FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA XIX.

Kolozsvár, 2014. március 20–21.

NAGYAKTIVITÁSÚ RADIOAKTÍV HULLADÉK VÉGLEGES ELHELYEZÉSE AGYAGOS KÖZETBEN

HIGH LEVEL WASTE DISPOSAL IN DEEP GEOLOGICAL WASTE REPOSITORY IN CLAYSTONE

GERGELY Felicián⁽¹⁾, OSÁN János⁽¹⁾, FÁBIÁN Margit⁽¹⁾, TÖRÖK Szabina⁽¹⁾, Bart BAHEYENS⁽²⁾, Rainer DÄHN⁽²⁾, Marie MARQUES⁽²⁾

(1) MTA Energiatudományi Kutatóközpont, 1121, Magyarország, Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.; Telefon: +36-1-392-2222/1176

(2) Paul Scherrer Institute 5232 Villigen PSI, Switzerland ; Phone: +41 56 310 21 11

Abstract

The work is summary of the sorption investigations involving radionuclides and the geochemical matrix of a deep geological repository for high level radioactive waste. The sorption of Cs^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , Th^{4+} and $(\text{UO}_2)^{2+}$ was investigated on clay rich rock systems like Boda Claystone Formation (Hungary) and Opalinus Clay (Switzerland). Because of the extreme inhomogeneity of the rocks, macroscopic experiments based on sorption isotherms do not provide sufficient information. The microscopic experiments were carried out on thin sections prepared from the argillaceous rocks. The samples were immersed into solutions containing various concentrations of the ions of interest. X-ray spectroscopic methods were applied for this task, both in laboratory and at synchrotron radiation facilities. The measured data were compared to calculated ones applying 2SPNE SC/CE (2 Site Protolysis Non Electrostatic Surface Complexation and Cation Exchange) adsorption model. A reasonable agreement was found between the prediction of the measured and modelled results from the bounding sites and bounding mechanisms. The X-ray fluorescence and diffraction measurements showed that Ni and Cs were predominantly taken up by the argillaceous phases. U and Nd was found to be bound not only to the clayey matrix, but the cavity filling minerals also played important role in the uptake.

Keywords: X-ray spectroscopy, sorption, radioactive waste, clay mineral

Összefoglalás

A munka a nagyaktivitású radioaktív hulladék mélygeológiai tárolásánál elvégzett szorpciós vizsgálatokat foglalja össze a radioaktív ionok geokémiai mátrixon történő megkötődését illetően. Cs^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} ionok megkötését vizsgáltuk a magyarországi Bodai Agyagkő Formáción, illetve a svájci Opalinus Agyagon, melyek komplex összetételű agyagos kőzetek. A kőzetek nagyfokú heterogenitása miatt a szorpciós izotermákon alapuló makroskálájú kísérletek nem nyújtanak elegendő információt. Mikroskálájú kísérleteinkhez az agyagkő mintákból csiszolatokat készítettünk és azokat a vizsgált ion különböző koncentrációjú oldatába áztattuk. A vizsgálati módszerek röntgenspektroszkópiás eljárások voltak laboratóriumi szinten illetve külföldi szinkrotronoknál. A mérési eredményeket összehasonlítottuk a 2SPNE SC/CE (2 Site Protolysis Non Electrostatic Surface Complexation and Cation Exchange) adszorpciós modellel végzett számításokkal. A mért és a modellezett eredmények a kötőhelyekről illetve a megkötési mechanizmusokról felállított feltételezéseket több ion esetében is jó közelítéssel alátámasztották. Röntgenfluoreszcens és -diffrakciós vizsgálataink megmutatták, hogy az agyagos fázisok felelősek túlnyomó részt a nikkel, illetve a cézium felvételéért. Az U és Nd esetén azt találtuk, hogy a felvételnél nem csak az agyagos fázis, hanem a üregkitöltő ásványok is fontos szerepet játszanak.

Kulcsszavak: röntgen-spektroszkópia, adszorpció, radioaktív hulladék, agyagásvány

1. Bevezetés

A szerződésekkkel is alátámasztott nemzetközi gyakorlat szerint a nagyaktivitású radioaktív hulladékot abban az államban kell elhelyezni, ahol az keletkezett. A kiégett fűtőelemek, illetve nagyaktivitású hulladékok elhelyezésének biztonságos módja a mélygeológiai tárolás lesz, amelynek alapvető célja, hogy visszatartsa a radionuklidokat a mérnöki gáton belül, illetve a befogadó kőzetben, így gátolva annak bioszférába jutását hosszú időn át. Ez a tározási technika egymást kiegészítő vagy egymásra épülő gáton (többszörös gátak, mélységi védelem) alapul, melyek a hulladék kémiai formája (kondicionálás), a hulladékcsomag burkolata, a tárolóteret kitöltő anyag (puffer zóna) és a befogadó kőzet. Befogadó kőzetként az agyagos képződmények a legmegfelelőbbek. Előnyös tulajdonságaik a kis porozitás és permeabilitás, kémiai pufferkapacitás, repedések duzzadások által történő öngyógyítása valamint különösen a kationként jelen levő radionuklidok migrációjának gátlása. A Bodai Agyagkő Formáció (BAF) eddigi vizsgálatai rámutattak, hogy a formáció alkalmas a nagy aktivitású hulladékok elhelyezésére, azonban további vizsgálatok indokoltak.

2. Kutatómunka leírása

A most folyó PSI – MTA EK kutatási projekt keretében a BAF-ban és a svájci Opalinus agyagban (OPA) (amelyek ásványtanilag heterogén kőzeteknek számítanak) különböző radionuklidok megkötődésének vizsgálatával foglalkozunk. Egyik legfontosabb cél az agyagos kőzetek felületi szorpciós tulajdonságainak meghatározása. Fontosnak tartjuk, hogy a radionuklidok megkötődéséhez kapcsolódó vizsgálatok nemcsak klasszikus áttörési teszteken alapulnak, hanem heterogén kőzetmintákon (csiszolatokon) lettek megtervezve a szorpciós kísérletek mikroszkopikus skálájú vizsgálatok céljából. A heterogén kőzetet alkotórészekre bontva azonosítani kell az(oka)t az ásványi fázis(oka)t, amely elsősorban felelős(ek) a kiválasztott kulcs-radionuklidok megkötéséért.

A célok eléréséhez röntgen-mikroanalitikai módszereket alkalmazunk, amelyekkel hatékonyan vizsgálható a radionuklidok megkötődése mikrométeres mérettartományban. A vizsgálati módszerek a következők:

- mikro-röntgenfluoreszcencia (μ -XRF)
- mikro-röntgendiffrakció (μ -XRD)
- röntgenabszorpció (μ -EXAFS, bulk-EXAFS)
- pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)
- transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A munka három részre osztható: mérésekre, kísérletekre illetve modellezésre. A migrációs modell felépítéséhez meg kell különböztetni az alábbi részfolyamatokat:

$$\left(\frac{dc}{dt} \right) = S(t) + A + D + R + P - \lambda c \quad (1)$$

$S(t)$: időtől függő forrás-tag;

A : A hidraulikus potenciál gradiense által hajtott advektív vízi áramlás (transzmisszió);

D : Az oldott anyagok kémiai potenciál gradiens által hajtott diffúziója ;

R : reakció a migráló oldott radionuklid illetve a környező szilárd geokémiai mátrix között

P : csapadékképződés

λc : radioaktív bomlás, λ a bomlási állandó [s^{-1}].

Kutatásunk fő területe a reakciók (ide soroljuk a fizikai és kémiai szorpciót is) vizsgálata. A kiindulás az, hogy a radioaktív nuklidok ionjai/komplexei találkoznak egy olyan felülettel, mely képes őket felületi komplexációval vagy ioncserés mechanizmussal megkötni. A reakció

sebessége egy kétfázisú folyamat esetén függ a kérdéses ion/komplex és a mátrixban található egyéb ionok koncentrációjától (c_i) és a sztöchiometrikus koefficiensről (v_i) is:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_R = -k * \prod_{i=1}^n c_i^{v_i} \quad (2)$$

A 2-es egyenlet bal oldalán szereplő koncentrációváltozás (ami egyébként az 1-es egyenletben szereplő reakciónak felel meg) a folyadékfázisban a kérdéses ion(ok) fogyási sebessége azaz a folyadékfázisból a szilárdba történő vándorlás sebességét jelenti.

Az egyes ionok retencióját okozó megkötés a meghatározó folyamat (nem a diffúzió vagy az advekciónak), ugyanis ennek hatékonysága radionuklidról radionuklida jelentősen változik, míg a másik két tényező hatása nyomnyi mennyiségű szennyezők esetében lényegében hasonló. Mindenképpen fontos meghatározni, hogy szorpció vagy ioncsere jön létre a kérdéses elemek illetve az agyagos közet között, és meg kell határozni azt is, hogy reverzibilis vagy irreverzibilis folyamatról van-e szó. A helyes modellezés erősen támaszkodik a különböző mérési illetve kísérleti eredményekre, melyekkel szintén foglalkozni fogok a későbbiekben a doktori munkám során.

3. Kísérleti rész

A kísérlet során 8 kation szorpcióját vizsgáltunk: Cs^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , Th^{4+} , $(\text{UO}_2)^{2+}$. Az ionok kiválasztásánál figyeltünk arra, hogy a radioaktív hulladékban várhatóan előforduló, különböző ionerősséggel, illetve sztöchiometriai együtthatókkal rendelkező ionokra egyaránt kiterjedjen a vizsgálat illetve, hogy adott ionra a szükséges felületi borítottság elegendően nagy legyen, hogy a rendelkezésre álló eszközparkkal (ittthoni laboratóriumi μ -XRF, illetve szinkrotronos μ -XRF/XRD/EXAFS) a mérések elvégezhetők legyenek. A csiszolatok a MECSEKÉRC Zrt. által a helyszínről (Nyugat-Mecseki Antiklináris, illetve Gorica-blokk), illetve a svájci Opalinus agyagból származó fúrómagok adott mélységű rétegéből készültek és szilícium lapokra lettek rögzítve. Vastagságuk 30-100 μm között mozgott. A projektben társintézetünk, a Paul Scherrer Institute (PSI) eközben ugyanazokból a rétegekből makroszkopikus méréseket végzett, felvette azokat a szorpciós izotermákat illetve szorpciós éleket, amik alapján kiszámolhattuk, hogy adott ion tartalmazó oldatnak milyen koncentrációjának kell lennie a célul kitűzött felületi borítottság eléréséhez. A kész mintákat először itthon szekunder targetos XRF mérőberendezés segítségével vizsgáltuk, majd Németországban a KIT ANKA-ban szinkrotronon nagy laterális felbontású elemtérképeket vettünk fel és adott pontokban diffrakciós képeket is rögzítettünk. A svájci partner ezen felül az SSRL (USA) és az ESRF (Franciaország) szinkrotronnál is elnyert bulk-EXAFS mérési lehetőségeket. A bulk-EXAFS mérésre alkalmas minták az adott ionra felvett szorpciós izotermák alapján feltételezett kötőhelyekre jellemző koncentráció értékpárok (c_{eq} , c_{sorbed}) kiválasztásával készültek.

4. Eredmények

Az elemtérképek kiértékelése után bizonyos esetekben megállapítható volt, hogy melyik ion melyik ásványi fázishoz kötődött felületi komplexáció, ioncsere vagy új fázis keletkezése révén. A szinkrotronos μ -XRF vizsgálataink megmutatták, hogy korreláció van a Ni- és Cs illetve a Fe-ban és K-ban gazdag régiók között ami arra enged következtetni, hogy az agyagos fázisok felelősek túlnyomó részt a nikkal, illetve a cézium felvételéért. Ezt az eredményt μ -XRD méréseink is alátámasztják, az illit és montmorillonit mint a fő ásványi fázisok

kimutatásával a csiszolatok nagy Ni- és Cs-tartalmú pozícióiban. Az U és Nd esetén ellenben azt találtuk, hogy a felvételnél nemcsak az agyagos fázis, hanem a üregkitöltő ásványok is fontos szerepet játszanak.

A különböző mérési eljárásokból komplex eredményt kaptunk tiszta illitre és montmorillonitra, illetve folyik még jelen pillanatban is a BAF és OPA vizsgálata. Az EXAFS, XRF, illetve XRD mérések eredményeit, melyek információval szolgáltak a szorpcióért/ioncseréért felelős ásványi fázisokról, a kötőhelyekről, a kötési mechanizmusokról és az adott ion lokális környezetéről, összevetettük a kiindulási feltételezésekkel (hogy melyik ion elvileg hova köthet; illetve milyen reakcióval mennyire reverzibilisen/irreverzibilisen történik a szorpció/ioncsere) és bebizonyítottuk egyes ionok esetén, hogy a kiindulási feltételezések helyesek voltak. Lényeges, hogy a kísérleti és a modellezett eredmények rendelkezésre állnak tiszta illitre és montmorillonitra is. A közeljövőben tervezzük a méréseket az agyagos kőzetekben szintén megtalálható kaolinitre, hematitra, illetve kloritra.

5. Összefoglalás

Munkánk során a nagyaktivitású radioaktív tárolók biztonságos tervezéséhez, hely kiválasztásához elengedhetetlen geokémiai mátrix szorpciós tulajdonságait vizsgáltuk mikroskálájú és makroskálájú röntgen-fluoreszcenciás, röntgen-diffrakciós, röntgen-abszorpciós és elektronmikroszkópos módszerekkel. A kutatási konzorcium által használt (és fejlesztett) modell eredményei több vizsgált ion esetében jól illeszkedtek a mérési végeredményre, mely bizonyítja, hogy ezen ionok szorpciója főként az illiten illetve a montmorilloniton történik. Ezúton is szeretnénk megköszönni a Svájci-Magyar Együttműködési Program támogatását az SH 7/2/11-es számú projekt keretében illetve az RHK Kft.-nek, hogy biztosították számunkra a BAF mintákat.

Irodalom

- [1] D. Petruzzelli, F. Helfferich: *Migration and fate of pollutants in soils and sub-soils* (NATO Advanced Study Institute Series G. Ecological Sciences Vol. 32. 1993.)
- [2] Dániel Breitner, János Osán, Szabina Török, István Sajó, Rainer Dähn, Zoltán Máthé,
- [3] Csaba Szabó: *X-ray Microspectrometric investigations of Ni(II) uptake by argillaceous rocks of the Boda Siltstone Formation in Hungary* (NEA Clay Club Workshop Proceedings, 2011)
- [4] J. Osán, A. Kéri, D. Breitner, M. Fábrián, R. Dähn, R. Simon, S. Török: *Microscale analysis of metal uptake by argillaceous rocks using positive matrix factorization of microscopic X-ray fluorescence elemental maps*
- [5] Bradbury, M. H., Baeyens, B. (1997). "A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na- montmorillonite .2. Modelling." *Journal of Contaminant Hydrology* 27(3-4): 223-248.
- [6] Bradbury, M. H., Baeyens, B. (2000). "A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks." *Journal of Contaminant Hydrology* 42(2-4): 141-163.
- [7] Bradbury, M. H., Baeyens, B. (2009a). "Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 73(4): 990-1003.
- [8] Bradbury, M. H., Baeyens, B. (2009b). "Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 73(4): 1004-1013.