

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

# **ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ПРИРОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И КАТАСТРОФЫ**

**Том II**

**ГЕОЛОГИЯ УРАНА,  
ГЕОЭКОЛОГИЯ, ГЛЯЦИОЛОГИЯ**

Москва  
2011

УДК 504.0  
ББК 26.2  
Г35

**Экстремальные природные явления и катастрофы** : в 2 т. / Отв. ред. А.О. Глико;  
ИФЗ РАН. – М. : ИФЗ РАН, 2010; 2011.

ISBN 978-5-91682-012-6

**Г35** Т. 2 : **Геология урана, геэкология, гляциология** / Отв. ред. В.М. Котляков, ИГ РАН;  
отв. сост. А.Л. Собисевич, ИФЗ РАН; – М. : ИФЗ РАН, 2011.

ISBN 978-5-91682-014-0

Во втором томе коллективной монографии изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований, связанных с изучением актуальных проблем современной геологии урановых месторождений, геэкологии и гляциологии, имеющих целью обеспечение безопасности населения и важных промышленных объектов на территории Российской Федерации. Анализируются основные промышленно-генетические типы урановых месторождений; рассмотрены новые прогрессивные технологии добычи радиоактивных материалов; изучено поведение актинидов в условиях долгосрочного хранения и захоронения отработанного ядерного топлива. Полученные научные результаты отражают современные проблемы безопасности атомной энергетики.

Приведены новые научные данные, связанные с изучением эволюции Антарктического и арктических ледниковых покровов, от состояния которых зависит уровень Мирового океана. Достаточно внимания уделено геэкологическим проблемам Северного Кавказа. Анализируются уникальные данные, полученные при проведении глубокого кернового бурения ледника на Западном плато вулканической постройки Эльбруса.

Изучены наиболее опасные геэкологические процессы на территории РФ, которые могут привести к гибели людей, ранениям и потере здоровья, а также к значительным материальным ущербам; разработан специальный ГИС-проект, который является готовым к использованию продуктом со всеми элементами, присущими автоматизированной информационной системе специального назначения, содержащей развернутые базы данных.

Полученные новые научные результаты и разработанные технологии уже востребованы на практике.

Для специалистов в области наук о Земле, строительства и чрезвычайных ситуаций.

УДК 504.0  
ББК 26.2

The Volume II of the collective monograph presents the results of both theoretical and experimental studies of actual problems of modern geology of uranium deposits, geoecology and glaciology in order to mitigate issues on public safety and potentially hazardous industrial facilities and consequent risks on the territory of Russian Federation. Primary types of industrial uranium ore deposits are analysed, new progressive technologies of prospecting of radioactive materials are considered, the behaviour of actinides in long-time storages and nuclear waste burial sites are studied. The results obtained represent modern safety problems of nuclear power engineering.

New scientific data related to evolution of glaciers in Arctic and Antarctica governing the global level of world ocean are presented. Specific attention is paid to geoecological problems in Northern Caucasus. Genuine data gathered in the course of deep core drilling on the Western plateau of the Elbrus volcano.

Most significant hazardous geoecological processes on the territory of Russian Federation, threatening populated areas in terms of human health and injury, substantial property damage are studied. The specialized geographical information system (GIS) is the database driven product with high level of automation and it has been developed in frames of the actual research initiative.

The new fundamental scientific results obtained and the new technologies developed are of particular interest for practical applications.

The book will satisfy the needs of specialists in Earth sciences, industrial construction applications and hazard assessment.

ISBN 978-5-91682-014-0  
ISBN 978-5-91682-012-6

© Российская академия наук, 2011  
© Коллектив авторов, 2011

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ИЗОЛЯЦИИ ТЕХНЕЦИЯ

Учреждение Российской академии наук Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

При оценке угрозы от подземного хранилища радиоактивных отходов основными факторами являются свойства радионуклидов, которые могут привести к их поступлению в окружающую среду. Периоды полураспада изотопов с высокой удельной активностью ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) составляют десятки лет. При помощи контейнеров их можно изолировать от контакта с подземными водами на время, достаточное для полного распада. Основная опасность связана с радионуклидами с периодами полураспада в десятки тысяч и более лет, которые могут быть вынесены в биосферу после деградации инженерных барьеров хранилищ. Это наиболее вероятно для радиоизотопов с хорошей растворимостью в воде, низкой сорбцией породами, высоким содержанием в облученном ядерном топливе (ОЯТ). Технезий среди них является одним из наиболее опасных. Его вынос предотвратит включение  $^{99}\text{Tc}$  в труднорастворимую матрицу и размещение в подземном хранилище в восстановительных условиях.

## ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТЕХНЕЦИЯ

Технезий относится к тем элементам периодической системы, которые не имеют стабильных изотопов. Наличие элемента № 43 было предсказано еще Д.И. Менделеевым, но только в 1937 г он был выделен итальянскими учеными Серге и Перье из продуктов облучения молибдена ядрами дейтерия. Среди более чем 30 его изотопов наиболее важны  $^{99}\text{Tc}$  и  $^{99m}\text{Tc}$  (m – метастабильный) с периодами полураспада 213 000 лет и 6 ч. Первый относится к радиоактивным отходам, второй – к особенно ценным радиофармпрепаратам. Технезий, возникший при образовании Земли или в природных ядерных реакторах на месторождениях урана Западной Африки, к настоящему времени распался. Ничтожные его количества

(отношение  $\text{Tc} : \text{U} \approx 10^{-11}$ ), обнаруженные в урановых рудах месторождения Сигар Лейк в Канаде [Curtis *et al.*, 1999], связаны со спонтанным делением ядер U.

По свойствам технезий близок к рению [Попова и др., 2003]. Он образует сплавы, устойчивые в растворах. Температура плавления металлического технезия равна 2140 °С. Он не растворяется в кислотах, во влажном воздухе легко окисляется по реакции:  $4\text{Tc} + 7\text{O}_2 = 2\text{Tc}_2\text{O}_7$ . Диоксид  $\text{TcO}_2$  – порошок черного цвета, устойчивый при комнатной температуре, но испаряющийся при температуре выше 900 °С. В окислительной среде  $\text{Tc(IV)}$  окисляется до  $\text{Tc(VII)}$ .  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  – оранжевое летучее вещество, испаряющееся при нагреве выше 100 °С. При его растворении в воде образуется технезиевая кислота по реакции:



Несмотря на ряд полезных свойств (антикоррозионное действие, каталитическая активность, сверхпроводимость), использование технезия весьма ограничено. Обработка металлических изделий разбавленным раствором пертехнетатов защищает их от коррозии, однако во избежание попадания Tc в окружающую среду такое применение возможно только в закрытых системах, например в ядерных реакторах с водяным охлаждением. В медицине для диагностики ряда заболеваний используется  $^{99m}\text{Tc}$  с периодом полураспада 6 ч. Он образуется при  $\beta$ -распаде  $^{99}\text{Mo}$ , а последний, в свою очередь, нарабатывается при делении  $^{235}\text{U}$  в атомных реакторах или в результате нейтронного облучения  $^{98}\text{Mo}$ .

Подавляющая масса технезия образуется при делении  $^{235}\text{U}$  или  $^{239}\text{Pu}$  в реакторе. Тонна ОЯТ содержит до 1 кг технезия, а доля  $^{99}\text{Tc}$  в продуктах деления составляет около 3 % [Bruno, Ewing, 2006; Перетрухин и др., 2007]. Типовой реактор мощностью 1000 МВт генерирует до 20 кг  $^{99}\text{Tc}$  за год, общее мировое про-

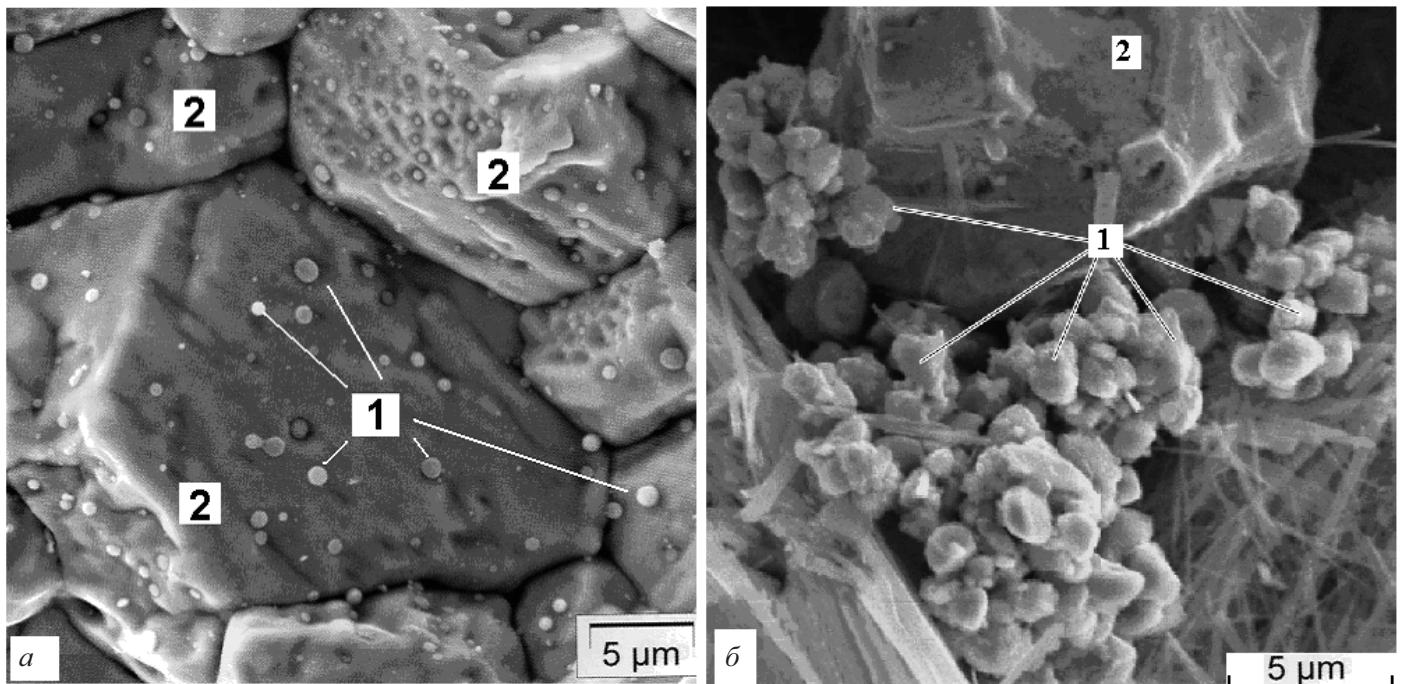


Рис. 1. Зерна Тс-сплава в неизмененном (а) и корродированном (б) ОЯТ.

1 – сплав Тс (ε-фаза), 2 – диоксид урана. Данные работы [Fortner *et al.*, 2004; Nuclear Fuels, 2009]

изводство приближается к 10 т в год. Основная часть  $^{99}\text{Tc}$  в ОЯТ (около 70 отн. %) заключена в сплаве с Mo и платиноидами – так называемой ε-фазе [Hanson *et al.*, 2004]. Ее состав зависит от типа исходного топлива и степени его выгорания, в среднем он отвечает, в мас. %: 40 Mo, 10 Tc, 30 Ru, 5 Rh, 15 Pd [Finn *et al.*, 1998]. Зерна ε-фазы имеют размеры несколько микрон и менее (рис. 1, а). Из-за низкой растворимости в воде они накапливаются на корродированной поверхности зерен  $\text{UO}_2$  при разрушении ОЯТ в окислительных условиях (рис. 1, б). Оставшееся количество технеция в облученном топливе рассеяна в микротрецинах и межзерновых швах, эта его часть легко выщелачивается водой [Hanson *et al.*, 2004]. Существование этих двух форм Тс объясняется восстановительными условиями в ОЯТ и свободной энергией образования оксидов продуктов деления (рис. 2). При переработке ОЯТ технеций выделяется из жидких высокоактивных отходов (ВАО) в виде пертехнетатов, сульфидов или оксидов [Попова *и др.*, 2003; Копырин *и др.*, 2006]. Восстановлением  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ ,  $\text{TcO}_2$  или  $\text{Tc}_2\text{S}_7$  при  $t = 600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  в токе водорода получают металлический Тс. В мире уже накоплено более 60 т концентратов технеция и каждый год это количество возрастает на несколько тонн.

Первое время радиоактивность ОЯТ и ВАО в основном связана с  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{241}\text{Pu}$  с периодами полураспада 30, 29 и 15 лет. Для их распада взаимодействие радиоактивных материалов с водами необходимо исключить на 500 лет. Этот срок обеспечат стальные канистры с толщиной стенок 1 см. В продолжительных опытах (6000 ч) в условиях, имитирующих хранилище

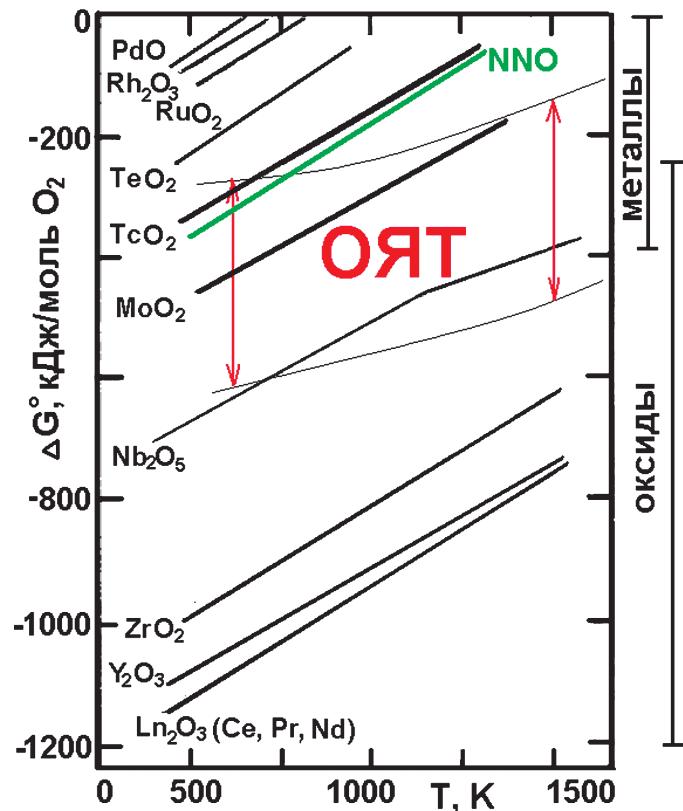


Рис. 2. Свободные энергии образования оксидов основных продуктов деления.

ОЯТ – окислительные условия в облученном топливе разного состава (степени окисления U и Pu). NNO – кислородный буфер Ni-NiO. Данные работы [O'Boyle *et al.*, 1969; Johnson, Shoesmith, 1988]

ВАО в глинах, скорость разрушения стали на контакте с водой при 90 °C составляет менее 10<sup>-3</sup> см/год [Corrosion..., 2010]. В более агрессивных условиях взаимодействия с морской водой она повышается до 2·10<sup>-3</sup> см/год [Taniguchi *et al.*, 1998]. Срок службы многократно увеличивается в случае толстостенных (> 25 мм) контейнеров из Cu, сплавов на основе Ti или Ni [Shoemaker *et al.*, 1998; Rebak, Estill, 2003]. Однако из-за высокой стоимости материалов этот подход нельзя признать рациональным с экономической точки зрения.

После разрушения контейнеров основной вклад в радиоактивность ОЯТ и ВАО будет связан с долгоживущими актинидами и продуктами деления. В растворенном виде с подземными водами в окружающую среду могут быть вынесены подвижные продукты деления, из которых основное значение имеет технекий-99. Радиоактивность <sup>99</sup>Tc в т ОЯТ равна 13 Кюри, что выше, чем у остальных долгоживущих подвижных продуктов деления – <sup>14</sup>C, <sup>79</sup>Se, <sup>135</sup>Cs, <sup>129</sup>I вместе взятых. По расчетам Министерства энергетики США именно <sup>99</sup>Tc в течение многих тысяч лет будет вносить основной вклад в облучение населения в районе хранилища ВАО Юкка Маунтин в Неваде [Pabalan *et al.*, 2000].

В связи с большим периодом полураспада (213 000 лет), удельная активность <sup>99</sup>Tc почти в 6000 раз меньше, чем у <sup>137</sup>Cs. Это, а также отсутствие тенденции к накоплению в организме [Вредные..., 1990], позволяет отнести <sup>99</sup>Tc к малоопасным радионуклидам. Однако положение меняется, когда речь заходит о захоронении радиоактивных отходов. Так выдержка отходов с <sup>137</sup>Cs в канистрах в течение 500 лет снижает их радиоактивность до безопасного уровня, но большой период полураспада <sup>99</sup>Tc не позволяет обеспечить безопасность хранилищаенным способом. Другая трудность изоляции <sup>99</sup>Tc связана с высокой растворимостью солей Tc<sup>7+</sup> в аэробных условиях, достигающей нескольких М/л. Пертехнетат устойчив в кислородных водах, не сорбируется породами и обладает высокой миграционной способностью. При всей опасности технекия из-за возможного попадания в подземные воды, а с ними и в биосферу, проблема его захоронения пока еще не решена. Оптимальным приемом является включение <sup>99</sup>Tc в устойчивые матрицы и их размещение в подземных хранилищах в условиях, гарантирующих изоляцию технекия от биосферы.

## МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕХНЕЦИЙ

Наиболее простой способ изоляции Tc-содержащих отходов – это цементирование при комнатной температуре. Повышение прочности фиксации технекия обеспечивает восстановитель – железо, соли Fe<sup>2+</sup>, доменные шлаки, содержащие Fe и FeS [Aloy *et al.*,

2007]. Другим способом является связывание отходов в магний-калий-фосфатную матрицу или керамикет [Singh *et al.*, 2003; Винокуров и др., 2009] согласно реакции:



Для перевода технекия в низкорастворимую форму TcO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O добавляют SnCl<sub>2</sub>. Скорость выщелачивания Tc водой из керамикета возрастает с 10<sup>-3</sup> г/(см<sup>2</sup>·сут) при 25 °C до 0,1 г/(см<sup>2</sup>·сут) при 90 °C. В отсутствие восстановителя ее значение при 25 °C достигает 1,6 г/(см<sup>2</sup>·сут). Даже при наличии восстановителя цементные матрицы можно применять лишь для отходов с низким содержанием <sup>99</sup>Tc (менее 0,1 мас. %). Они быстро разрушаются в воде, поэтому их использование для изоляции долгоживущих радионуклидов неоправданно.

Для иммобилизации отходов от переработки ОЯТ потребуются особые матрицы с высокой емкостью в отношении Tc и устойчивостью в растворах. Был предложен способ его сорбции на силикагеле [Дзекун и др., 1999]. После упаривания смеси из сорбента и раствора, обработки восстановителем для перевода Tc<sup>7+</sup> в TcO<sub>2</sub>, сушки (100 °C) и прокалки (400 °C) получили стойкую непылящую матрицу, пригодную для хранения. Содержание технекия в ней достигает 100 мг/г, что существенно выше, чем в цементных материалах.

Другие приемы получения матриц характеризуются температурами более 900 °C. В этом случае важным фактором является летучесть соединений технекия при их синтезе. Унос Tc зависит от формы его нахождения и температуры, что подтверждают данные остеекловывания высокорадиоактивного шлама [Bibler *et al.*, 2000]. Процесс протекал в одну стадию путем подачи жидких ВАО на поверхность расплава. Потери Tc составили от 30 отн. % до почти полного отсутствия его испарения. В последнем случае это связано с наличием холодной шапки (“cold cap”) на контакте ВАО и расплава. Восстановительные условия также подавляют улетучивание Tc благодаря переходу TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> в Tc<sup>4+</sup>. Без таких мер при остеекловывании ВАО (1150 °C, 1 ч) может уноситься до 90 % Tc [Ebert *et al.*, 1996].

При синтезе Na-Al-P-стекла на воздухе при 870 °C за 3 ч испарилось 85 % Tc, а в опытах без доступа воздуха (840 °C) улетучивания не произошло за 24 ч [Горн и др., 2009]. При остеекловывании отходов в печи ЭП-500 (ПО «Маяк») испарилось 22 % <sup>99</sup>Tc, который вводили как NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub>, содержание TcO<sub>2</sub> в стекле оценивается величиной в 0,007 мас. %.

Изучено выщелачивание Tc водой из боросиликатного стекла с 0,025–0,12 мас. % <sup>99</sup>Tc в присутствии глины при 40 или 90 °C [Pirlet *et al.*, 2002, 2004]. В ряде опытов добавляли железо (имитатор материала контейнера) для снижения Eh. Эта обстановка моделирует условия могильника остееклованных ВАО в глинах формации Бум в Бельгии. Длительность опытов составляла 540 (90 °C) и 720 сут (40 °C), значения Eh менялись от 200 мВ до –250 мВ.

В окислительных условиях концентрация  $^{99}\text{Tc}$  в растворе равна  $10^{-4}$  М/л, она существенно снижается (до  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  М/л) в восстановительной обстановке.

В целом можно заключить, что стекла не годятся для иммобилизации  $^{99}\text{Tc}$  из-за его улетучивания при их изготовлении, малого содержания Тс и низкой устойчивости в воде, особенно после их неизбежной раскристаллизации в условиях длительного хранения.

Потенциальной матрицей для технеция являются кристаллические фазы. Близкие размеры  $\text{Ti}^{4+}$  (0,61 Å) и  $\text{Tc}^{4+}$  (0,65 Å) определяют емкость перовскита, рутила (рис. 3, *a*) и  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  со структурой шпинели в отношении технеция [Hart *et al.*, 1996; Exter *et al.*, 2006]. Оптимальное содержание  $\text{Tc}^{4+}$  в шпинели  $\text{Mg}_2(\text{Ti},\text{Tc})\text{O}_4$  равно 20 ат. %, по коррозионной устойчивости она намного превосходит стекла и цементы. Катион  $\text{Tc}^{4+}$  стабилен в очень узкой окислительно-восстановительной области, отвечающей значению  $\text{P}_{\text{O}_2}$  буфера  $\text{Ni-NiO}$  (рис. 2). Чтобы обеспечить эти условия синтез необходимо выполнять в герметичных сосудах в среде инертных газов ( $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ) и с добавлением металлического никеля. Опыты проводили при  $t = 1200$ – $1500$  °C и  $P = 1$ – $200$  атм. В результате спекания смеси  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TcO}_2$  в запаянных Pt-ампулах получена шпинель  $\text{Mg}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Tc}_x)\text{O}_4$ ,  $x$  меняется от 0,1 до 0,8. Несмотря на герметичные условия, произошло частичное испарение и переотложение технеция на холодном конце ампулы, из-за чего содержание Тс в шпинели на 15–30 отн. % ниже ожидаемых значений. Схожий прием использовали при синтезе Тс-содержащих титанатов со структурой перовскита и рутила [Hart *et al.*, 1996]. Процесс осуществляли в несколько стадий: сначала кипящей

муравьиной кислотой  $\text{Tc}^{7+}$  восстанавливается до  $\text{Tc}^{4+}$ , затем добавляли  $\text{CaO}$  и  $\text{TiO}_2$ , смесь сушили в среде 3,5 %  $\text{H}_2$  /  $\text{N}_2$  при 600 °C, после чего проводили ее горячее прессование (900 °C, 200 атм) и, наконец, спекание в среде аргона при 1500 °C. Из-за улетучивания технеция (испарение  $\text{TcO}_2$  начинается выше 900 °C) вместо заданного  $\text{CaTi}_{0,5}\text{Tc}_{0,5}\text{O}_3$  состав перовскита отвечал  $\text{CaTi}_{0,58}\text{Tc}_{0,42}\text{O}_3$ . При синтезе рутила (1200 °C, аргон,  $\text{Ni-NiO}$ ) часть  $\text{Tc}^{4+}$  восстановилась до металлического состояния и вместо фазы  $\text{Ti}_{0,67}\text{Tc}_{0,33}\text{O}_2$  получен рутил  $\text{Ti}_{0,75}\text{Tc}_{0,25}\text{O}_2$ . В продуктах опыта с этой шихтой, но в условиях буфера  $\text{Fe-FeO}$  уже все количество технеция находится в виде металла.

В работе [Korneyko *et al.*, 2009] матрицы с  $^{99}\text{Tc}$  получали спеканием (1150 °C, 1 ч) на воздухе, в инертной ( $\text{N}_2$ ) и восстановительной ( $\text{H}_2$ ) средах. С учетом близости химических свойств элементов в качестве фазы – носителя технеция был выбран  $\text{MnO}$ , дополнительно в шихту вводили оксиды  $\text{Fe}$  или  $\text{Zr}$  с целью получения матриц состава  $(\text{Mn},\text{Tc}^{4+})\text{Fe}_2\text{O}_4$  или  $(\text{Zr},\text{Mn},\text{Tc}^{4+})\text{O}_2$ . На воздухе произошло существенное улетучивание Тс – в образце найдено всего 0,5–0,8 мас. % технеция при исходном содержании 10 мас. %. Синтез матриц в токе азота и водорода позволил предотвратить его испарение. Такие образцы состоят из сплава и двух оксидных фаз. В  $\text{Fe-Mn-Tc}$ -сплаве концентрация технеция равна 54–71 мас. %, в  $\text{Zr-Mn-Tc}$ -сплаве достигает 93 мас. %, а в оксидных фазах она не превышает 6 мас. %.

Перспективной матрицей технеция являются сплавы. Подавляющая часть Тс в ОЯТ находится в  $\text{Mo-Ru-Pd-Tc-Rh}$ -сплаве. В керамиках Синрок он также образует сплав с  $\text{Ru}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Te}$  [Ringwood,

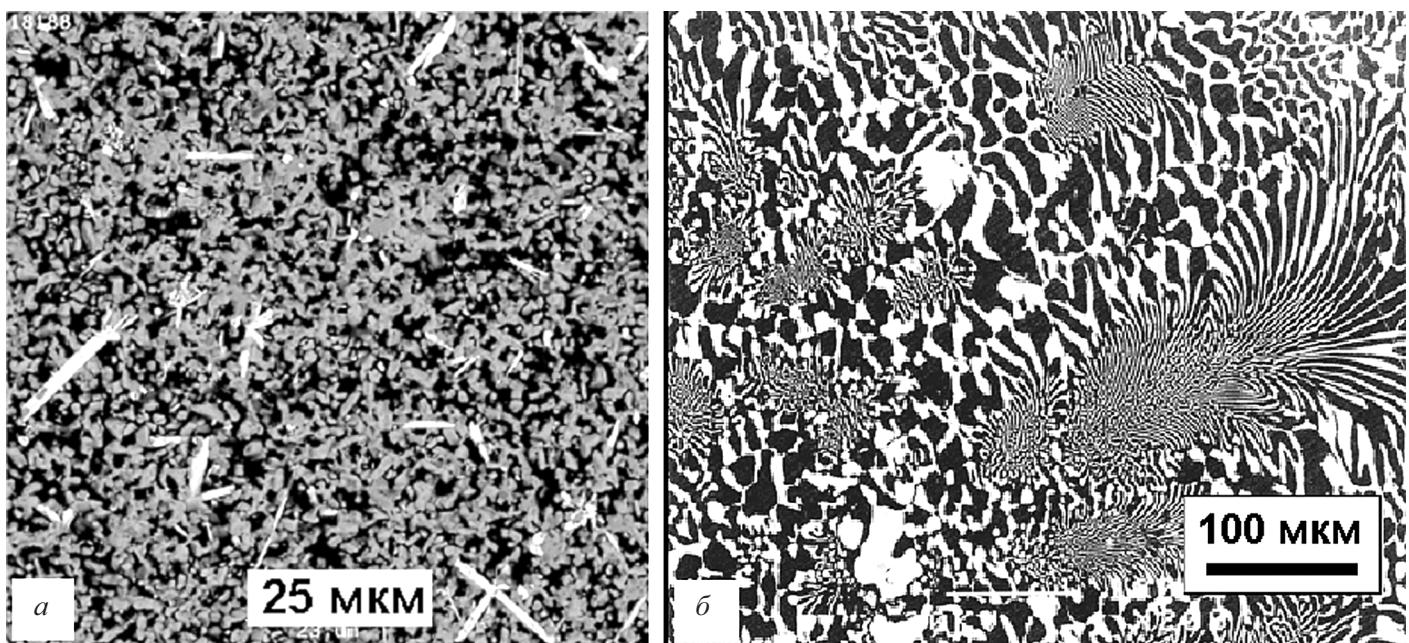


Рис. 3. СЭМ-изображения матриц для  $^{99}\text{Tc}$ .

*a* – на основе рутила  $(\text{Tc}_{0,38}\text{Ti}_{0,62})\text{O}_2$  с примесью  $\text{Ba-Tc}$ -оксида (белое), черное – поры; содержание  $\text{TcO}_2 = 40$  мас. % [Carter *et al.*, 2007]; *б* – сплав SS-15Zr – 2 % Тс, состоящий из  $\alpha$ -Fe, черное и  $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$ , белое [Keiser *et al.*, 2000]

1985]. Скорость выщелачивания технеция водой из Синрок-С (90 °С, воздух) после 25 дней составила  $10^{-3}$  г(см<sup>2</sup>·сут) и падает до  $10^{-5}$  г(см<sup>2</sup>·сут) в 100-суточном опыте [Hart *et al.*, 1996; Vance *et al.*, 1998]. Эта идея получила развитие при поиске матриц ВАО от переработки топлива реактора на быстрых нейтронах [Keiser *et al.*, 2000]. Выбор для этой цели (Fe,Ni,Cr)-Zr-сплава связан с составом отходов, в которых доминируют компоненты оболочки (сталь и сплав циркония), имеются продукты деления (Tc, Ru, Rh, Pd) и остаточные количества актинидов (U, Np, Pu). Базовая композиция (SS-15Zr) состоит из 85 мас. % нержавеющей стали и 15 мас. % циркония. Содержание Tc в этой матрице зависит от количества в отходах, но не превышает 2 мас. %. Температура изготовления составляет 1600 °С, чтобы избежать окисления и испарения Tc ее синтез проводили в среде аргона. Матрица SS-15Zr (рис. 3, б) состоит из феррита ( $\alpha$ -Fe), аустенита ( $\gamma$ -Fe), интерметаллидов Zr(Fe,Ni,Cr)<sub>2</sub> и Zr<sub>6</sub>(Fe,Ni,Cr)<sub>23</sub> [Johnson *et al.*, 1999]. Технеций фракционирует в феррит или аустенит. Разрушение матрицы ( $t = 20\text{--}90$  °С, pH = 2–12, концентрация Cl<sup>-</sup> в растворе до 1 мас. %) протекает со скоростью менее 1 мкм в год, что свидетельствует о высокой устойчивости. Скорость выщелачивания Tc в грунтовой воде при 90 °С к концу 2-летнего теста упала до  $3 \cdot 10^{-5}$  г(см<sup>2</sup>·сут) [Frank *et al.*, 2007]. В работах [Johnson *et al.*, 1999, 2002] даются значения в  $(2\text{--}6) \cdot 10^{-4}$  г(см<sup>2</sup>·сут), близкие к скоростям выщелачивания из титанатных керамик Синрок, они в 1000 раз меньше, чем для стекол.

Металлические матрицы технеция могут быть получены, как и керамики Синрок, горячим прессованием (1150–1200 °С и 140–200 атм) в среде аргона или его смеси с H<sub>2</sub>. Для включения более высоких его количеств (концентрата технеция от регенерации ОЯТ), предложены сплавы из стали с добавкой циркония. Их получают в высокотемпературных печах, для предотвращения окисления и улетучивания процесс выполняют в вакууме или в инертной среде при 1600–1650 °С. Для их промышленного производства рассматриваются методы электродугового плавления или индукционная плавка токами высокой частоты в «холодном» тигле (ИПХТ). Стенками такого тигля служат полые металлические трубы, по которым циркулирует вода. Это препятствует плавлению шихты на контакте с ними и исключает воздействие расплава на тигель. Вокруг тигля размещается высокочастотный генератор. Частота тока меняется от сотен килогерц до десятков мегагерц при мощности генератора от 60 до 160 кВт. Имеется большое число установок с разной конфигурацией и производительностью в десятки кг расплава в час. Рабочие температуры могут превышать 2500 °С, а срок службы установки ИПХТ составляет многие тысячи часов.

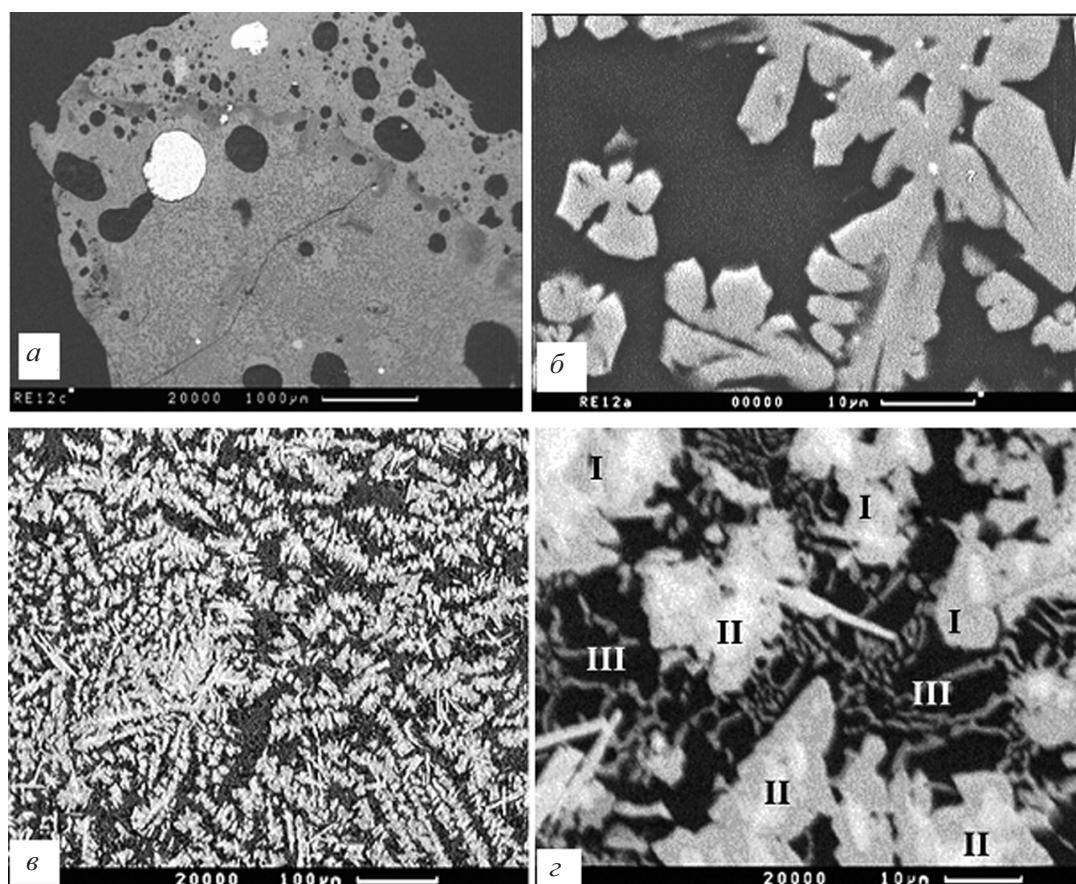
ИПХТ уже давно используется для синтеза оксидов РЗЭ, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y-Al-граната с температурами плавления до 2800 °С [Александров *и др.*, 1973], получения матриц для средне- (САО) и высокоактивных

отходов (ВАО). Для САО предлагаются стекла, а для ВАО – различные стеклокристаллические или кристаллические композиции [Никифоров *и др.*, 1992; Стефановский *и др.*, 1996; Kushnikov *et al.*, 1997; Смелова *и др.*, 2000; Лаверов *и др.*, 2008]. Десятки лет он применяется в атомной отрасли для рафинирования сплавов [Готовчиков, Осипов, 2003], переработки металлических отходов и загрязненных металлов при выводе АЭС из эксплуатации [Pastushkov *et al.*, 2001]. Радиоактивность таких отходов достигает 40 Ки/кг. Чтобы избежать окисления и улетучивания Ru и Rh процесс проводят в аргоне или вакууме, его производительность достигает 50 кг сплава в час. Технология ИПХТ может быть распространена на синтез матриц для иммобилизации <sup>99</sup>Tc, ее главные преимущества:

- большая скорость плавления и высокая производительность процесса;
- перемешивание расплава, ускоряющее достижение равновесия;
- равномерное температурное поле без локальных зон перегрева;
- отсутствие взаимодействия расплава и материала тигля;
- длительный срок службы тигля, простота эксплуатации и демонтажа;
- возможность проведения плавки в вакууме или в среде инертных газов;
- широкий диапазон рабочих температур процесса – от 1500 до 2800 °С;
- большой опыт применения для переработки радиоактивных отходов.

Для нужд атомной промышленности были получены крупные (до 400 кг) слитки на основе циркония и гафния, а суммарный объем выплавки с использованием метода ИПХТ превышает 500 тонн. При наработке <sup>99</sup>Tc в России в количестве первых сотен кг за год и его концентрации в сплаве в 20 мас. % понадобится изготовить всего 1–2 тонны матрицы.

Другим приемом получения сплавов технеция является самораспространяющийся высокотемпературный синтез, СВС. Он протекает при 1500–2500 °С, отличается простотой и малым числом операций, не требует дорогостоящего оборудования, не вызывает образования больших объемов вторичных отходов. В состав СВС шихты входят порошки металлов с большим сродством к кислороду (Ti, Zr, Al и др.) и окислители – MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, MnO<sub>2</sub>. В нее добавляют TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и др., необходимые для получения целевых фаз. После начала процесса и протекания реакций в неравновесной смеси оксидов и металлов происходит ее быстрый разогрев до 2000 °С и выше. Использование СВС для иммобилизации актинидов, цезия и контаминированного графита обсуждалось ранее [Коновалов *и др.*, 2007; Юдинцев *и др.*, 2007]. Этот прием предложен для иммобилизации технеция [Лаверов *и др.*, 2009]. Для проверки данного предположения получены образцы с имитаторами (Re) и с Tc [Лаверов *и др.*, 2010<sub>1,2</sub>].



**Рис. 4.** СЭМ-изображение образца с технецием (*а* – общий вид, *б* – деталь: белое – сплав, серое – гранат, темное – стекло) и металлического включения (*в* – общий вид, *г* – деталь: I и II – сплавы, III – оксидная фаза). Размеры меток равны 1000 (*а*), 10 (*б*), 100 (*в*) и 10 (*г*) микрон

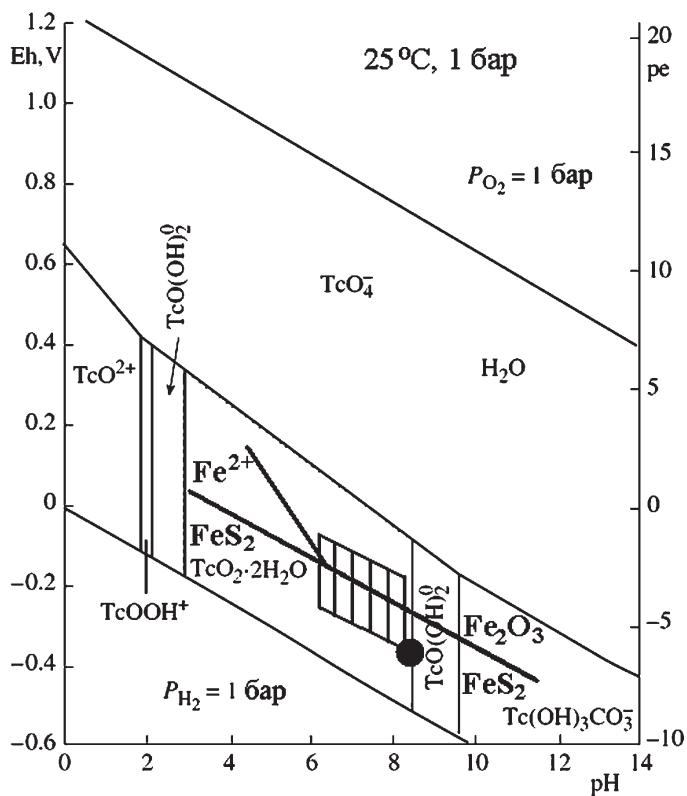
Ниже изложены результаты изучения образца с технецием.

Состав шихты задавали таким образом, чтобы получить Al-гранат с имитатором актинидов (Sm), Fe-Cr-Ni-Re-Tc-сплав и стекло. Основной фазой образца является гранат (60–70 %), образующий зерна размером 5–20 мкм (рис. 4) состава (мас. %): 34,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,5 SiO<sub>2</sub>, 0,9 CaO, 12,0 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 42,7 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,7 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,1 MgO и 1,1 FeO. Промежутки заполнены стеклом (мас. %): 29,9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 29,0 SiO<sub>2</sub>, 5,4 K<sub>2</sub>O, 7,7 CaO, 14,1 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,5 MgO и 1,9 FeO. Доля стекла в образце оценивается величиной в 25 об. %. Технеций находится в составе сферических включений размером от десятков мкм до 5 мм, сложенных двумя фазами сплава (рис. 5). В них также обнаружен оксид Fe с небольшим количеством Re, содержание Tc в нем ниже предела обнаружения в 0,05 мас. % (табл.). Одно из крупных включений (диаметр 5 мм) состава, мас. %: 33,7 Re, 42,7 Fe, 9,2 Cr, 9,4 Ni, 5,6 Si, 0,3 Tc использовано в опытах по выщелачиванию. Содержания элементов в нем измерены широким зондом и характеризуют валовой состав. Эксперимент проводился методом МСС-1 в бидистиллированной воде в тefлоновых стаканах при 90 °С. После 28 суток раствор отби-

рался на анализ. Скорость выщелачивания Re составила 0,18 г(см<sup>2</sup>·сут), для Tc она в 15 раз ниже – 0,012 г(см<sup>2</sup>·сут). Возможно, это связано с тем, что часть рения находится в более растворимой оксидной фазе. Эти результаты подтвердили возможность использования СВС для изоляции отходов, содержащих долгоживущие Tc и актиниды. Матрицы состоят из металлических и оксидных фаз, а также стекла. Tc входит в сплав, а Sm (имитатор РЗЭ-актинидной фракции) – в гранат и стекло. Целью дальнейших работ является получение образцов с более высоким содержанием технеция и переход от лабораторных опытов к разработке промышленной технологии.

**Таблица.** Составы (мас. %) фаз металлических включений в образце с Tc (рис. 4г).

Фаза	Re	Fe	Cr	Ni	Tc	O
Сплав (I)	55,3	31,9	8,9	3,5	0,4	нет
Сплав (II)	65,6	24,5	7,7	1,7	0,5	нет
Оксид (III)	3,9	54,6	4,5	8,2	<0,05	28,8



**Рис. 5.** Eh–pH-диаграмма системы Tc–O–C–H и части системы Fe–O–S–H ( $Tc = 10^{-8}$  М/л,  $Fe = 10^{-6}$  М/л,  $S = 10^{-3}$  М/л,  $P_{CO_2} = 10^{-2}$  бар). Заштрихована область pH и Eh вод, равновесных с неокисленными урановыми рудами. Кружок – значения pH и Eh поровых растворов бентонитового буфера. По данным [Brookins, 1988; Traexler, Ewing, 2002; Лаверов и др., 2008]

## ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОДЗЕМНЫХ ХРАНИЛИЩ ВАО

Дополнительный способ обеспечения безопасности Тс-содержащих матриц – это размещение в условиях, исключающих вынос технекия. Безопасное захоронение ВАО в геологической среде может быть обеспечено за счет их физической или геохимической изоляции [Лаверов и др., 2008]. Физическая изоляция предусматривает полное отсутствие контакта отходов с водами, на ограниченный срок она может быть обеспечена с помощью контейнеров, а на более длительный срок – размещением отходов в безводных породах, к которым относятся соли и, в какой-то мере, глины. В кристаллических породах (граниты, гнейсы и др.) из-за наличия трещин и увеличения их количества под действием взрывных работ при проходке выработок, тепловыделения отходов, тектонических подвижек обеспечить физическую изоляцию ВАО невозможно. Поэтому после разрушения канистр неизбежно начнется их взаимодействие с подземными водами.

Геохимическая изоляция отходов предполагает наличие таких условий, в которых, несмотря на доступ вод, радионуклиды локализуются в малом объеме геологической среды. Для технекия это произойдет в восстановительных обстановках, где из-за низкой растворимости и сорбции его концентрация в водах не превысит  $10^{-8}$  М/л. В этой связи ключевым является вопрос о гидрохимических характеристиках массивов горных пород. Ранее он анализировался нами в связи с проблемой захоронения ОЯТ и ВАО [Лаверов и др., 2003, 2008, 2010]. Основные его выводы сводятся к следующим положениям:

- главным фактором, влияющим на формирование свойств подземных вод, является их взаимодействие с породами: чем продолжительнее этот процесс, тем в большей степени они отличаются по составу и свойствам от метеорных вод;
- выветривание пород увеличивает их проницаемость и приводит к формированию зоны свободного водообмена с поступлением кислородных вод;
- содержащийся в водах кислород не успевает полностью израсходоваться на окислительные реакции, в связи с чем в этой зоне поддерживается окислительная обстановка;
- слабокислый характер (pH около 6) дождевых вод определяется присутствием углекислоты, а в некоторых случаях – также и органических кислот;
- насыщенные кислородом слабокислые поверхностные воды не равновесны с минералами пород, их интенсивное взаимодействие происходит в связи с поступлением новых порций дождевых вод;
- с увеличением глубины все большее значение в составе пород имеют исходные минералы, а развитие вторичных минералов контролируется зонами нарушений;
- по мере взаимодействия с породами pH подземных вод возрастает и они утрачивают свои реакционные свойства;
- чем продолжительнее взаимодействие вод с породами, тем большая доля растворенного кислорода расходуется на окислительные реакции, и тем ниже в них значение Eh;
- с глубиной интенсивность водообмена уменьшается, минерализация подземных вод возрастает, а соотношение масс воды и породы смещается в пользу последней;
- глубина распространения вод с положительными значениями Eh зависит от содержания в породах восстановителей, проницаемости, интенсивности водообмена, климата, превышения над общим и местным базисами эрозии;
- нижняя граница распространения кислородных вод в кристаллических массивах неровная, ее форма отражает распределение участков с разной проницаемостью;

- снижение Eh до значений менее  $-100$  мВ на глубинах в сотни метров от поверхности – обычное явление, связанное с присутствием в породах минералов Fe (II);
- максимальная глубина проникновения вод с положительными значениями Eh в горно-складчатых областях достигает 1000 м, а за пределами таких областей воды уже на глубинах более 500 м имеют восстановительные и близнейтральные – слабощелочные свойства.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ИЗОЛЯЦИИ ТЕХНЕЦИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ВАО

Подведем итоги проделанному анализу условий безопасной изоляции технекия-99. Поступление технекия в биосферу связано с утечкой из мест размещения радиоактивных отходов и ядерными испытаниями. Из ОЯТ легко выщелачивается  $^{99}\text{Tc}$ , находящийся в рассеянном виде в микротрещинах, порах и межзерновых швах. Поэтому его содержание используется как индикатор скорости растворения ОЯТ в аэробных водах при оценке безопасности подземного хранилища Юкка Маунтин в США. Основной формой технекия в них является  $\text{TcO}_4^-$  (рис. 5). В этом случае снижение воздействия  $^{99}\text{Tc}$  на окружающую среду связано с его рассеянием в микротрещинах и порах пород и, особенно, разбавлением загрязненных вод.  $\text{TcO}_4^-$  устойчив в широком диапазоне pH, он плохо сорбируется породами. Коэффициент распределения технекия ( $K_d$ ) в системе раствор – порода растет с уменьшением Eh из-за его восстановления. В окислительных условиях  $K_d$  составляет 0,1–0,2 мл/г, а в восстановительных средах возрастает в десятки тысяч раз. При pH = 4 повышение  $K_d$  наблюдается при Eh = 300 мВ, а для более реальных значений pH около 7 это происходит в области от 150 до 200 мВ [Lieser, Bauscher, 1987, 1988], что согласуется с данными по устойчивости различных ионов Tc на Eh – pH диаграмме. В аэробных условиях устойчивы фазы  $\text{TcO}_2$ ,  $\text{TcO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{TcO(OH)}_2$  с растворимостью в воде менее  $10^{-8}$  М/л [Brookins, 1988; Traexler, Ewing, 2002]. В присутствии минералов Fe (II) или органического вещества содержание Tc будет еще меньше из-за его сорбции. Так в опытах по взаимодействию раствора с дробленым гранитом (pH = 7,2, Eh < 0,  $^{99}\text{Tc}$  вводили в форме  $\text{NaTcO}_4$ ) концентрация технекия с начальной  $7 \cdot 10^{-7}$  М/л падает до  $9,4 \cdot 10^{-10}$  М/л [Kienzler *et al.*, 2009], что в 30 раз ниже растворимости  $\text{TcO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ . При величине  $K_d = 1000$  мл·г<sup>-1</sup> фактор задержки Tc (отношение скоростей движения воды и миграции технекия) в зависимости от пористости и плотности пород будет изменяться от 26 000 до 170 000 [Pabalan *et al.*, 2000]. С учетом одновременного снижения растворимости технекия в водах, можно сделать вывод о крайне низкой его подвижности в таких условиях.

В типичной для подземных вод близнейтральной – слабощелочной области pH ион  $\text{Tc}^{4+}$  доминирует при Eh  $\leq 0$ . Минералогические индикаторы таких обстановок – наличие в породах пирита ( $\text{FeS}_2$ ) и других минералов закисного железа (рис. 5). Применение стали для иммобилизации технекия и бентонитового буфера также обеспечит восстановительные свойства раствора на контакте с матрицей и будет способствовать предотвращению его миграции из хранилища. С учетом этого, изоляция Tc-содержащих отходов возможна путем размещения в восстановительных гидрохимических условиях на глубинах более 500 м. Область низкой растворимости технекия в подземных водах на Eh–pH диаграмме гораздо шире значений, характерных для неокисленных урановых месторождений.

Однако полностью исключить воздействие на эти отходы кислородсодержащих вод нельзя. Их поступление неизбежно на стадии заполнения хранилища, которая будет длиться десятки лет. Из-за разрушения канистр и потери ими целостности в результате коррозии возникает вероятность выноса технекия в форме пертехнетата. После запечатывания хранилища окислительная обстановка на контакте отходов с подземными водами может возникать в связи с радиолизом. В этом процессе окислители ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и восстановители ( $\text{H}_2$ ) образуются в равных мольных количествах, но высокая скорость диффузии водорода создает локальные окислительные условия на контакте отходов с водой. Это особенно вероятно, если в составе ВАО имеются  $\alpha$ -излучатели, например Nr. Поэтому технекий должен находиться в устойчивой матрице, препятствующей его утечке даже в такой обстановке.

Приемы синтеза матриц для включения  $^{99}\text{Tc}$  делятся на низко- (25 °C), средне- (100–400 °C), высокотемпературные (900–1200 °C) и сверхвысокотемпературные (1600 °C и выше). К первым относится цементирование, ко вторым – фиксация в силикагеле, третья группа включает остеклование и керамизацию отходов, а последняя – получение Tc-содержащих сплавов. Сплавы предпочтительны как матрицы из-за высокого содержания в них технекия и их коррозионной устойчивости. В отличие от керамических матриц, при их синтезе не нужно задавать определенные окислительно-восстановительные условия, а значения Р<sub>O<sub>2</sub></sub> могут находиться в широкой области, отвечающей стабильности Tc. Еще одно преимущество – это их более простая и высокопроизводительная технология получения электродуговым или индукционным высокочастотным плавлением. Единственное условие связано с введением Tc в шихту в виде металла и осуществление плавки в инертной среде для предотвращения его окисления и улетучивания. Альтернативный способ производства таких матриц – это самораспространяющийся высокотемпературный синтез, СВС. В этом случае технекий в шихту вводится в форме пертехнетата. В такую керметную матрицу можно одновременно включить радионуклиды  $^{99}\text{Tc}$ .

и РЗЭ-актинидную фракции в количестве около 20 и 10 мас. %. Необходимы исследования для доказательства возможности синтеза таких матриц в объеме несколько тонн в год.

*Работа проводилась при финансовой поддержке Программы № 4 фундаментальных исследований Президиума РАН, направление № 5.*

## ЛИТЕРАТУРА

- Александров В.И., Осико В.В., Прохоров А.М., Татаринцев В.М. Новый метод получения тугоплавких монокристаллов и плавленых керамических материалов // Вестник АН СССР. 1973. № 12. С. 29–39.
- Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слончев О.М. и др. Магний-калий-фосфатные матрицы для иммобилизации жидких высокоактивных отходов // Радиохимия. 2009. Т. 51. Вып. 1. С. 56–62.
- Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества / Л.А. Ильин и В.А. Филов (ред). Ленинград: Химия, 1990. 463 с.
- Горн В.Ф., Дубков С.А., Корченкин К.К., Машкин А.Н. Изучение поведения технекия при варке стекла на печи ЭП-500 завода РТ-1 // Тез. докл. VI Росс. конф. по радиохимии. Озерск: ФГУП ПО «Маяк», 2009. С. 265.
- Готовчиков В.Т., Осипов И.В. Промышленный опыт и перспективы применения вакуумных индукционных печей с холодными тиглями // Цветные металлы. 2003. № 4. С. 68–72.
- Дзекун Е.Г., Машкин А.Н., Корченкин К.К., Нардова А.К. Способ отверждения растворов технекия // Патент РФ № 2132093. Изобретения (заявки и патенты). 1999.
- Коновалов Э.Е., Юдинцев С.В., Никонов Б.С. Иммобилизация высокоактивных отходов в минералоподобные материалы с применением СВС-процесса // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2007. № 1. С. 32–42.
- Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: Атомэнергоиздат, 2006. 573 с.
- Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омельяненко Б.И., Юдинцев С.В. Поведение актинидов в условиях долгосрочного хранения и захоронения отработанного ядерного топлива // Геология рудных месторождений. 2003. Т. 45. № 1. С. 3–23.
- Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омельяненко Б.И., Юдинцев С.В., Петров В.А., Бычков А.В. Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы. М.: ИГЕМ РАН, 2008. 254 с.
- Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Коновалов Э.Е. и др. Матрица для иммобилизации радиоактивного технекия // Докл. РАН. 2010<sub>1</sub>. Т. 431. № 2. С. 196–200.
- Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Корнейко Ю.И. и др. Матрица для изоляции технекия и актинидов // Докл. РАН. 2010<sub>2</sub>. Т. 434. № 1. С. 216–220.
- Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Омельяненко Б.И. Об изоляции долгоживущего технекия-99 в консервирующих матрицах // Геология рудных месторождений. 2009. Т. 51. № 4. С. 291–307.
- Никифоров А.С., Поляков А.С., Борисов Г.Б. и др. Разработка методов отверждения жидких высокоактивных отходов в СССР // Радиоактивные отходы. Проблемы и решения. Москва: Ядерное общество, 1992. С. 260–268.
- Перетрухин В.Ф., Муази Ф., Масленников А.Г. и др. Физико-химическое поведение урана и технекия на некоторых новых этапах ядерного топливного цикла // Российский химический журнал. 2007. Т. 51. № 6. С. 12–24.
- Попова Н.Н., Тананаев И.Г., Ровный С.И., Мясоедов Б.Ф. Технекий: поведение в процессах переработки облученного ядерного топлива и в объектах окружающей среды // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 2. С. 115–137.
- Смелова Т.В., Крылова Н.В., Юдинцев С.В., Никонов Б.С. Силикатная матрица актинид-содержащих отходов // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 2. С. 242–246.
- Стефановский С.В., Юдинцев С.В., Никонов Б.С., Омельяненко Б.И. Изучение материала СИНРОК // Геоэкология. 1996. № 4. С. 58–74.
- Юдинцев С.В., Никонов Б.С., Коновалов Э.Е. и др. Исследование матриц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, для иммобилизации фракционированных ВАО // Физика и химия обработки материалов. 2007. № 2. С. 86–94.
- Aloy A., Kovarskaya E.N., Harbour J.R. et al. Pretreatment of Tc-containing waste and its effect on Tc-99 leaching from grouts // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale: MRS, 2007. V. 985. CD-version. Paper 0985-NN10-02.
- Bibler N.E., Fellinger T.L., Marra S.L. et al. Tc-99 and Cs-137 volatility from the DWFP production melter during vitrification of the first macrobatch of HLW sludge at the Savannah River Site // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale: MRS, 2000. V. 698. P. 697–702.
- Brookins D.G. Eh – pH diagrams for geochemistry. NY: Springer, 1988.
- Bruno J., Ewing R.C. Spent nuclear fuel // Elements. 2006. V. 2. N 6. P. 343–349.
- Carter M.L., Stewart M.W.A., Vance E.R. et al. HIPed tailored ceramic waste forms for immobilization of Cs, Sr, and Tc // Proc. “Global 2007”. Idaho: INL, 2007. P. 1022–1028.
- Corrosion and alteration of nuclear materials. Paris: CEA, 2010. 160 p.
- Curtis D., Fabryka-Martin J., Dixon P., Cramer J. Nature’s uncommon elements: plutonium and technetium // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. Iss. 2. P. 275–285.
- Ebert W.L., Wolf S.F., Bates J.R. The release of technetium from defense waste processing facility glasses // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Pittsburgh: MRS, 1996. V. 412. P. 221–227.
- Exter M.I., Neumann S., Tomasberger T. Immobilization and behavior of technetium in a magnesium titanate matrix for final disposal // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale: MRS, 2006. V. 932. P. 567–574.
- Finn P.A., Finch R., Buck E., Bates J. Corrosion mechanisms of spent fuel under oxidizing conditions // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Pittsburgh: MRS, 1998. V. 506. P. 123–131.
- Fortner J.A., Kropf A.J., Finch R.J., Cunnane J.C. Technetium and molybdenum in oxide spent nuclear fuel: impact on release

- estimates // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale: MRS, 2004. V. 824. P. 107–112.
- Frank S.M., Keiser D.D., Marsden K.C.* Immobilization of technetium in a metallic waste forms // Proc. Int. Conf. "Global 2007". Boise, Idaho, USA. 9–13 September 2007. CD.
- Hanson B.D., Friese J.I., Soderquist C.Z.* Initial results from dissolution testing of spent fuel under acidic conditions // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale: MRS, 2004. V. 824. P. 113–118.
- Hart K.P., Vance E.R., Day R.A. et al.* Immobilization of separated Tc and Cs/Sr in Synroc // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Pittsburgh: MRS, 1996. V. 412. P. 281–288.
- Johnson L.H., Shoesmith D.W.* Spent fuel // Radioactive Waste Forms for the Future / W. Lutze and R. Ewing (eds.). Amsterdam: Elsevier, 1988. P. 635–698.
- Johnson S.G., Keiser D.D., Noy M. et al.* Microstructure and leaching characteristics of a technetium containing metal form // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale: MRS, 1999. V. 556. P. 953–960.
- Johnson S.G., Noy M., Di Santo T., Barber T.L.* Release of neptunium, plutonium, uranium and technetium from the metallic waste form from the electrometallurgical treatment process // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale: MRS, 2002. V. 713. P. 705–712.
- Keiser D.D., Abraham D.P., Richardson J.W.* Influence of technetium on the microstructure of a stainless steel–zirconium alloy // J. Nucl. Mater. 2000. V. 277. Iss. 2–3. P. 333–338.
- Kienzler B., Schild D., Römer J., Jansson M.* Retention of  $^{99}\text{Tc}$  onto fractures of crystalline rock // Mobile Fission and Activation Products in Nuclear Waste Disposal. OECD NEA Report 6319. Paris: OECD NEA, 2009. P. 77–86.
- Korneyko Y.I., Garbuzov V.M., Schmidt O.V., Burakov B.E.* Inorganic matrices for immobilization of Tc-99 // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale: MRS, 2009. V. 1193. P. 33–38.
- Kushnikov V.V., Matyunin Yu.I., Smelova T.V., Demin A.V.* Use of induction melter with a cold crucible (CCIM) for HLLW and plutonium immobilization // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Pittsburgh: MRS, 1997. V. 465. P. 55–64.
- Lieser K.H., Bauscher C.* Technetium in the hydrosphere and in the geosphere. 1. Chemistry of technetium and iron in natural waters and influence of the redox potential on the sorption of technetium // Radiochim. Acta. 1987. V. 42. P. 205–213.
- Lieser K.H., Bauscher C.* Technetium in the hydrosphere and in the geosphere. 2. Influence of pH, complexing agents and of some minerals on the sorption of technetium // Radiochim. Acta. 1988. V. 44/45. P. 125–128.
- Nuclear Fuels. Paris: CEA, 2009. 149 p.
- Nuclear waste conditioning. Paris: CEA, 2009. 150 p.
- O'Boyle D.R., Brown F.L., Sanecki J.E.* Solid fission product behavior in uranium-plutonium oxide fuel irradiated in a fast neutron flux // J. Nucl. Mater. 1969. V. 29. Iss. 1. P. 27–42.
- Pabalan R.T., Turner D.R., Miklas M.P.* Technetium-99 chemistry in reducing ground waters: implications for the performance of a proposed high-level nuclear waste repository at Yucca Mountain, Nevada // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale: MRS, 2000. V. 608. P. 231–236.
- Pastushkov V.G., Molchanov A.V., Serebryakov V.P. et al.* Technology and equipment based on induction melters with "cold" crucible for reprocessing active metal waste // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale: MRS, 2001. V. 663. P. 59–64.
- Pirlet V., Lemmens K., Van Iseghem P.* Influence of the near-field conditions on the mobile concentrations of Np and Tc leached from vitrified HLW // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale: MRS, 2004. V. 824. P. 385–392.
- Pirlet V., Lemmens K., Van Iseghem P.* Leaching of Np and Tc from doped nuclear waste glasses in clay media: the effects of redox conditions // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale: MRS, 2002. V. 713. P. 563–570.
- Rebak R.B., Estill J.C.* Review of corrosion modes for alloy 22 regarding lifetime expectancy of nuclear waste containers // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale: MRS, 2003. V. 757. P. 713–721.
- Ringwood A.E.* Disposal of high-level nuclear wastes: a geological perspective // Mineral. Magaz. 1985. V. 49. Pt. 2. P. 159–176.
- Shoesmith D.W., King F., Ikeda B.M.* The indefinite containment of nuclear fuel wastes // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Pittsburgh: MRS, 1996. V. 412. P. 563–570.
- Singh D., Mandalika V.R., Parulekar S.J., Wagh A.S.* Magnesium potassium phosphate ceramuc for  $^{99}\text{Tc}$  immobilization // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2003. V. 4. № 1. P. A1–A8.
- Taniguchi N., Honda A., Ishikawa H.* Experimental investigation of passivation behavior and corrosion rate of carbon steel in compacted bentonite // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale: MRS, 1998. V. 506. P. 495–501.
- Traexler K.A., Ewing R.C.* Colloid formation and the potential effects on radionuclide transport in a geologic repository for spent nuclear fuel. Report for U.S. Department of Energy. Ann Arbor: University of Michigan, 2002.
- Vance E.R., Hart K.P., Carter M.L. et al.* Further studies of Synroc immobilization of HLW sludges and Tc for Hanford tank waste immobilization // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale: MRS, 1998. V. 506. P. 289–293.

# СОДЕРЖАНИЕ

<i>Ю.Г. Гатинский, Д.В. Рундквист, Г.Л. Владова, Т.В. Прохорова</i> СЕЙСМО-ГЕОДИНАМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ГЛАВНЕЙШИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ РОССИИ И БЛИЖНЕГО ЗАРУБЕЖЬЯ . . . . .	13
<i>В.И. Осипов, Н.И. Фролова, С.П. Сущев, В.И. Ларионов</i> ОЦЕНКА СЕЙСМИЧЕСКОГО И ПРИРОДНОГО РИСКА ДЛЯ НАСЕЛЕНИЯ И ТЕРРИТОРИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ . . . . .	28
<i>В.И. Величкин, Б.П. Власов, М.В. Шумилин</i> ОСНОВНЫЕ ПРОМЫШЛЕННО-ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЫВШЕГО СССР И РОССИИ . . . . .	49
<i>С.А. Дмитриев, В.И. Величкин, Б.И. Омельяненко</i> ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОЙ ИЗОЛЯЦИИ ЖИДКИХ ОТХОДОВ НИЗКОГО И СРЕДНЕГО УРОВНЕЙ РАДИОАКТИВНОСТИ . . . . .	64
<i>В.И. Величкин, В.И. Мальковский, Н.Н. Тарасов, Ю.П. Диков</i> АНАЛИЗ УСЛОВИЙ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЕ В РАЙОНЕ ОЗЕРА КАРАЧАЙ (ЧЕЛЯБИНСКАЯ ОБЛАСТЬ) . . . . .	77
<i>Б.И. Омельяненко, В.И. Величкин, С.В. Юдинцев</i> ПОВЕДЕНИЕ АКТИНИДОВ В УСЛОВИЯХ ДОЛГОСРОЧНОГО ХРАНЕНИЯ И ЗАХОРОНЕНИЯ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА . . . . .	86
<i>С.В. Юдинцев, Б.И. Омельяненко</i> ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ИЗОЛЯЦИИ ТЕХНЕЦИЯ . . . . .	99
<i>И.Н. Соловов, А.К. Лисицын</i> ПОЛИЭЛЕМЕНТНЫЕ ЭКЗОГЕННЫЕ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УРАНА: ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ И МЕТАЛЛЫ, ИЗВЛЕКАЕМЫЕ СЕРНОКИСЛОТНЫМ ПОДЗЕМНЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ . . . . .	109
<i>В.А. Петров, В.В. Полуэктов, Р.М. Насимов, А.А. Бурмистров, С.И. Щукин, Й. Хаммер</i> ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА УРАНОВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ В ГРАНИТАХ ДЛЯ ОБОСНОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ИЗОЛЯЦИИ ОЯТ . . . . .	124
<i>В.М. Котляков, Л.Н. Васильев, М.Ю. Москалевский</i> БАЛАНС МАССЫ АНТАРКТИЧЕСКОГО ЛЕДНИКОВОГО ПОКРОВА . . . . .	139

---

<i>Ю.Я. Мачерет, А.Ф. Глазовский, И.И. Лаврентьев</i> ВОДА В ПОЛИТЕРМИЧЕСКИХ И ТЕПЛЫХ ЛЕДНИКАХ . . . . .	152
<i>В.Н. Михаленко, С.С. Кутузов, О.В. Нагорнов, С.А. Тюфлин, И.И. Лаврентьев, С.А. Марченко, В.И. Окопный</i> СТРАТИГРАФИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ ФИРНОВО-ЛЕДЯНОЙ ТОЛЩИ НА ЗАПАДНОМ ПЛАТО ЭЛЬБРУСА . . . . .	180
<i>Ю.П. Масуренков, А.Л. Собисевич</i> ЭЛЬБРУССКОЕ ОЛЕДЕНЕНИЕ – ИНДИКАТОР ГЕОТЕРМИЧЕСКОГО И ФЛЮИДНОГО СОСТОЯНИЯ ВУЛКАНА . . . . .	189
<i>А.Н. Хименков, Г.З. Перльштейн, Д.О. Сергеев, А.Н. Власов, В.П. Мерзляков, Ю.В. Халилова</i> ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЦЕНКИ РИСКА ОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИОЛИТОЗОНЕ . . . . .	205
<i>Е.В. Коротеева, Е.И. Вейсберг, Н.Б. Куюнцева, С.А. Лесина</i> ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ДИНАМИКУ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА ВОСТОЧНЫХ ПРЕДГОРИЙ ЮЖНОГО УРАЛА . . . . .	213
<i>А.Ю. Кудеярова</i> ТРАНСФОРМАЦИЯ ПРИРОДНЫХ СОРБЦИОННЫХ БАРЬЕРОВ ПРИ ЗАФОСФАЧИВАНИИ КИСЛЫХ ПОЧВ . . . . .	223
<i>И.В. Галицкая, И.А. Позднякова, Л.С. Томс</i> МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДИКА ПРОГНОЗА И УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОПРИРОДНЫМ ГЕОХИМИЧЕСКИМ РИСКОМ НА УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЯХ . . . . .	239
<i>Л.С. Кучмент, А.Н. Гельфан</i> СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЕРОЯТНОСТНЫХ И ДЕТЕРМИНИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ МАШТАБОВ И РИСКА КАТАСТРОФИЧЕСКИХ НАВОДНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ СТОКА . . . . .	252
<i>В.В. Адушкин, П.П. Фирстов</i> ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЛОЗИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ИЗВЕРЖЕНИЙ И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В ВОЛНОВЫХ ВОЗМУЩЕНИЯХ В АТМОСФЕРЕ . . . . .	264
<i>А.Ю. Озеров</i> МЕХАНИЗМ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ФОНТАНИРОВАНИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ ВУЛКАНОВ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ИССЛЕДОВАНИЯМ И ПРИРОДНЫМ НАБЛЮДЕНИЯМ) . . . . .	279
<i>О.В. Руденко, А.Л. Собисевич, Л.Е. Собисевич</i> О ФИЗИКЕ АКУСТИЧЕСКИХ НЕЛИНЕЙНОСТЕЙ И МЕДЛЕННЫХ ВОЛНАХ В ГРАНУЛИРОВАННОЙ ФЛЮИДОНАСЫЩЕННОЙ СРЕДЕ . . . . .	299
<i>В.Н. Николаевский</i> ОЧАГ ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЯ – СОБЫТИЯ И ПРЕДВЕСТИКИ УДАРА . . . . .	316
<i>Б.В. Левин, Г.В. Шевченко, В.М. Кайстренко, Т.Н. Ивельская, Т.К. Пинегина, Н.Г. Разжигаева</i> ПРОБЛЕМА ЦУНАМИ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ (ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ АСПЕКТ) . . . . .	332
<i>В.А. Семенов, И.И. Мохов, М. Латиф</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В РЕГИОНАХ СЕВЕРНОЙ ЕВРАЗИИ ЗА ПОСЛЕДНИЕ ДЕСЯТИЛЕТИЯ . . . . .	355

---

<i>Ю.Н. Авсюк, А.Л. Собисевич</i> ПРИЛИВНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ СИСТЕМЫ ЗЕМЛЯ – ЛУНА – СОЛНЦЕ И ГЕОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЗЕМЛИ . . . . .	373
<i>В.Ч. Хон, И.И. Мохов</i> ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ГИДРОЛОГИЧЕСКОГО ЦИКЛА К ИЗМЕНЕНИЮ ОРБИТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ АНТРОПОГЕННЫХ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ . . . . .	392
<i>В.М. Григорьев, Л.В. Ермакова, А.В. Мордвинов, Ю.А. Наговицын, А.Г. Тлатов, В.Г. Иванов, Е.В. Милецкий, Е.Ю. Наговицына, А.И. Хлыстова, С.А. Язев</i> ВОЗНИКНОВЕНИЕ АКТИВНЫХ ОБЛАСТЕЙ НА СОЛНЦЕ, ИЗМЕНЕНИЯ ЕГО ГЛОБАЛЬНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ В 11-ЛЕТНЕМ ЦИКЛЕ И НА ДЛИТЕЛЬНОЙ ШКАЛЕ ВРЕМЕНИ . . . . .	399
<i>С.И. Сороко, В.П. Рожков, Е.Г. Сергеева, С.С. Бекшаев, С.С.Андреева, И.В.Николаев</i> ОСОБЕННОСТИ МОРФОФУНКЦИОНАЛЬНОГО РАЗВИТИЯ ЦЕНТРАЛЬНОЙ НЕРВНОЙ СИСТЕМЫ И ГЕМОДИНАМИКИ МОЗГА У ДЕТЕЙ И ПОДРОСТКОВ В УСЛОВИЯХ ЕВРОПЕЙСКОГО И ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО СЕВЕРА . . . . .	413

Научное издание

# ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ПРИРОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И КАТАСТРОФЫ

В 2 томах

Том 2

## ГЕОЛОГИЯ УРАНА, ГЕОЭКОЛОГИЯ, ГЛЯЦИОЛОГИЯ

*Печатается по решению Научного совета Программы  
фундаментальных исследований президиума РАН № 4*

Ответственный составитель д.ф.-м.н. Собисевич Алексей Леонидович

Технический редактор В.И. Горбенко  
Компьютерная верстка К.А. Мордвинцев  
Корректор С.Б. Суслова

Подписано в печать 05.09.11. Формат 60×90/8  
Гарнитура Таймс. Бумага мелованная. Печать офсетная  
Усл. печ. л. 54. Тираж 200 экз.

ИФЗ им. О.Ю. Шмидта РАН  
123995 ГСП-5, Д-242, Москва, ул. Б. Грузинская, 10

Отпечатано в типографии издательства «ПРОБЕЛ 2000»  
109544 Москва, ул. Рабочая, 91