

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНЫХ БАРЬЕРОВ РАДИАЦИОННО ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ

К. В. Мартынов¹, Е. В. Захарова¹, А. Н. Дорофеев², А. А. Зубков³, А. А. Прищеп⁴

¹Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва,

²Госкорпорация «Росатом», Москва,

³АО «Сибирский химический комбинат», Северск,

⁴ООО «СИБЕР», Березовка, Красноярский край

Статья поступила в редакцию 10 августа 2020 г.

В статье рассмотрены виды минерального сырья для производства глинистых барьерных материалов. Проанализированы характеристики материалов, отвечающие за технологические свойства глиняных барьеров: гранулометрический, минеральный и химический составы, физические, механические (в сухом состоянии) и коллоидные свойства, устойчивость в окружающей среде. Рассмотрены методы и приведены примеры определения этих характеристик.

Ключевые слова: бентонит, каолин, барьерная смесь, насыпная плотность, влажность, коллоидальность, влагоемкость, текучесть, деформация, внутреннее трение, остаточное сцепление, удельная поверхность, глинистые коллоиды, физико-химическая устойчивость, климатическое воздействие, радиоактивные отходы.

Реализация Федеральной целевой программы «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016–2020 годы и на период до 2030 года» (ФЦП ЯРБ-2) [1] связана с увеличением потребности в глинистых материалах для создания инженерных барьеров безопасности (ИББ) на объектах изоляции радиоактивных отходов (РАО): пунктах захоронения РАО (ПЗРО) и пунктах консервации радиационно опасных объектов (ПК РОО). В 2010 г. были начаты исследования по разработке сухого мелкодисперсного глинистого материала для сооружения внутренних барьеров при выводе из эксплуатации промышленных уран-графитовых реакторов (ПУГР). В 2015 году мероприятия по реализации проекта консервации ПУГР «ЭИ-2» в АО «СХК» по варианту «захоронение на месте расположения»

были завершены [2]. Эти работы заложили основу для создания сухих барьерных смесей для ИББ ПЗРО и ПК РОО на основе природных глин. Однако при реализации данного проекта исследования свойств глинистых материалов выполнялись с учетом создания барьеров только для одного типа объектов, предполагающего большую мощность (толщину) и высоту барьеров, что положительно сказывалось на самоуплотнении и сорбционной емкости барьерных материалов, и неглубокое, фактически приповерхностное заложение, ограничивающее влияние гидрогеологических факторов. Главной задачей, которую требовалось тогда решить, было бесполостное заполнение барьерным материалом объемов, имеющих сложную геометрию. В связи с этим основными характеристиками материала,

на которых фокусировалось внимание, были: гранулометрический (микроагрегатный), минеральный и химический составы, насыпная плотность, влагоемкость, коллоидальность, водопроницаемость малоуплотненных материалов при низком гидравлическом градиенте, емкость катионного обмена и коэффициенты сорбционного распределения радионуклидов.

В настоящее время в рамках ФЦП ЯРБ-2 запланировано и начато сооружение трех приповерхностных ПЗРО для РАО классов 3 и 4 около городов Новоуральск (1-я очередь действует с 2015 г. [3]), Озерск и Северск, подземной исследовательской лаборатории в Нижнеканском массиве рядом с г. Железногорском и семи пунктов консервации ПУТР, четыре из которых — приповерхностные на площадках АО «СХК», а три — в подземных горных выработках ФГУП «ГХК». В результате многообразия типов объектов расширилось количество факторов и диапазонов физико-химических параметров, оказывающих влияние на барьерные свойства и устойчивость глинистых материалов к внешним воздействиям.

Каждый из типов этих объектов имеет свою конструкцию, условия размещения и предназначен для различных РАО, имеющих специфический радионуклидный состав, что также требуется учитывать при разработке барьерного материала. Устойчивость глинистых материалов к деградации в результате внешних воздействий: микробиологической активности, радиолиты поровой и межслоевой воды, приводящего к изменению окислительно-восстановительных и кислотно-основных характеристик подземных вод, а также процессов взаимодействия с другими компонентами природно-техногенной системы — представляет собой особую задачу исследования, крайне важную для прогноза долговременной безопасности ПЗРО.

Кроме характеристик барьерных материалов, которые исследовались ранее, возникла необходимость изучения удельной поверхности, текучести и деформации дисперсных материалов в сухом состоянии, деформации в водонасыщенном состоянии, параметров напорной фильтрации под нагрузкой, диффузии компонентов в поровом растворе уплотненных материалов с учетом химического и сорбционного взаимодействия, склонности материалов к коллоидообразованию в водонасыщенном состоянии, деформации водонасыщенных материалов при циклическом замораживании-оттаивании и высушивании.

Целью настоящей работы является классификация характеристик природных глин и

промышленных глинистых материалов, важных при создании и функционировании барьеров безопасности радиационно опасных объектов, прежде всего пунктов консервации и захоронения РАО, описание методов, оборудования и результатов изучения этих характеристик для некоторых рассматриваемых на сегодняшний день материалов, обсуждение представлений о диапазонах значений этих характеристик для барьерных материалов, а также предварительные данные о составе материалов, которые могут быть применены для создания барьеров безопасности с учетом их функциональных характеристик и устойчивости в условиях физико-химического взаимодействия с природно-техногенной системой, радиационного воздействия и микробиологической активности.

Обсуждаемая проблема является весьма актуальной, поскольку проектирование и создание защитных глиняных барьеров на уже строящихся объектах происходят при отсутствии нормативных требований к используемым материалам [4]. В то же время обоснование безопасности ИББ базируется на специальных расчетах по миграции радиоактивного загрязнения [5, 6], для которых основополагающими являются свойства барьерных материалов.

Виды глинистого сырья для барьерных материалов

В качестве барьерных материалов могут быть использованы как природные глины, так и промышленно переработанное природное глинистое сырье. К видам переработки можно отнести: сушку, измельчение, обогащение, смешивание, модификацию, прессование. Сушка необходима для получения дисперсных материалов, так как естественная влажность природных глин составляет 25–35 масс.%. Температура сушки в зависимости от минерального состава глины может быть в диапазоне 150–400 °С. Измельчают глину в вихревых мельницах, решая различные задачи. Первая — это отделение крупнообломочных фракций (песок, гравий), образованных неглинистыми минералами: кварцем, полевыми шпатами, плагиоклазами. А вторая — диспергирование сырья для уменьшения гранулометрического (микроагрегатного) состава. Высокая степень измельчения приводит также к механоактивации продукта. Обогащение сырья тонкими фракциями (пыль, глинистые частицы) и, соответственно, глинистыми минералами проводят с помощью гравитационной сепарации в полочных классификаторах.

Смешивание используют как для получения глинистых материалов полиминерального состава, так и глинисто-песчаных или глинисто-гравийных смесей. В первом случае процедура смешивания происходит на начальной стадии цикла переработки, во втором — на конечной стадии в смесительных барабанах. Модификации (активации) содой, фосфатом натрия и другими реагентами подвергают в основном бентонитовое сырье для увеличения коллоидальности и влагоемкости глинопорошков, повышающих качество буровых растворов. Модификация также влияет на сорбционные свойства и набухание бентонитовых материалов. Конечной стадией промышленной обработки может быть как дисперсный материал, так и различные по форме и размеру гранулированные продукты и прессованные изделия: крупка, гранулы, пеллеты, кирпичи, фасонные изделия.

Процессы переработки сырья в масштабах лаборатории и крупнотоннажного производства могут протекать по-разному, поэтому для подтверждения состава и свойств продукта проводятся опытно-промышленные испытания и контролируется качество продукта из всех полученных партий. Измельчительно-сушильное оборудование ИСА, которое использовалось при производстве барьерной смеси для засыпки ПУГР «ЭИ-2» (рис. 1), в режиме



Рис. 1. Промышленная линия для производства дисперсных смесей: вверху — обогатительная установка ИСА, внизу — бункеры с системами опорожнения

сушка — помол — классификация имеет производительность 1,8—2,6 т/час по исходному сырью. На нем были проведены испытания с тремя исходными материалами: бентонитом месторождения «10-й Хутор» (Хакасия), каолином Кампановского месторождения (Красноярский край) и смесью этих глин в массовом соотношении 30 : 70 (СКБ). По результатам 20 испытаний, каждое с 1 т материала, было рассчитано распределение продуктов по бункерам и рукавным фильтрам (рис. 2), связанное с классификацией по гранулометрическому составу и насыпной плотности.

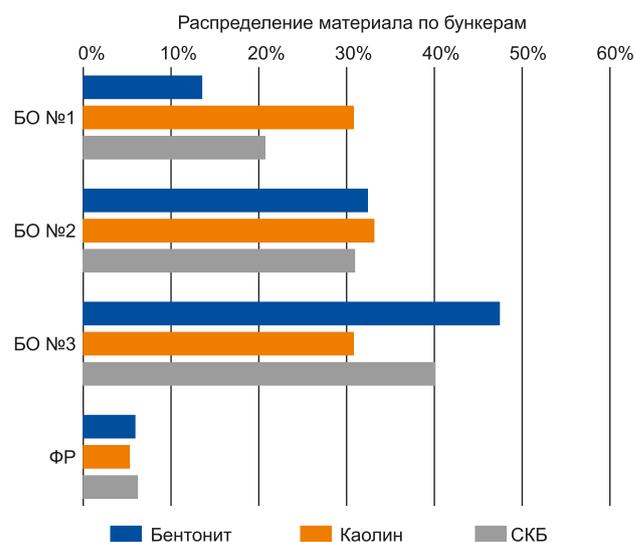


Рис. 2. Массовое распределение материалов по бункерам (БО) и рукавным фильтрам (ФР) при испытаниях ИСА в режиме сушка — помол — классификация

В рукавных фильтрах оказалось небольшое количество всех испытанных материалов, представленное фракцией менее 0,1 мм. Измельченный каолин распределился между бункерами равномерно, что свидетельствует о его однородном фракционном составе. Бентонит измельчился неравномерно: большая часть (48 масс. %) имела низкую насыпную плотность и более тонкий микроагрегатный состав и собралась в бункере № 3. При измельчении смеси глин количество бентонита в продуктах совместного помола увеличивалось от бункера № 1, где оно стало меньше, чем в исходной смеси, к бункеру № 3, где оно стало больше.

Главным признаком для научной и прикладной классификации глинистого сырья и материалов является их минеральный состав, который определяет основные барьерные свойства глин: их фильтрационные, диффузионные и сорбционные характеристики. В основном два вида глин образуют промышленные месторождения:

бентонитовые глины (бентониты), состоящие преимущественно из монтмориллонита, и каолиновые глины (каолины), с преобладанием в их минеральном составе каолинита. К последним можно отнести также месторождения огнеупорных и тугоплавких глин, полиминеральных (с иллитом, хлоритом, смектитами), но с преобладанием каолинита в глинистой фракции.

подавляющее большинство исследований глинистых барьерных материалов, опубликованных за рубежом за последнее десятилетие, посвящено изучению набухающих смектитовых (монтмориллонитовых) глин — бентонитов. Это отражается в содержании обзоров, опубликованных в виде журнальных статей, глав монографий, технических отчетов [7–10]. Может сложиться впечатление, что альтернативы бентониту в качестве барьерного материала нет. Этот вывод активно продвигается в некоторых научно-технических [11] и научно-популярных [12] публикациях. Однако это не совсем так. Во-первых, зарубежные разработки по использованию бентонитов связаны с подземным захоронением высокоактивных отходов и отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Это очень важное направление, но по объемам требуемых материалов не самое большое, а по срокам практической реализации — весьма отдаленное, как за рубежом, так и в России. Что касается отходов среднего и низкого уровня активности, то для них глинистые барьерные материалы в зарубежной практике либо не используются, либо используются в смеси с цементом, песком, гравием, причем часто это не бентониты, а местное, обычно каолиновое или полиминеральное, сырье [13]. В этом смысле отечественная практика создания защитных барьеров на подобных объектах, отмеченная выше, опережает зарубежный опыт, по крайней мере известный из открытых источников. Справедливость этого замечания признается даже российскими приверженцами бентонитовых материалов [14].

Во-вторых, бентонит сам по себе — неоднозначный материал. Бентонитовые глины действительно обладают уникальными свойствами, которые в одних условиях можно считать их несомненными достоинствами, а в других — не менее существенными недостатками. Так, способность бентонитов к набуханию при насыщении водой является очень полезным свойством для противодействия усадке глинистых материалов при капиллярном или напорном обводнении барьеров. Однако чрезмерное давление набухания может приводить к дополнительным нагрузкам на конструкционные элементы ПЗРО и упаковки РАО вплоть до их деформации

и разрушения. Отчасти опасность такого сценария нивелируется за счет высокой текучести (низкой прочности) водонасыщенного бентонита, которая приводит к перемещению барьерного материала в свободные полости (растеканию), что вызывает уменьшение плотности скелета и, как следствие, давления набухания. Из-за этого барьер может локально истончаться вплоть до полного выклинивания на отдельных участках, если на него оказывается внешнее давление горными породами, конструкциями ПЗРО, упаковками РАО и т. д. Последствия такого истончения гораздо опаснее, чем просто невыполнение стабилизационной функции, так как приводят к понижению главных функциональных характеристик барьера: противодействию фильтрации воды и миграции радионуклидов.

Высокая влагоемкость бентонитовых глин при цикличности водообменного и температурного режимов может привести при повышении температуры и понижении уровня подземных вод к высыханию барьерного материала, сопровождающемуся его усадкой с образованием открытых контракционных трещин. При инверсии температуры и смене водного режима такие трещины могут стать каналами залповой фильтрации до тех пор, пока бентонит вновь не набухнет и сплошность барьера не восстановится. Предпринималась попытка лабораторного моделирования фильтрации при цикличности температурного режима, но из-за малой продолжительности экспериментов влияние колебаний температуры на проницаемость бентонита осталось не вполне понятным [15], тем не менее результаты этой работы заставляют обратить на данную проблему особое внимание.

При отрицательных температурах замерзание свободной поровой воды в бентоните, сопровождающееся увеличением объема и высоким кристаллизационным давлением льда, может привести к увеличению объема барьера, что после температурной инверсии и таяния льда вызовет образование трещин и пристеночных щелей, ведущее в конечном счете, как и в предыдущем примере, к залповой фильтрации. Вероятность такого развития событий допускают и зарубежные сторонники бентонита, однако они рассчитывают на то, что температура в глубинных подземных хранилищах даже в северных странах (Швеция, Финляндия) не опустится ниже критического значения для бентонитовой поровой воды ($-6\text{ }^{\circ}\text{C}$, [10]). Однако это предположение при прогнозе на геохронологически значимые периоды не обосновано. По палеоклиматическим реконструкциям 18–20 тыс. лет назад, в период Сартанского оледенения, глубина

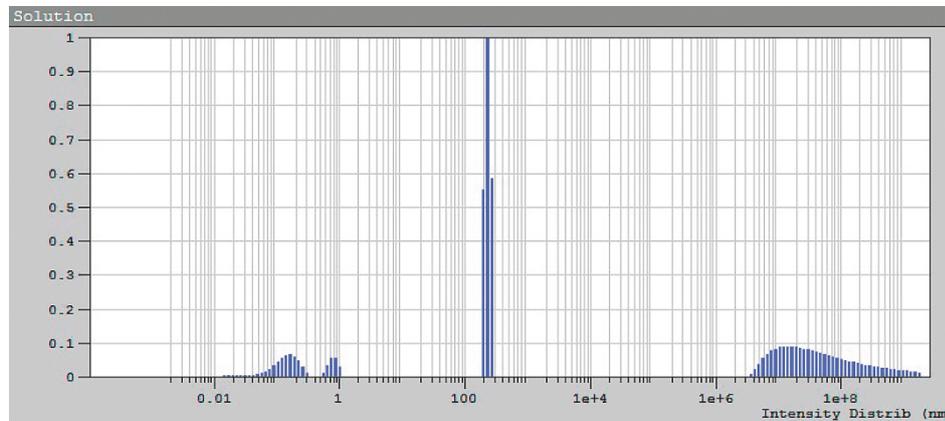
промерзания горных пород в районе Красноярска составляла 600 м [16].

Низкая проницаемость водонасыщенного уплотненного бентонита (ниже 10^{-19} – 10^{-20} м²), которая предусмотрена в шведской концепции KBS-3 [8, 9], препятствует не только фильтрации подземной воды, но также газов, которые могут образовываться в результате коррозионных, микробиологических и радиационных процессов. При этом, как это ни парадоксально, газопроницаемость в концепции KBS-3 включается в обязательные требования к бентонитовому барьеру. Генерация газов (прежде всего водорода) при радиолитическом разложении воды в теле бентонитового барьера может привести к росту давления на барьер вплоть до превышения его прочностных характеристик и разрушения.

Высокая сорбционная способность бентонита ко многим радионуклидам, являющаяся одним из его главных преимуществ перед другими барьерными материалами, также может привести к негативным последствиям. Это связано со склонностью бентонита к образованию коллоидов и взвешенных частиц. В определенных условиях устойчивость таких частиц в растворах

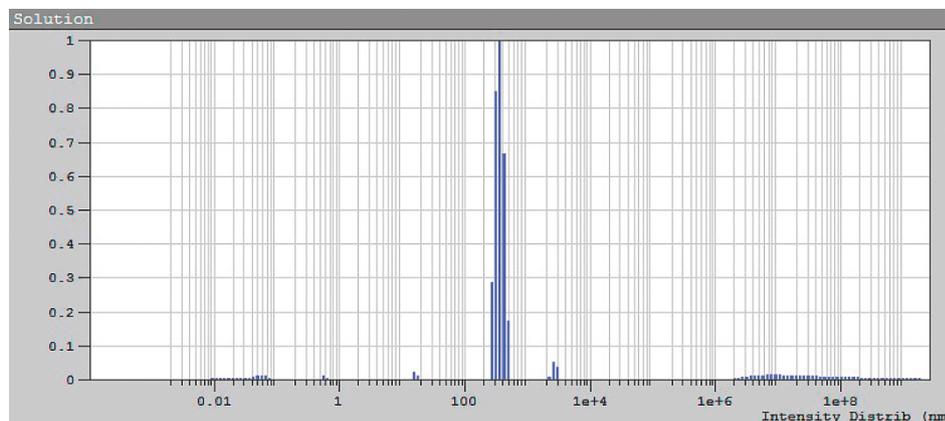
(подземной воде) может быть достаточно высокой, тогда они становятся носителями сорбированных на них радионуклидов, выполняя роль «транспортного средства». Коллоидные и взвешенные частицы обладают повышенной подвижностью, что приводит к адвективной миграции радионуклидов с фильтрующимися трещинными или пластовыми подземными водами.

Этот эффект был подтвержден экспериментально при изучении растворов методом динамического светорассеяния на анализаторе размеров частиц Photocor Compact-S, производства ООО «Фотокор», г. Москва (рис. 3). При взаимодействии модельной подземной воды с хакасским бентонитом при температуре 25 °С коллоидные частицы в растворе были неустойчивы. Среднее значение интенсивности рассеяния, пропорциональное концентрации частиц, составляло 25 тыс. имп./с, что всего лишь вдвое превосходило значения для дистиллированной воды — 10–12 тыс. имп./с. В присутствии алюмофосфатного модельного стекла с имитаторами РАО, аналогичного по элементному составу стеклу ФГУП «ПО «Маяк», в выщелате



Пик №	Площ., %	Ср. знач., нм	Ст. откл.
1	0,153	0,134	0,051
2	0,025	1,184	0,204
3	0,436	233,0	45,38
4	0,386	$1,4 \times 10^7$	$3,5 \times 10^7$

Сум. знач. инт. — 25 тыс. имп./с



Пик №	Площ., %	Ср. знач., нм	Ст. откл.
1	0,003	0,052	0,014
2	0,006	14,09	3,854
3	0,933	334,9	107,2
4	0,027	2576	732,7
5	0,031	$9,1 \times 10^6$	$4,4 \times 10^6$

Сум. знач. инт. — 580 тыс. имп./с

Рис. 3. Распределение частиц по размерам в растворах после взаимодействия модельной подземной воды с хакасским бентонитом без (вверху) и в присутствии (внизу) алюмофосфатного стекла при температуре 25 °С по данным динамического светорассеяния

образовывались устойчивые частицы размером 300 нм, а интенсивность рассеяния превышала значение для растворов в системе без стекла в 50 раз. Анализ элементного состава выщелатов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой показал, что это — алюмосиликатные частицы с повышенным содержанием редкоземельных элементов, то есть глинистые коллоидные частицы с сорбированными на них имитаторами радионуклидов, так называемые псевдоколлоиды.

В-третьих, по устойчивости к физико-химическому воздействию со стороны внешней среды бентониты значительно уступают каолиновым глинам, что определяется соотношением термодинамических характеристик монтмориллонита и каолинита. В отношении устойчивости к микробиологическому воздействию есть основания ожидать такого же соотношения из-за насыщенности бентонитов «питательными» компонентами для бактерий (несиликатное железо, сера, фосфор, органические соединения).

Все вышеперечисленные примеры свидетельствуют о том, что инженерно-технические решения для многофакторных систем, как правило, требуют компромиссного подхода. Использование только одного вида сырья для барьерных материалов, а именно бентонита, какими бы отдельными уникальными свойствами он не обладал, в условиях неопределенности развития событий в сложной многопараметрической системе может привести к негативным последствиям. Для предотвращения таких последствий и обеспечения безопасности объектов захоронения должна разрабатываться система инженерных барьеров для каждого объекта с использованием различных по составу, сбалансированных по характеристикам барьерных материалов, с учетом конструкции объекта, условий его размещения, состава РАО.

Главные характеристики глинистых барьерных материалов

К глинистым барьерным материалам предъявляются два вида требований. Первый из них можно обозначить как технологические требования. Они предъявляются в основном к механическим характеристикам материалов, которые определяют технологию сооружения и механическую устойчивость барьеров. Для сыпучих материалов — это высокая текучесть для заполнения полостей сложной геометрии и способность к самоуплотнению в сухом состоянии, обеспечивающая в том числе стабилизирующую

роль засыпки. По мере насыщения материалов барьера водой за счет гидравлического напора или капиллярного всасывания за механическую устойчивость начинают отвечать деформационные (компрессионные) характеристики материалов в водонасыщенном состоянии, в том числе набухаемость. Однако наиболее важными характеристиками механической устойчивости барьеров, особенно в водонасыщенном состоянии, являются прочностные параметры, которыми для неконсолидированных пластически деформируемых материалов в соответствии с условием прочности Мора — Кулона являются угол внутреннего трения (φ) и удельное сцепление (c):

$$\tau = P_m \cdot \operatorname{tg} \varphi + c,$$

где τ — касательное напряжение (давление), P_m — эффективное нормальное напряжение (давление). Функция текучести (ff), о которой говорилось выше, выражается как

$$ff = \operatorname{ctg} \varphi.$$

Второй вид требований можно обозначить как функциональные. Они относятся к противодиффузионным и противомиграционным свойствам барьерных материалов, реализуемым за счет низкой водопроницаемости, низких коэффициентов диффузии радионуклидов в поровом растворе при отсутствии фильтрации, высокой сорбционной емкости материалов по отношению к радионуклидам, низкой степени десорбции радионуклидов при изменении физико-химических параметров, химического и радионуклидного состава порового раствора. Кроме того, существует ряд требований, которые влияют на состояние барьеров в режиме эксплуатации, особенно на первом этапе, когда велики различные радиационные эффекты. К ним можно отнести требования к теплофизическим свойствам: теплопроводности и теплоемкости сухих и водонасыщенных материалов, которые важны для барьеров упаковок с тепловыделяющими РАО.

Главными характеристиками, которые определяют технологические и функциональные свойства глинистых барьерных материалов являются:

- 1) гранулометрический, минеральный и химический составы;
- 2) насыпная плотность, влажность, коллоидальность, влагоемкость, удельная поверхность (физические свойства);
- 3) текучесть и деформация дисперсных материалов в сухом состоянии (механические свойства);

4) образование и миграция глинистых коллоидов (коллоидные свойства);

5) физико-химическая устойчивость при взаимодействии с природно-техногенной системой (эволюционные свойства);

6) проницаемость и деформация в водонасыщенном состоянии под нагрузкой, капиллярное всасывание, давление набухания (компрессионно-фильтрационные свойства);

7) емкость катионного обмена, коэффициенты сорбционного распределения радионуклидов, сорбционная емкость (сорбционные свойства);

8) диффузия радионуклидов в поровом растворе (диффузионные свойства).

В этой статье ограничимся рассмотрением основных характеристик, определяющих технологические свойства барьерных материалов, которые указаны в первых пяти пунктах.

Гранулометрический, минеральный и химический составы

Гранулометрический и микроагрегатный составы являются важной характеристикой, влияющей на технологические свойства глинистых материалов: текучесть, насыпную плотность, самоуплотняемость, а также отражающей количество обломочных (не глинистых) фракций, определяющее функциональные свойства материала. При всей кажущейся простоте, а фактически это анализ размера частиц или агрегатов, его результаты часто зависят от метода, которым он проводится. Из многообразных методов анализа стандартными (ГОСТ 12536-2014 «Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава») являются самые рутинные: ситовой (размер частиц более 0,05 мм) и седиментационный (0,001–0,1 мм). Последний метод расширен по диапазону определяемых минимальных размеров (до 0,01 мкм) и автоматизирован с использованием центрифугирования с фотометрической или рентгеновской регистрацией. Наиболее универсальным стандартизованным методом определения размеров частиц является лазерная дифракция (малоугловое или статическое светорассеяние). ГОСТ Р 8.777-2011 «Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения» регламентирует для этого метода диапазон 0,2–1000 мкм. Частицы меньшего размера (0,001–5 мкм), но только в жидких средах, можно анализировать методом динамического светорассеяния.

Для определения минерального состава — характеристики, определяющей все свойства глинистых материалов, — существует огромное

количество методов [17, 18]. Во многих случаях для представительности результатов анализа определяющим фактором является пробоподготовка. Методы минерального анализа не поддерживаются ГОСТами. За базовый метод можно принять рентгенодифракционный количественный фазовый анализ. Метод прекрасно разработан, имеет высокую степень автоматизации как процедуры измерений, так и интерпретации результатов [19, 20]. Несмотря на недостаточную локальность для анализа индивидуальных кристаллов глинистых минералов, высокоэффективным методом определения минерального состава глин и элементного состава глинистых минералов является рентгеноспектральный микроанализ с помощью энергодисперсионных спектрометров, которыми оснащаются сканирующие электронные микроскопы [21]. Анализ валового элементного состава возможен с помощью любых подходящих спектральных методов, из которых самым чувствительным и точным является рентгенофлуоресцентный анализ, позволяющий определять содержания в том числе и примесных элементов. При проведении валового химического анализа важно не упускать из поля зрения органическую составляющую глин.

Насыпная плотность, влажность, влагоемкость, коллоидальность, удельная поверхность (физические свойства)

Определение большей части физических характеристик регламентировано, например, ГОСТ 28177-89 «Глины формовочные бентонитовые. Общие технические условия», тем не менее некоторые детали их измерения и интерпретации требуют комментария. Как это ни странно звучит в отношении физических величин, при их определении для глинистых материалов по ГОСТам присутствует элемент неопределенности. Насыпная плотность зависит от того, каким образом заполняется измерительная емкость. Определение предельного водопоглощения, как меры влагоемкости, «на глаз» по подвижности мениска весьма субъективно.

По большей части объективность определения физических характеристик зависит от лабораторного оборудования, предусмотренного для их измерения. Чем лучше обоснован метод измерения и чем более точное измерительное оборудование используется, тем более объективным является результат. В этом отношении показательным является метод определения удельной поверхности материалов по низкотемпературной адсорбции азота с обработкой кривых адсорбции по уравнению Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ), закрепленный в

ГОСТ 23401-90 «Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности», который широко используется для анализа глинистых материалов. Для определения насыпной плотности более объективные, чем при определении по ГОСТ 9758-2012 «Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний», значения дают кривые зависимости плотности материала от нагрузки, получаемые с помощью анализатора текучести и компрессионных приборов, которые будут описаны ниже.

Текучесть и деформация дисперсных материалов в сухом состоянии (механические свойства)

Характеристики текучести и уплотняемости сухих дисперсных материалов важны при создании глиняных барьеров методом засыпки, особенно в тех случаях, когда засыпаемые полости имеют сложную геометрию, как это было при создании внутреннего барьера ПУГР «ЭИ-2». Параметр текучести и метод его измерения не являются стандартизованными, но по физическому смыслу соответствуют сдвиговым испытаниям для определения прочностных параметров уравнения Мора — Кулона: угла внутреннего трения и удельного сцепления, поэтому при их определении можно руководствоваться требованиями ГОСТ 12248-2010 «Межгосударственный стандарт. Грунты. Методы

лабораторного определения характеристик прочности и деформируемости».

Текучесть и уплотнение дисперсных глинистых материалов в сухом состоянии могут быть определены на анализаторах текучести порошков, например, Brookfield PFT™ (рис. 4), при осевых нагрузках: до 25 кПа для текучести и 100 кПа для уплотнения. На диаграмме с результатами измерений функции текучести показаны линии, разделяющие области для качественной характеристики материалов: $ff > 10$ — свободно текучие, $4 < ff \leq 10$ — легко текучие, $2 < ff \leq 4$ — вязкие, $1 < ff \leq 2$ — очень вязкие, $ff < 1$ — не текучие. Дисперсные материалы для засыпных барьеров должны быть легко и свободно текучими. Из представленных на рис. 4 материалов этому требованию отвечает только смесь № 3, состоящая из 85 масс.% каолина и 15 масс.% бентонита.

Для определения параметров деформации глинистых материалов в сухом состоянии при более высокой осевой нагрузке могут использоваться приборы компрессионного сжатия. Нагрузка, которую могут обеспечить устройства осевого нагружения таких приборов, гораздо больше, чем у анализатора текучести, и может составлять до 50 кН, что соответствует давлению 12,5 МПа на образец площадью 40 см² в стандартном одометре, и даже более. Эти значения далеко перекрывают диапазон нагрузок самоуплотнения, поэтому данные, получаемые на таких приборах, могут быть использованы

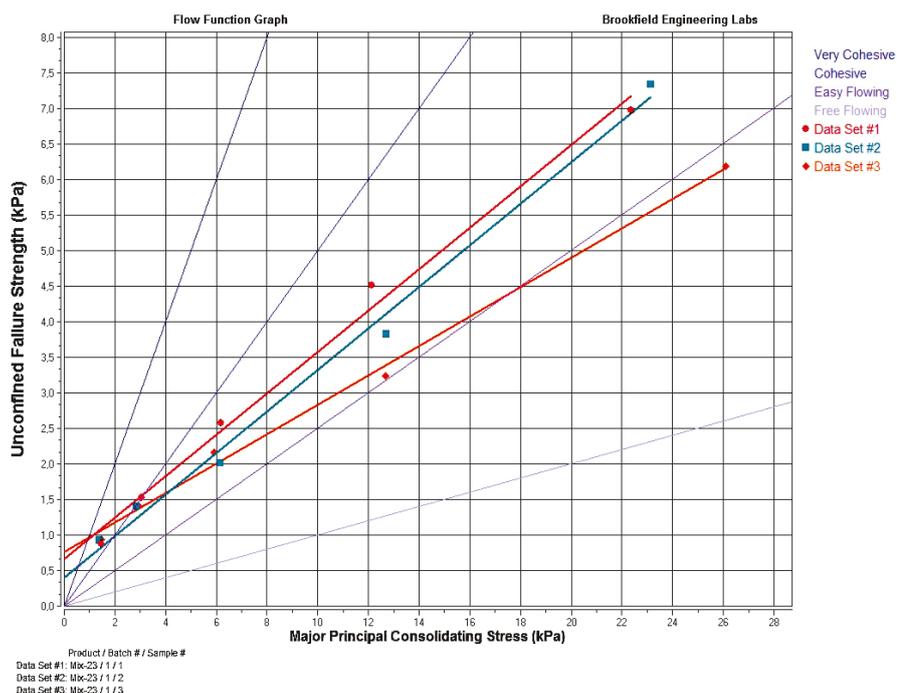


Рис. 4. Анализатор текучести сухих порошков Brookfield PFT™, лопаточная крышка для испытаний на функцию текучести и результаты измерений для смесей бентонита и каолина с содержанием каолина: № 1 — 50, № 2 — 75, № 3 — 85 масс.%

не только для моделирования уплотнения при создании барьера, но и для расчета компрессионных параметров в процессе его эксплуатации при водонасыщении.

Образование и миграция глинистых коллоидов (коллоидные свойства)

При взаимодействии глинистых материалов с водой и водными растворами, даже при отсутствии внешней или сквозной фильтрации жидкости через барьер безопасности, вызывающей эрозию и суффозию глинистого материала, могут образовываться глинистые частицы коллоидного размера (менее 1 мкм). Так же как макрочастицы глинистых минералов, коллоиды активно сорбируют радионуклиды на своей поверхности, образуя псевдоколлоидные формы. Обладая высокой прочностью фиксации радионуклидов и подвижностью (мобильностью), сами псевдоколлоиды характеризуются низкой сорбционной способностью по отношению к горным породам, что способствует усилению их миграции в природной среде.

Устойчивость коллоидных частиц в водных растворах, а значит, их концентрация и активность сорбированных на них радионуклидов, зависят от физико-химических условий среды. Пример такой зависимости для бентонитовых коллоидов был приведен выше (рис. 3). Следовательно, главная задача экспериментального изучения глинистых коллоидов заключается в выяснении их устойчивости в подземной воде в присутствии конструкционных материалов и горных пород в условиях ПЗРО. Известен ряд факторов, способствующих коагуляции глинистых коллоидных частиц: повышение температуры и ионной силы раствора (добавление электролита), сильное понижение или повышение величины pH, наличие в растворе магния, кальция, железа, влияние различных видов излучения. В свою очередь, устойчивости глинистых коллоидов способствуют органические (высокомолекулярные) соединения и фосфат-ионы.

Количество и размер коллоидных частиц в водных растворах могут быть определены методами микрофильтрации и динамического светорассеяния (спектроскопии фотонной корреляции). Первый метод позволяет проводить химический и радиометрический анализы фильтратов и фильтров, определять состав коллоидных частиц и распределение радионуклидов между коллоидами и раствором. Этот метод был использован для изучения миграции коллоидов урана в подземных водах на месторождениях Стрельцовского рудного поля [22].

Метод динамического светорассеяния позволяет определять коэффициент диффузии частиц по времени релаксации флуктуаций интенсивности рассеянного света, возникающих в результате броуновского движения дисперсных частиц. Размер частиц (гидродинамический радиус, r) рассчитывается по формуле Стокса — Эйнштейна, связывающей его с коэффициентом диффузии (D) и динамической вязкостью жидкости (η):

$$D = (k_B T) / (6\pi\eta r),$$

где k_B — константа Больцмана, T — абсолютная температура. Размер частиц бентонитовых коллоидов для случая, приведенного выше, составляет 330 ± 110 нм. Такой размер соответствует коэффициенту диффузии частиц в воде $(6 \pm 2) \cdot 10^{-9}$ см²/с при комнатной температуре. Это на четыре порядка ниже, чем коэффициент самодиффузии воды, экспериментально определенный по тритию в тех же условиях ($2,4 \cdot 10^{-5}$ см²/с), поэтому едва ли можно ожидать количественную диффузию глинистых коллоидных частиц такого размера даже в обводненных макротрещинах горных пород, тем более — в их поровом растворе и в уплотненных глинистых материалах.

Другое дело — конвективный перенос (адвекция) глинистых коллоидов фильтрующимися по трещинам подземными водами. Скорость осаждения (v) твердой частицы в неподвижной жидкости можно рассчитать по формуле Стокса:

$$v = \frac{2gr^2(\rho_T - \rho_{ж})}{9\eta},$$

где ρ_T и $\rho_{ж}$ — плотности твердой и жидкой фаз, g — гравитационная постоянная.

Для упомянутых выше бентонитовых коллоидов, имеющих $r = 330$ нм, скорость седиментации в воде при комнатной температуре равна $3 \cdot 10^{-7}$ м/с. Следовательно, восходящий поток подземных вод, движущийся с большей скоростью, может выносить такие коллоидные частицы на поверхность. Гидрогеологические условия Енисейского участка Нижнеканского массива, в недрах которого предполагается построить глубинное ПЗРО для РАО классов 1 и 2, допускают наличие пород с коэффициентами фильтрации $K_{\phi} = 10^{-4} - 10^{-2}$ м/сутки [16]. Максимальные значения K_{ϕ} имеют протяженные зоны трещиноватости, являющиеся основными каналами фильтрации. Просветность пород (ϵ) в таких зонах не превышает 0,005. Максимальный градиент напора ($\Delta H/L$), который можно ожидать в пределах площади разгрузки подземных вод, равен

0,4 км/4 км=0,1. Из формулы коэффициента фильтрации с учетом просветности матрицы можно оценить среднюю скорость потока подземных вод:

$$v = K_{\phi} \cdot (\Delta H / L) / \varepsilon.$$

Для среднего значения $K_{\phi} = 10^{-3}$ м/сут скорость потока примерно равна $2 \cdot 10^{-7}$ м/с, что сопоставимо со скоростью седиментации бентонитовых коллоидов. Значит, даже такие относительно крупные псевдоколлоиды радионуклидов могут переноситься трещинными подземными водами и вместе с ними разгружаться на поверхности, загрязняя биосферу.

Проблема переноса радионуклидов на глинистых коллоидах чрезвычайно беспокоит исследователей, как экспериментаторов [23], так и теоретиков, развивающих математические модели коллоидного переноса. В числе последних заметный вклад сделан российскими учеными [24]. Однако все модели для обоснования достоверности результатов требуют надежных экспериментально полученных параметров. Кроме того, численные модели должны быть верифицированы на корректно проведенных модельных экспериментах, поэтому получению экспериментальных данных, в том числе данных по сорбционному распределению радионуклидов между раствором и глинистыми коллоидами, следует уделять первостепенное внимание.

Устойчивость при взаимодействии с природно-техногенной системой (эволюционные свойства), экспериментальное и численное моделирование

При проектировании глиняных защитных барьеров необходимо учитывать, что в течение длительного срока их функционирования строение, состав и, следовательно, свойства барьерных материалов под действием внешней среды и РАО могут изменяться. Со стороны РАО и конструкционных материалов ПЗРО (техносферы) факторами воздействия могут быть радиоактивное излучение, тепловая нагрузка, химическое воздействие; со стороны внешней среды (геосферы) — это физическое (колебания температуры и обводненности), химическое и механическое (тектоническое) воздействие. Все эти процессы, протекающие в течение длительного времени, приводят к эволюции природно-техногенной системы ПЗРО в целом и отдельных ее компонентов, в том числе глиняных барьеров.

Радиационное воздействие со стороны РАО на глинистые материалы является неотъемлемой специфической особенностью всех рассматриваемых объектов. Если структуру главных

глинистых минералов можно характеризовать как радиационно устойчивую (при облучении частицами низких и средних энергий аморфизация структуры не наблюдается до поглощенной дозы 10^9 Гр [25]), то процессы радиолиза воды, содержащейся в поровом пространстве и межслое смектитовых минералов, проявляются уже при минимальных поглощенных дозах. Радиолиз поровой и межслоевой воды приводит не только к генерации водорода [26], что само по себе является проблемой для конструкции ПЗРО, но влияет на параметры кристаллической структуры монтмориллонита: базальные расстояния по мере генерации водорода увеличиваются. К каким последствиям это может привести для функциональных характеристик бентонитовых материалов пока не выяснено. Это один из важнейших вопросов при использовании глинистых материалов для барьеров безопасности ПЗРО в настоящее время.

Температурные воздействия (РАО и внешней среды) и изменение водонасыщенности глинистых материалов (как в результате влияния колебаний температуры, так и в результате изменения гидрорежима) должны рассматриваться вместе, поскольку являются взаимосвязанными. Для искусственных грунтов существует ГОСТ 30491-2012 «Смеси органоминеральные и грунты, укрепленные органическими вяжущими, для дорожного и аэродромного строительства», в соответствии с которым морозостойкость грунта определяется количеством циклов замораживания-оттаивания, приводящих к лимитированному изменению прочности образцов на осевое сжатие. Для барьерных глинистых материалов прочностные характеристики на сжатие не являются определяющими, поэтому этот стандарт не вполне соответствует задаче характеристики барьерных глин, но из него могут быть позаимствованы некоторые методические приемы. Методика изучения линейной и объемной усадки грунтов в результате высушивания включена в ГОСТ 12248-2010. Это не универсальный, но приемлемый метод оценки качества барьерных глинистых материалов. Однако некоторые требования этого ГОСТа, например, отсутствие трещин в высушенных образцах, не реальны для сильно набухающих глин. Все это говорит о необходимости адаптации существующих методик для применения к таким специфическим материалам, как глины и их смеси.

Изучение химического взаимодействия глинистых материалов с внешней средой экспериментальными методами имеет определенные ограничения. Если тенденцию в изменении

химического состава и значений pH растворов при контакте с глинистыми образцами в лабораторных экспериментах еще можно установить, то изменения самих глинистых минералов за реально доступное время экспериментов при не слишком высоких температурах и не слишком агрессивном характере моделируемой среды практически незаметны [27]. Даже сверхдлительные натурные [28] и лабораторные [29] модельные эксперименты не позволяют сделать однозначных выводов об изменении минерального состава глинистых материалов. В этом случае выход может быть найден в использовании численного термодинамического моделирования, позволяющего предсказать результаты даже очень медленных процессов, которые невозможно зафиксировать экспериментальными методами за реально доступное время, и дать долгосрочный прогноз на десятки и сотни тысяч лет [30].

Заключение

В качестве природного минерального сырья для производства глинистых барьерных материалов могут быть использованы разные промышленно добываемые типы глин: бентонитовые, каолиновые, их смеси, а также местное полиминеральное сырье. Промышленная переработка глинистого сырья (сушка, измельчение, обогащение, смешивание, модификация, пресование) может изменять его минеральный состав. Это необходимо учитывать при использовании тех или иных методов переработки.

Для подтверждения возможности применения глинистых материалов при создании барьеров безопасности на радиационно опасных объектах должны быть исследованы их характеристики, влияющие на технологические свойства: минеральный и гранулометрический составы; влажность, насыпная плотность для дисперсных или плотность скелета для формованных материалов; деформационные и прочностные параметры материала в сухом состоянии; удельная поверхность и способность материала к образованию коллоидных частиц, а также их миграционные и сорбционные свойства по отношению к радионуклидам.

Для обеспечения гарантии сохранения глиняными барьерами своих начальных свойств в течение всего времени, пока существует радиационная опасность, необходимо убедиться в физико-химической, радиационной и микробиологической устойчивости барьерных материалов в природно-техногенной среде в условиях захоронения РАО или консервации ЯРОО.

Благодарности

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

Литература

1. Федеральная целевая программа «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016—2020 годы и на период до 2030 года». — URL: <http://фцп-ярб2030.рф/about/overview/> (дата обращения 17.06.2020).
2. Павлюк А. О., Котляревский С. Г., Беспала Е. В. и др. Опыт вывода из эксплуатации промышленного уран-графитового реактора ЭИ-2 АО «ОДЦ УТР» // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы V Международной конференции, 13—16 сентября 2016 г., г. Томск. Томск: Изд-во ТПУ, 2016. С. 508—512.
3. Пронь И. А., Коновалов В. Ю. Опыт эксплуатации приповерхностного пункта захоронения радиоактивных отходов 3 и 4 классов // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 8—14.
4. Линге И. И., Иванов А. Ю., Казаков К. С. О системных мерах по расширению применения глиняных материалов на объектах атомной отрасли // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 33—41.
5. Павлюк А. О., Котляревский С. Г., Беспала Е. В. и др. Моделирование процесса миграции долгоживущих радионуклидов из графитовых радиоактивных отходов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 4. С. 75—84.
6. Талицкая А. В., Захарова Е. В., Андрющенко Н. Д., Бочкарев В. В. Оценка долговременной безопасности объекта окончательной изоляции радиоактивных отходов, создаваемого при выводе из эксплуатации промышленного // Ядерная и радиационная безопасность. 2017. № 2 (84). — URL: https://nrs-journal.ru/upload/iblock/44b/long-term_safety_assessment.pdf (дата обращения 17.06.2020).
7. Delage P., Cui Y. J., Tang A. M. Clays in radioactive waste disposal // Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering. 2010. No 2 (2). P. 111—123.
8. Dohrmanna R., Kaufholda S., Lundqvist B. The Role of Clays for Safe Storage of Nuclear Waste // Handbook of Clay Science. 2013. Vol. 5. Chapter 5.4 P. 677—710.
9. Characterization of swelling clays as components of the engineered barriers system for geological repositories. — IAEA-TECDOC-1718. Vienna: IAEA, 2013. 102 p.

10. Sellin P., Leupin O. X. The use of clay as an engineered barrier in radioactive-waste management — a review // *Clays and Clay Minerals*. 2013. V. 61. No 6. P. 477—498.
11. Крупская В. В., Бирюков Д. В., Белоусов П. Е. и др. Применение природных глинистых материалов для повышения уровня ядерной и радиационной безопасности объектов ядерного наследия // *Радиоактивные отходы*. 2018. № 2 (3). С. 30—43.
12. Ильина О. А. Bentonитовая глина — альтернативный способ создания инженерных барьеров безопасности // *Атомная энергия* 2.0 2018. — URL: <http://www.atomic-energy.ru/interviews/2018/11/27/90760/> (дата обращения 17.06.2020).
13. Цебаковская Н. С., Уткин С. С., Капырин И. В. и др. Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО / Под редакцией И. И. Линге и Ю. Д. Полякова. — М.: Изд-во «Комтехпринт», 2015. 208 с.
14. Ильина О. А., Крупская В. В., Винокуров С. Е., Калмыков С. Н. Современное состояние в разработках и использовании глинистых материалов в качестве инженерных барьеров безопасности на объектах консервации и захоронения РАО в России // *Радиоактивные отходы*. 2019. № 4 (9). С. 71—84.
15. Zihms S. G., Harrington J. F. Thermal cycling: impact on bentonite permeability // *Mineralogical Magazine*. 2015. V. 79. No 6. P. 1543—1550.
16. 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.
17. Соколова Т. А., Дронова Т. Я., Толпецкая И. И. Глинистые минералы в почвах: Учебное пособие. Тула: Гриф и К, 2005. 336 с.
18. A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy / Ed. M.J. Wilson — Glasgow, Blackie & Son Ltd., 1987. 308 p.
19. Дриц В. А., Сахаров Б. А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976. 256 с.
20. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification / Ed. G.W. Brindley, G. Brown. — London, 1980. 495 p.
21. Осипов В. И., Соколов В. Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС, 2013. 578 с.
22. Мальковский В. И., Петров В. А., Диков Ю. П., Александрова Е. В., Бычкова Я. В., Мохов А. В., Шулик Л. С. Анализ коллоидных форм переноса урана подземными водами на U–Mo месторождениях Стрельцовского рудного поля (Восточное Забайкалье) // *ДАН*. 2014. Т. 454. № 1. С. 81—83.
23. Alonso U., Missana T., Patelli A., Rigato V. Bentonite colloid diffusion through the host rock of a deep geological repository // *Physics and Chemistry of the Earth*. 2007. Vol. 32. P. 469—476.
24. Malkovsky V. Theoretical Analysis of Colloid-facilitated Transport of Radionuclides by Groundwater // *Actinide Nanoparticle Research*. / Eds.: S.N. Kalmykov and M.A. Denecke. — Berlin: Springer-Verlag, 2011. P. 195—243.
25. Allard T., Balan E., Calas G. Radiation Effects on Clay Minerals // *Handbook of Clay Science*. 2013. Vol. 5. Chapter 4. P. 127—138.
26. Fourdrin C., Aarrachi H., Latrille C. et al. Water Radiolysis in Exchanged-Montmorillonites: The H₂ Production Mechanisms // *Environmental Science & Technology*. 2013. Vol. 47. P. 9530—9537.
27. Мартынов К. В., Захарова Е. В. Взаимодействие подземной воды с барьерным бентонитом и фосфатным стеклом, содержащим имитаторы РАО // *Вопросы радиационной безопасности*. 2019. № 3. С. 23—39.
28. Dixon D., Chandler N., Graham J., 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.
29. 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. P. 809—824.
30. Gaucherl E.C., Blanc P., Matray J.-M., Michau N. Modeling diffusion of an alkaline plume in a clay barrier // *Applied Geochemistry*. 2004. Vol. 19. P. 1505—1515.

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, 31, корп. 4), e-mail: mark0s@mail.ru.

Захарова Елена Васильевна, кандидат химических наук, зав. лабораторией, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (119071, Москва, Ленинский пр-т, 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, г. Северск Томской области, ул. Курчатова, 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. 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.

USE OF CLAY MATERIALS IN THE CONSTRUCTION OF PROTECTIVE BARRIERS AT RADIATION HAZARDOUS FACILITIES

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

¹Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²State Corporation “Rosatom”, Moscow, Russia

³Joint stock company “Siberian Chemical Combine”, Krasnoyarsk, Russia

⁴SIVER LLC, Berезovka, Krasnoyarsk Territory, Russia

Article received on August 10, 2020

The article discusses the types of mineral raw materials that can be used to manufacture clay barrier materials. The paper evaluates the characteristics of materials governing the performance of clay barriers: grain size, mineral and chemical composition, physical, mechanical (in dry state) and colloidal properties, stability in the environment. It considers the methods used to identify these characteristics and provides relevant examples.

Keywords: bentonite, kaolin, barrier mixture, bulk density, moisture content, colloidal, moisture capacity, fluidity, deformation, internal friction, residual adhesion, specific surface area, clay colloids, physicochemical stability, climatic effect, radioactive waste.

Acknowledgments

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

References

1. Federal'naya tselevaya programma «Obespecheniye yadernoy i radiatsionnoy bezopasnosti na

2016—2020 gody i na period do 2030 goda [Federal Target Program Nuclear and Radiation Safety in 2016—2030]. — URL: <http://ftsp-yarb2030.rf/about/overview/> (accessed on June 17, 2020).

2. Pavlyuk A. O., Kotlyarevskiy S. G., Bepala E. V. et al. Opyt vyvoda iz ekspluatatsii promyshlennogo uran-grafitovogo reaktora EI-2 AO «ODTS UGR» [Experience from the Decommissioning of a Production Uranium-Graphite Reactor EI-2 at JSC PDC UGR Site]. *Radioactivity and Radioactive*

Elements in the Human Environment: Proceedings of the V International Conference, September 13–16, 2016, Tomsk. Tomsk: TPU Publishing House, 2016. P. 508-512.

3. Pron I. A., Konovalov V. Yu. Opyt ekspluatatsii pripoverhnostnogo punkta zahoroneniya radioaktivnykh otkhodov 3 i 4 klassov [The Near-Surface Disposal Facilities of Radioactive Waste: Operational Experience]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste*, 2018, no. 4 (5), pp. 8–14. (In Russian).

4. Linge I. I., Ivanov A. Y., Kazakov K. S. O sistemnykh merakh po rasshireniyu primeneniya glinyanykh materialov na ob"ektakh atomnoj otrasli [On Comprehensive Approach to Use Clay Materials as Nuclear Facilities Safety Barriers]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste*, 2018, no. 4 (5), pp. 33–41 (In Russian).

5. Pavlyuk A. O., Kotlyarevskiy S. G., Bepala E. V. et al. Modelirovaniye protsessa migratsii dolgozhivushchikh radionuklidov iz grafitovykh radioaktivnykh otkhodov [Modeling the Migration of Long-Lived Radionuclides from Graphite Radioactive Waste]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Inzhiniring georesursov — Georesource Engineering*. 2017, Vol. 328, no. 4, pp. 75–84. (In Russian).

6. Talitskaya A. V., Zakharova E. V., Andryushchenko N. D., Bochkarev V. V. Otsenka dolgovremennoy bezopasnosti ob"yektov okonchatel'noy izolyatsii radioaktivnykh otkhodov, sozdavayemogo pri vyvode iz ekspluatatsii promyshlennogo uran-grafitovogo reaktora [Long-Term Safety Assessment of a Final Radioactive Waste Disposal Facility Established During the Decommissioning of a Production Uranium-Graphite Reactor]. *Yadernaya i radiatsionnaya bezopasnost' — Nuclear and radiation safety*. 2017. No. 2 (84). — URL: https://nrs-journal.ru/upload/iblock/44b/long-term_safety_assessment.pdf (accessed on June 17, 2020).

7. Delage P., Cui Y. J., Tang A. M. Clays in radioactive waste disposal. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*. 2010, no. 2 (2), pp. 111–123.

8. Dohrmanna R., Kaufholda S., Lundqvist B. The Role of Clays for Safe Storage of Nuclear Waste. *Handbook of Clay Science*. 2013, Vol. 5, Chapter 5.4, pp. 677–710.

9. Characterization of swelling clays as components of the engineered barriers system for geological repositories. — *IAEA-TECDOC-1718*. Vienna: IAEA, 2013. 102 p.

10. Sellin P., Leupin O. X. The use of clay as an engineered barrier in radioactive-waste management — a review. *Clays and Clay Minerals*. 2013, V. 61, no 6, pp. 477–498.

11. Krupskaya V. V., Biryukov D. V., Belousov P. E., Lekhov V. A., Romanchuk A. Yu., Kalmykov S. N. Primenenie prirodnykh glinistyykh materialov dlya

povysheniya urovnya yadernoj i radiacionnoj bezopasnosti ob"ektov yadernogo naslediya [The use of natural clay materials to increase the nuclear and radiation safety level of nuclear legacy facilities]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste*, 2018, no. 2 (3), pp. 30–43. (In Russian).

12. Ilyina O. A. Bentonitovaya glina — bezal'ternativnyy sposob sozdaniya inzhenernykh bar'yerov bezopasnosti [Bentonite clay — Single Option for Engineered Safety Barrier Fabrication]. *Atomnaya energiya — Atomic Energy 2.0* 2018. — URL: <http://www.atomic-energy.ru/interviews/2018/11/27/90760> (accessed on June 17, 2020).

13. Tsebakovskaya N. S., Utkin S. S., Kapyrin I. V. et al. Obzor zarubezhnykh praktik zakhoroneniya OYAT i RAO [Overview of International Spent Nuclear Fuel and Radioactive Waste Disposal Practices]. Edited by Linge I.I. and Polyakov Yu. D. — Moscow: Publishing house "Komtekhpriint", 2015. 208 p.

14. Ilyina O. A., Krupskaya V. V., Vinokurov S. E., Kalmykov S. N. Sovremennoe sostoyanie v razrabotkakh i ispol'zovanii glinistyykh materialov v kachestve inzhenernykh bar'yerov bezopasnosti na ob"ektakh konservatsii i zahoroneniya RAO v Rossii [State-of-Art in the Development and Use of Clay Materials as Engineered Safety Barriers at Radioactive Waste Conservation and Disposal Facilities in Russia]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste*, 2019, no. 4 (9), pp. 71–84. DOI: 10.25283/2587-9707-2019-4-71-84. (In Russian).

15. Zihms S. G., Harrington J. F. Thermal cycling: impact on bentonite permeability. *Mineralogical Magazine*. 2015, V. 79, no. 6, pp. 1543–1550.

16. Kochkin B. T., Malkovskiy V. I., Yudinsev S. V. *Nauchnyye osnovy otsenki bezopasnosti geologicheskoy izolyatsii dolgozhivushchikh radioaktivnykh otkhodov (Yeniseyskiy proyekt)* [Scientific Basis for the Safety Assessment of Long-Lived Radioactive Waste Geological Disposal (Yeniseiskiy project)]. Moscow, IGM RAN Publ., 2017. 384 p.

17. Sokolova T. A., Dronova T. Ya., Tolpeshta I. I. *Glinistyye mineraly v pochvakh: Uchebnoye posobiye* [Clay Minerals in Soils: Textbook]. Tula, Grif and K Publ., 2005. 336 p.

18. *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. Ed. M.J. Wilson — Glasgow, Blackie & Son Ltd., 1987. 308 p.

19. Drits V. A., Sakharov B. A. *Rentgenostrukturnyy analiz smeshanosloynykh mineralov* [X-Ray Structural Analysis of Mixed-Layer Minerals]. Moscow, Nauka, 1976. 256 p.

20. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Ed. G.W. Brindley, G. Brown. — London, 1980. 495 p.

21. Osipov V. I., Sokolov V. N. *Gliny i ikh svoystva. Sostav, stroyeniye i formirovaniye svoystv* [Clays and

- their Properties. Composition, Structure and Property Formation]. Moscow, GEOS Publ., 2013. 578 p.
22. Malkovskiy V. I., Petrov V. A., Dikov Yu. P., Aleksandrova E. V., Bychkova Ya. V., Mokhov A. V., Shulik L. S. Analiz kolloidnykh form perenosa urana podzemnymi vodami na U–Mo mestorozhdeniyakh Strel'tsovskogo rudnogo polya (Vostochnoye Zabaykal'ye) [Analysis of Colloidal Forms Associated with Uranium Transport by Groundwater at the U–Mo Deposits of the Strel'tsovsk Ore Field (Eastern Transbaikal)] *Dokl.* 2014, Vol. 454, no. 1, pp. 81–83.
23. Alonso U., Missana T., Patelli A., Rigato V. Bentonite colloid diffusion through the host rock of a deep geological repository. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2007, Vol. 32, pp. 469–476.
24. Malkovsky V. Theoretical Analysis of Colloid-facilitated Transport of Radionuclides by Groundwater. *Actinide Nanoparticle Research*. Eds.: S. N. Kalmykov and M. A. Dencke. — Berlin: Springer-Verlag, 2011, pp. 195–243.
25. Allard T., Balan E., Calas G. Radiation Effects on Clay Minerals. *Handbook of Clay Science*. 2013, Vol. 5, Chapter 4, pp. 127–138.
26. Fourdrin C., Aarrachi H., Latrille C. et al. Water Radiolysis in Exchanged-Montmorillonites: The H₂ Production Mechanisms. *Environmental Science & Technology*, 2013, Vol. 47, pp. 9530–9537.
27. Martynov K. V., Zakharova E. V. Vzaimodejstvie podzemnoj vody s bar'ernym bentonitom i fosfatnym steklom, soderzhashhim imitatory RAO [Interaction of Underground Water With the Barrier Bentonite and Phosphate Glass Containing Simulators of Radioactive Waste]. *Voprosy radiacionnoj bezopasnosti — Journal of Radiation Safety Issues*, 2019, no. 3, pp. 23–39.
28. Dixon D., Chandler N., Graham J., 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.
29. 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, pp. 809–824.
30. Gaucherl E. C., Blanc P., Matray J.-M., Michau N. Modeling diffusion of an alkaline plume in a clay barrier. *Applied Geochemistry*, 2004, Vol. 19, pp. 1505–1515.

Information about the authors

Martynov Konstantin Valentinovich, Ph.D., 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, Ph.D., 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 Field 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. Use of Clay Materials in the Construction of Protective Barriers at Radiation Hazardous Facilities. *Radioactive Waste*, 2020, no. 3 (12), pp. 39–53. (In Russian). DOI: 10.25283/2587-9707-2020-3-39-53.