовления в качества ядерного топлива. Открытый ЯТЦ — цикл, в котором отсутствующая переработка ОЯТ. Замкнутый ЯТЦ снижает затраты урана, привлекает в цикл плутоний, уменьшает радиоактивность и токсичность материалов для пожизненного сохранения, упрощает нераспространение ядерных материалов, обеспечивает стабильную работу атомных станций независимо от добычи урана, а также использование ценных радионуклидов и трансурановых элементов.

На сегодня химическая переработка ОЯТ для изготовления новых топливных элементов осуществляется в России, Франции и Великобритании, а также планируется в Японии, Китае и Индии. Германия отправляет ОЯТ на переработку в Англию и Францию. Все эти страны рассматривают ОЯТ как ценное энергетическое сырье. Мировая практика переработки ОЯТ предусматривает выделение из него и очистку только урана и плутония с направлением основной массы радионуклидов в высокоактивные отходы. Вместе с тем некоторые радионуклиды (^{237}Np , ^{244}Cm , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{99}Tc , платиновые металлы и другие) могут быть использованы в других областях промышленности. В таблице 1 приведены основные радиоизотопы ВАО, образующиеся при переработке ОЯТ.

Табл. 1. Основные радиоизотопы высокоактивных отходов, образующиеся при переработке отработавшего ядерного топлива [1]

Продукты распада и коррозии (β - и γ -излучатели)		Трансурановые элементы (α -излучатели)	
Радионуклид	$T_{1/2}$, лет	Радионуклид	$T_{1/2}$, лет
^{90}Sr	29	^{237}Np	2.1×10^6
^{93}Zr	1.5×10^6	^{239}Np	6.4×10^3
^{99}Tc	2.1×10^5	^{238}Pu	89.9
^{106}Ru	1	^{239}Pu	2.4×10^4
^{126}Sn	10^5	^{240}Pu	6.5×10^3
^{129}I	1.7×10^7	^{241}Pu	14
^{137}Cs	30	^{242}Pu	3.78×10^5
^{147}Pm	2.6	^{241}Am	433
^{151}Sm	93	^{242}Am	152
^{152}Eu	12.7	^{243}Am	7.3×10^3
^{154}Eu	16	^{242}Cm	0.44
^{55}Fe	2.6	^{243}Cm	28
^{59}Ni	7.5×10^4	^{244}Cm	17.9
^{60}Co	5.24	^{245}Cm	8.5×10^3
^{63}Ni	96	^{246}Cm	4.76×10^3

В 60–70-е годы XX столетия при разработке и создании первых «советских» блоков РБМК (реактор большой мощности канальный) считалось, что их ОЯТ в отличие от топлива ВВЕР (водо-водяной энергетический реактор) не подлежит переработке и после выдержки в хранилищах должно быть захоронено. Почти вдвое меньшее выгорание, соответственно большой объем топлива при низкой концентрации ^{235}U и Pu делают до сих пор его переработку нерентабельной. Имобилизация образующихся при переработке ОЯТ ВАО в стеклянные матрицы, — единственная промышленно используемая в настоящее время технологическая схема.

В последние годы возник целый ряд проблем, касающийся возможности остеклованных материалов играть роль надежных иммобилизаторов длительно существующих РН относительно многочисленных факторов, характеризующих как сами отходы, так и определяющие влияние на них окружающей среды, в частности, устойчивость стекла в природной среде захоронения при повышенных температурах в присутствии водно-солевых растворов [2]. В связи с чем надежность локализации длительно существующих РН и продуктов их распада требует разработки более надежного материала для захоронения, к которому относятся кристаллические минералоподобные матрицы (КМ) — искусственные аналоги минералов. Поиск «фаз-носителей» основан на изучении наиболее устойчивых природных минералов как породообразующих так и акцессорных, характерных для горных пород того или иного массива, выбранного для захоронения отходов. Одним из наиболее общих подходов решения этой проблемы служит разработка концепции фазового и химического соответствия матрицы — фиксатора РАО вмещающим породам. Керамика на основе минеральных «фаз-носителей», аналогичная минералам выбранного типа горных пород, является наиболее эффективным материалом для длительной изоляции РАО в толще тех же самих пород. Задача состоит в том, чтобы среди природных минералов с высокой изоморфной емкостью подобрать твердые растворы, способные концентрировать наиболее опасные РН РАО. В таблице 2 приведен перечень наиболее полезных минералов, предназначенных для иммобилизации РАО.

Табл. 2. Минералы — потенциальные концентраторы элементов радиоактивных отходов

Минерал	Формула минерала	Элементы РАО, изоморфно фиксирующиеся в минералах
Главные породообразующие минералы		
Полевой шпат	$(\text{Na,K,Ca})(\text{Al,Si})_4\text{O}_8$	Ge, Rb, Sr, Ag, Cs, Ba, La ... Eu, Tl
Нефелин	$(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$	Na, K, Rb, Cs, Ge
Содалит	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$	Na, K, Rb, Cs (?), Ge, I, Br, Mo
Оливин	$(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$	Fe, Co, Ni, Ge
Пироксен	$(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_6$	Na, Al, Ti, Cr, Fe, Ni
Цеолиты	$(\text{Na,Ca})[(\text{Al,Si})_n\text{O}_m]\text{K}^*\cdot x\text{H}_2\text{O}$	Co, Ni, Rb, Sr, Cs, Ba
Акцессорные минералы		
Перовскит	$(\text{Ce,Na,Ca})_2(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_6$	Sr, Y, Zr, Ba, La, Dy, Th, U
Апатит	$(\text{Ca,PЗЭ})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,OH})$	Y, La ... Dy, I (?)
Монацит	$(\text{PЗЭ})\text{PO}_4$	Y, La ... Dy, Th
Сфен	$(\text{Ca,PЗЭ})\text{TiSiO}_5$	Mn, Fe, Co (?), Ni, Sr, Y, Zr, Ba, La ... Dy
Цирконолит	$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$	Sr, Y, Zr, La ... Dy, Th, U
Циркон	ZrSiO_4	Y, La ... Dy, Zr, Th, U

При подготовке к подземному захоронению жидких ВАО с длительно существующими РН разрабатываются две новые технологии, коренным образом изменяющие общую стратегию подземного захоронения [3]. Первая их них — технология фракционирования всех жидких ВАО на актиноидную, редкоземельную и цезий-стронцевую фракции. Вторая — технология синтеза высокоустойчивых минералоподобных материалов, являющихся аналогами природных минералов, и выбранных на основе геохимической стабильности и способности включать в свою кристаллическую решетку наиболее опасные длительно существующие РН, содержащиеся в ВАО, на основе механизма изоморфного замещения. Для иммобилизации цезий-стронцевой фракции предложена керамика на основе голландита, полевого шпата, для актиноидной и редкоземельной фракций весьма эффективными являются минеральные матрицы на основе цирконолита, циркона, монацита, граната и др.

Концепция прямого захоронения ОЯТ без химической переработки поддерживается такими странами как США, Канада, Швеция, Финляндия и Испания. ОЯТ в этих странах рассматривается как отходы и подлежит захоронению. В настоящее время разрабатываются различные минералоподобные материалы для омоноличивания ОЯТ и последующего его захоронения [4,5].

Глубинное захоронение ОЯТ и ВАО в стабильных геологических формациях, согласно рекомендаций МАГАТЕ [6], является основным способом безопасной изоляции таких отходов на сотни тысяч и больше лет. Большинство стран при разработке своих систем геологической изоляции отходов придерживаются многобарьерной системы защиты при захоронении ВАО и ОЯТ, которая основывается на применении защитных барьеров, гарантирующих изоляцию от окружающей среды на время, необходимое для распада наиболее опасных РН. Отметим, что до сих пор ни одна страна не приступила к промышленной реализации технологии захоронения ОЯТ или отходов от его переработки и большинство стран придерживаются концепции отложенного решения (долговременного контролируемого хранения) в отношении обращения с ОЯТ, то есть отсрочки его химической переработки (или захоронения) за счет продолжительной контролируемой выдержки.

Украина в настоящее время развивает ядерную энергетику на основе открытого топливного цикла. В соответствии с Законом Украины «О обращении с радиоак-

тивными отходами» (статья 5) принятие решений относительно размещения, проектирования, строительства хранилищ для захоронения длительно существующих РАО принадлежит к исключительной компетенции Верховного Совета Украины. В этом же законе (статья 17) определено, что ОЯТ не является отходами и подлежит бессрочному хранению. Это связано с тем, что в Украине не принято окончательное решение о выборе типа реакторов АЭС нового поколения и, соответственно, типа ядерного топлива, которое будет использоваться. Вместе с тем, Законом Украины «О ратификации Объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами» (статья 10) определено, что страна, которая ратифицировала указанную конвенцию, может самостоятельно принимать решение о захоронении РАО ОЯТ или некоторых его партий, например, ОЯТ реакторов РБМК, или поврежденных ТВЕЛ, ТВС. На сегодня в Украине химическая переработка ОЯТ реакторов РБМК не предусмотрена, и считается, что оно должно быть захоронено в геологические формации. ОЯТ реакторов ВВЕР отправляется с оплатой в Россию либо на переработку (ВВЕР-440), либо на долгосрочное хранение (ВВЕР-1000). При этом оплата услуг российским предприятиям составляет ежегодно 50 и более млн. долларов США [7].

После окончательной переработки ОЯТ, извлечения из него изотопов урана и плутония (больше 95% по весу) и других полезных изотопов оставшиеся ВАО должны быть возвращены в Украину для долгосрочного хранения или захоронения (называются различные сроки возврата: 2007 или 2010 год). Украина не только лишается 95% уранового сырья и полезных изотопов, но и фактически оплачивает развитие предприятий ядерного топливного цикла России, испытывая значительные финансовые трудности при создании собственной инфраструктуры обращения с ОЯТ (ВАО) и решении других проблем ядерной энергетики.

Отсутствие специализированных хранилищ ОЯТ на АЭС (за исключением ЗАЭС) или Национального хранилища несет угрозу стабильной работе украинских АЭС в случае отказа России от его приема, что может привести к полной остановке АЭС из-за невозможности перегрузки ОТВС на свежие. Кроме того, на сегодня в Украине сложилась ситуация, при которой с учетом ограниченных объемов бассейнов выдержки и ограниченного времени хранения в бассейнах выдержки ОТВС как реакторов ВВЕР, так и реакторы РБМК, все топливо необходимо перезагружать в сухие контейнеры.

Вполне очевидно, что эта ситуация неудовлетворительна как в экономическом, так и политическом плане, и необходимо развивать собственную инфраструктуру для длительного хранения/захоронения ОЯТ. В этом плане необходимо рассмотреть различные конкурентноспособные варианты относительно практических задач размещения, организации проектирования и строительства хранилищ для хранения/захоронения ОЯТ, учитывая вышеупомянутые реалии. Это даст возможность выбора наилучшего варианта решения этой проблемы. Необходимость долгосрочного хранения ОЯТ (с обеспечением возможности его изъятия), предварительные технико-экономические расчеты и наличие возможной террористической опасности приводят к выводу о преимуществе его хранения в хранилище/могильнике геологического типа, в сравнении со строительством поверхностных хранилищ сухого типа на промплощадках каждой из АЭС Украины. С учетом социальных, транспортных проблем, необходимости соблюдения радиационной безопасности и минимизации площади отчужденных земель за пределами Чернобыльской зоны отчуждения (ЗО) для решения проблем, связанных со строительством такого централизованного хранилища, ЗО или близлежащие к ней территории представляются оптимальными для

его строительства. Такое хранилище/могильник представляется комбинированным, то есть пригодным не только к продолжительному хранению ОЯТ, но и должно учитывать проблемы обращения с топливосодержащими материалами и другими РАО объекта «Укрытие», с высокоактивными РАО, которые будут образовываться при снятии из эксплуатации ядерных установок (в первую очередь это касается остановленной Чернобыльской АЭС).

В настоящее время одним из перспективных вариантов захоронения ВАО (ОЯТ) и длительно существующих отходов в Украине считается его удаление в граниты Коростенского плутона Украинского щита, часть которого располагается в ЗО [8,9]. Для определения возможности строительства в рапакивигранитах северной части Коростенского плутона глубинного хранилища РАО в районе п.г.т Народичи была пробурена скважина глубиной 578 м, и для которой впервые целенаправленно проведены комплексные исследования, включающие электрокаротаж, акустический и гаммакаротаж, телефотокаротаж, а также проведено изучение физических свойств керна — плотности, магнитных свойств, поляризуемости, трещиноватости, электропроводности и других [10]. По результатам исследования этой скважины рапакивиграниты, начиная с 40-метровой глубины от дневной поверхности, теряют признаки гипергенного выветривания, а с глубины 280 м — не найдено признаков трещиноватости тектонического происхождения. Граниты участка п.г.т. Народичи состоят из калиевого полевого шпата, олигоклаза, кварца, роговой обманки, биотита, ильменита и характеризуются порфиroidной, часто овоидной, среднезернистой структурой. Среди акцессорных минералов установлены гранат, циркон, апатит, монацит. Петрохимически эти граниты характеризуются довольно однородным по составу содержанием SiO_2 , которое изменяется в пределах от 70 до 73% (редко увеличивается до 75–78%), содержание Al_2O_3 — от 12 до 14%, а K_2O достигает 5%, Na_2O — 2–3%; FeO общ., Mg , Ca , TiO_2 составляют от менее 1% до 3%. Пористость, водонасыщенность и проницаемость гранитов уменьшается с глубиной. Наибольшая водонасыщенность установленная на малых глубинах в интервалах до 160–180 м. Глубже водонасыщенность пород резко уменьшается. Трещиноватость и проницаемость гранитов с глубиной уменьшаются, особенно глубже 350 м. С миграцией современных поверхностных подземных вод и взаимодействием их с глубинными водами связано образование вертикальной окислительно-восстановительной зональности в коростенских гранитах: верхняя зона аэрации и богатых кислородом метеорных вод до 350 м, легко проницаемая для пресных поверхностных вод; зона цементации (350–450 м) является зоной для подземных трещинных вод, где фиксируется их уровень; зона глубинных подземных вод увеличенной солености (глубже 450–500 м), где сохраняются практически неизменные граниты.

Минералы, входящие в состав гранита и сам гранит, в целом, устойчивы к радиационному облучению вплоть до высоких доз. Это относится в первую очередь к кварцу и полевым шпатам. Для аморфизации поверхности этих минералов требуются радиационные нагрузки 10¹⁰–10¹² Гр и одновременное термическое воздействие 673 К, что в пределах возможных при захоронении доз (~10⁷–10⁸ Гр за ~10000 лет) невозможно. Граниты относятся к температурно устойчивым породам. Проведенные недавно экспериментальные исследования [11] миграции Na, Rb, Cs, Mn и Yb в образцах гранитов, предварительно γ -облученных до экспозиционной дозы 1.7÷3.0·10⁷ Гр показали, что миграция РН в гранитных породах определяется, в первую очередь, структурными особенностями природного гранита, а не воздействием радиации.

Исходя из концепции захоронения ВАО в форме минералоподобных КМ наиболее благоприятными и перспективными для захоронения в гранитах Коростенского плутона, будут полевошпатовая, гранатовая, цирконовая, апатитовая и монацитовая керамики, являющиеся стабильными к выщелачиванию и устойчивыми в гранитном массиве фазами. Использование ^{137}Cs , ^{90}Sr -содержащей полевошпатовой керамики сведет к минимуму выщелачивание цезия и стронция, а гранатовая, цирконовая, апатитовая или монацитовая керамики — длительно существующих РН редкоземельной и актиноидной фракций ВАО (уран, трансурановые и другие элементы). Полевошпатовую керамику предпочтительно разместить в хранилище/могильнике на небольших глубинах до 100 м, а керамику, содержащую длительно существующие РН, — 450–500 м и глубже, учитывая рН-Eh среды захоронения и геохимическое поведение урана и других длительно существующих РН.

В целом будущий объект глубинной изоляции РАО в гранитах Коростенского плутона можно рассматривать как искусственное техногенное месторождение урана и других ценных элементов, экологически безопасное существование которого обеспечивается самой геологической средой. Отметим, что данный концептуальный подход требует дальнейшей проработки в части изучения, как самих форм отвержденных отходов, так и количественной оценки их влияния на геологическую среду захоронения.

Библиографический список

1. **Sombret G.S.** Waste forms for conditioning high level radioactive solutions // *Geol. Disp. High Level Rad. Wastes*. Athens: Teoph. Publ., 1987. — P. 69–160.
2. **Котова Н.П.** Термодинамическое и экспериментальное исследование устойчивости На-алюмофосфатного стекла в связи с проблемой глубинного захоронения радиоактивных отходов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М.: ГЕОХИ, 2001. — 21 с.
3. **Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И. и др.** Новые подходы к подземному захоронению высокоактивных отходов в России // *Геозкология*, 2000. — № 1. — С. 3–12.
4. **Concepts for the Conditioning of Spent Nuclear Fuel for Final Waste Disposal.** — IAEA Technical Reports, series №345, Vienna, 1992. — 123 p.
4. **Report ABB Atom and the Swedish Methods for Management of the Fuel Cycle Back End**, 1991. — № 01–31. — 18 p.
6. **Evolution of Spent Fuel as a Final Waste Form.** IAEA Techn. reports series No.320, Vienna, 1991. — 81p.
7. **Состояние и проблемы ядерной энергетики Украины (аналитический доклад).** — К., 2002. — 42 с.
8. **Алексеева З.М., Комская А.Ю., Павленко А.А.** Выбор площадки для сооружения геологического хранилища в Украине. Современное состояние // *Ядерная и радиационная безопасность*, 2002. — № 1. — С. 34–38.
9. **Корчагин П.А., Замостьян П.В., Шестопапов В.М.** Обращение с радиоактивными отходами в Украине: проблемы, опыт, перспективы. — К., 1999. — 239 с.
10. **Белевцев Р.Я., Дудко В.С., Спивак С.Д. и др.** Коростенский плутон — петрогенезис, перспектива рудоносности, проблемы изоляции радиоактивных отходов // *Минерал. журн.*, 1996. — Т. 18. — № 6. — С. 30–37.
11. **Dikiy N.P., Sayenko S.Yu., Uvarov V.L., Shevyakova E.P.** Application of Nuclear-Physics Methods for Studying The Radioactive Transport in Granite Rocks // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Ядерно-физические исследования»*, 2000. — № 2. — С. 54–57.

© Шабалин Б.Г., 2004