

# Uloga mineralogije u dugoročnom odlaganju nuklearnog otpada

---

Županić, Daria

Undergraduate thesis / Završni rad

2009

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:378960>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-11**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET  
BIOLOŠKI ODSJEK  
STUDIJSKI PROGRAM : Znanosti o okolišu (Environmental sciences)

Seminarski rad:

ULOGA MINERALOGIJE U DUGOROČNOM ODLAGANJU  
NUKLEARNOG OTPADA

(Mineralogy in long-term nuclear waste management)

MENTOR: dr.sc. Nenad Tomašić, doc.

STUDENTICA: Daria Župani

Zagreb, 2009.

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. RADIOAKTIVNI OTPAD I ZRAČENJE .....	2
3. KARAKTERISTIKE I PODJELA RADIOAKTIVNOG OTPADA.....	4
4. GLAVNE STRATEGIJE ZA DUGOROČNO ODLAGANJE RADIOAKTIVNOG OTPADA.....	5
4.1. OTPAD IZ REPROCESIRANJA.....	5
4.2. UPOTREBLJENO GORIVO.....	6
4.3. PRIMJERI IZ PRIRODE.....	6
5. STRATEGIJE POHRANE I MINERALOGIJA OKOLIŠA.....	8
5.1. PRIMARNO POHRANJIVANJE.....	9
5.2. MINERALI KOJI DOLAZE U SUSTAVU BARIJERA.....	12
5.3. ZAŠTITNI MINERALI U PRIRODNOM OKRUŽENJU.....	14
6. ZAKLJUČAK.....	15
7. LITERATURA.....	16
8. SAŽETAK.....	17
9. SUMMARY.....	17

## 1. UVOD

Prema definiciji Meunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA-International Atomic Energy Agency) radioaktivni otpad je « *bilo koji materijal koji sadrži ili je one iš en radionuklidima u koncentracijama ili pri razini radioaktivnosti ve o j od one minimalne dozvoljene od strane nadležnih tijela i za koji ne postoji nikakova predvi ena upotreba*».

U današnje vrijeme nuklearni otpad predstavlja poseban problem, budu i da su najve i proizvo a i nuklearne elektrane, ije su izgradnje u porastu, te danas zadovoljavaju 17% svjetskih potreba za elektri nom energijom. S porastom broja nuklearnih elektrana, raste i koli ina radioaktivnog otpada koji zahtjeva zbrinjavanje i uz sebe ve že niz kompliciranih procesa.

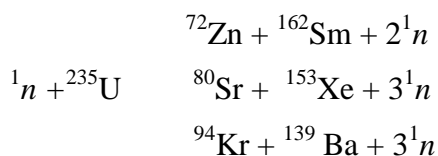
Briga o radioaktivnom otpadu kao primarni cilj ima zaštitu ljudskog zdravlja i okoliša, te odlaganje s dugoro nim aspektom. Baš taj dugoro ni aspekt bazira se na znanjima iz mineralogije. Razni kemijski i fizikalni procesi vezani za skladištenje radioaktivnog otpada i zaštitu od njegovih negativnih posljedica vezani su uz razne minerale i njihove mogu nosti da inkorporiraju, apsoriraju kemijski promijene ili inaktiviraju te uglavnom, da sprije e djelovanje štetnih radionuklida.

## 2. Radioaktivni otpad i zračenje

Većina radioaktivnog otpada potječe iz nuklearnih elektrana u obliku iskorištenog goriva. Osim nekoliko ranijih tipova reaktora, koji su koristili uranov metal, većina reaktora koristi skup goriva koja su bazirana na mikrokristalini  $\text{UO}_2$ . Mali broj reaktora ima dozvolu za korištenje miješanog oksidnog goriva (mixed oxide fuel – MOX) koje je bazirano na  $\text{UO}_2$  i  $\text{PuO}_2$ . Jedan dio iskorištenog goriva prolazi procese u kojima se izdvajaju preostali U i Pu za proizvodnju miješanog oksidnog goriva. Pri tome dobivene visoko radioaktivne otopine koncentriraju se, kalciniraju i inkorporiraju u staklo, dok su u budućnosti za to predviđene razne mješavine sintetičkih minerala (SYNROC- Synthetic Rock i slični materijali). Takva razmatranja okrenuta su prema stabilnijim oblicima otpada, koji će manje vjerojatno otpustiti radionuklide u okoliš.

Minerali glina ispituju se radi upotrebe u upravljanim sustavima za pohranu zbog onemogućavanja prodiranja podzemnih voda, te na taj način onemogućuju kretanje radionuklida. Koncept dubokog geološkog odlaganja temelji se kemijskim reakcijama između minerala stijena i otopljenih radionuklida pomoću kojih se sprječava njihov prodor u podzemne vode.

Problemi koji se javljaju s iskorištenim gorivom su izrazito visoke razine radijacije koje takve ostaju desecima godina nakon odstranjenja iz reaktora; značajna proizvodnja topline zahtijeva neprestano hlađenje desecima godina (aktivno upravljanje); proces fisije je uglavnom nasumičan:  $^{235}\text{U}$  i  $^{239}\text{Pu}$  razdvajaju se i tvore izotope većine elemenata periodnog sustava, na primjer, tipični tokovi fisije su:



Iako se njihova prisutnost, vrsta i radijacija mogu determinirati bez ikakvih problema, kemija i biokemija radionuklida, te njihovo ponašanje u okolišu i biosferi potencijalno je komplicirano kao i sama kemija. Kada dođu u biosferu, mogu nasti njihovih migracija u druge organizme postaju mnogobrojne.

Realna prijetnja se javlja pri značajnim koncentracijama doza radijacije. Doza ovisi o vrsti radijacije i podložnosti organa na koji ona djeluje (Tablica 1.). Tada se doza pretvara u

rizik – rizik smrti od raka ili promjene u genetskom sustavu. Zemlja je radioaktivan planet s odre enim pozadinskim zra enjem. Rizik od doze pozadinskog zra enja je  $1 \text{ u } 10^5$  - puno manji od mnogih rizika s kojima se suo avamo svaki dan.

Tablica 1. : *Definicija doze i vezanih pojmova (Izvor: Curtis, 2000)*

doza	energija koju tijelo apsorbira
faktor kvalitete	«faktor štetnosti»; $\times 20$ ( ), $\times 1$ ( , )
u inkovita doza	doza $\times$ faktor kvalitete [Sievert]
ukupna doza	ukupna radijacija koju primi populacija tijekom odre enog vremena iz definiranog izvora
ograni enje doze	sprje avanje u inka doze iz bilo kojeg izvora radijacije
limit doze	doza radijacije u odnosu na zakonski odre eni maksimum (u godini)
Sievert	jedinica koja ozna ava potencijalnu štetu od radijacije

Cilj upravljanja radioaktivnim otpadom mora biti osiguravanje sveukupne javnosti od dodatnih doza u kombinaciji s pozadinskim zra enjem. Zakonsko ograni enje za dodatnu dozu zra enja jednako je riziku od otprilike 1 na  $10^6$  - za red veli ine niži od pozadinskog zra enja. (Curtis, 2000)

### 3. Karakteristike i podjela radioaktivnog otpada

Nuklearne elektrane su odgovorne za gotovo sav radioaktivni otpad koji trenutno nastaje. Radioaktivni otpad iz postrojenja nuklearne energetike sa injavaju sve otpadne radioaktivne tvari koje nastaju u procesima nuklearnog gorivnog ciklusa i tijekom pogona nuklearnih elektrana.

Radioaktivni se otpad prema Zakonu o zaštiti od ionizirajućeg zračenja (Narodne novine 53/91) dijeli u tri osnovne kategorije:

- 1) Nisko radioaktivni otpad - karakterizira ih niska specifična aktivnost (ispod  $5 \times 10^9$  Bq/m<sup>3</sup>) i sa zanemarivim sadržajem aktinida (aktinidi su teški elementi,  $\alpha$ -emiteri, s rednim brojem većim od aktinija, tj. od rednog broja 89).
- 2) Srednje radioaktivni otpad – također sadrži samo  $\alpha$  emitere (sadržaj aktinida i u ovoj vrsti otpada je zanemariv), ali je specifična aktivnost viša nego kod niskoaktivnog otpada (do  $5 \times 10^{14}$  Bq/m<sup>3</sup>).
- 3) Visoko radioaktivni otpad – karakteriziraju ga više specifične aktivnosti od navedenog i viša koncentracija aktinida.

Također postoji i podjela na:

- 1) Radioaktivni otpad koji potječe iz pogona nuklearnih elektrana - toj kategoriji pripadaju gore navedeni niskoaktivni i srednjoaktivni otpad.
- 2) Radioaktivni otpad koji potječe iz postrojenja za preradu nuklearnog goriva - taj se radioaktivni otpad svrstava u kategoriju visokoaktivnog otpada. (Fereti, 1995)

#### 4. Glavne strategije za dugoročno odlaganje radioaktivnog otpada

Primarna potreba za zaštitom ljudi (pogotovo radnika koji su u kontaktu sa zračenjem) je zaštita tijela od radijacije. Na prvi pogled izgleda jednostavno: manje prodiruće radijacije mogu biti apsorbirane listom papira, a one koje više prodiru zaustavlja zaklon od teškog metala ili deblji sloj stijena ili betona. Na žalost, to se odnosi samo na one izvore radijacije koji nisu pokretni.

Za radionuklide koji su mobilni postoje dvije strategije. Prva i najočevidnija je skladištenje te je najkorištenija kada se govori o nuklearnom otpadu. Metoda «dilute and disperse» podrazumijeva da se radionuklidi disperzijom svedu na malu količinu radijacije, koja je kao dodatna doza zračenja beznačajna u odnosu na pozadinsko zračenje. Danas se koristi prva strategija, budući da je disperzija poprilično nesigurna.

Većina radioaktivnog otpada dolazi kao kruti otpad. Tehnologija kojom trenutno raspoložemo dozvoljava sigurno pakiranje i odlaganje i u inkovitu zaštitu od radijacije. Problem je u tome što je takvo odlaganje samo kratkoročno rješenje. Spremnici u kojima je pohranjen otpad trebali bi se zamjenjivati svakih 50 – 100 godina uz znatna financijska izdvajanja i problem izlaganja radnika zračenju. Takav oblik aktivnog upravljanja otpadom potrajat će najmanje  $10^4$  godina uz pretpostavku da će ga buduće generacije moći obavljati. (Curtis, 2000)

##### 4.1. Otpad iz reprocesiranja

Nuklearni otpad predstavlja veliku opasnost za okoliš budući da sadrži veliku koncentraciju različitih radionuklida u izrazito mobilnim oblicima. Najvažnije je pretvoriti tekućine u stabilniju formu, a to se radi procesom vitrifikacije. Kao matricu koristi se borosilikatno staklo, koje se zajedno sa otpadnim produktima zatvara u čelične spremnike i hladi se zrakom.

Alternativna rješenja podrazumijevaju istraživanja stijena sa sličnim svojstvima temeljena na otpornosti minerala. Poznato je da su vulkanska stakla puno manje otporna od nekih stijena. Stijena koja bi zadovoljavala kriterije sastojala bi se od minerala koji su otporni na trošenje te imaju fleksibilne strukture koje mogu primiti znatne količine fizijskih produkata. Istraživanja su rađena sa keramikama na bazi titanita ( $\text{CaTiSiO}_3$ ), te SYNROC-a koji predstavlja određeni broj formulacija baziranih na nekoliko titanovih minerala zajedno s



dodacima stakla. Temelj tog pristupa je dobivanje taljevinskih kompozicija iz kojih se iskristaliziraju perovskit ( $\text{CaTiO}_3$ ), cirkonolit ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ) ili spojevi barija i aluminijski titanati. Njihova zadaća je da inkorporiraju što više produkata fisije i aktinidnog otpada.

#### 4.2. Upotrebjeno gorivo

Takva vrsta otpada zapravo se u relativno inertne spremnike od nehranjive elika ili cirkonijeve legure (zircalloy) (Slika 1.) Upotrebjeno gorivo sadrži izotope nastale fisijom te radionuklide transurana nastale generiranjem neutrona. Oba oksida koja sadrži ( $\text{PuO}_2$  i  $\text{UO}_2$ ) su poprilično stabilna u reduktivnim uvjetima s pH vrijednošću od 4 do 9. U oksidativnim uvjetima  $\text{UO}_2$  prelazi u  $\text{UO}_2^{2+}$  (uranil) koji je više topiv.  $\text{PuO}_2$  prelazi u  $\text{Pu}^{3+}$  pri niskim Eh i pH vrijednostima (Curtis, 2000).

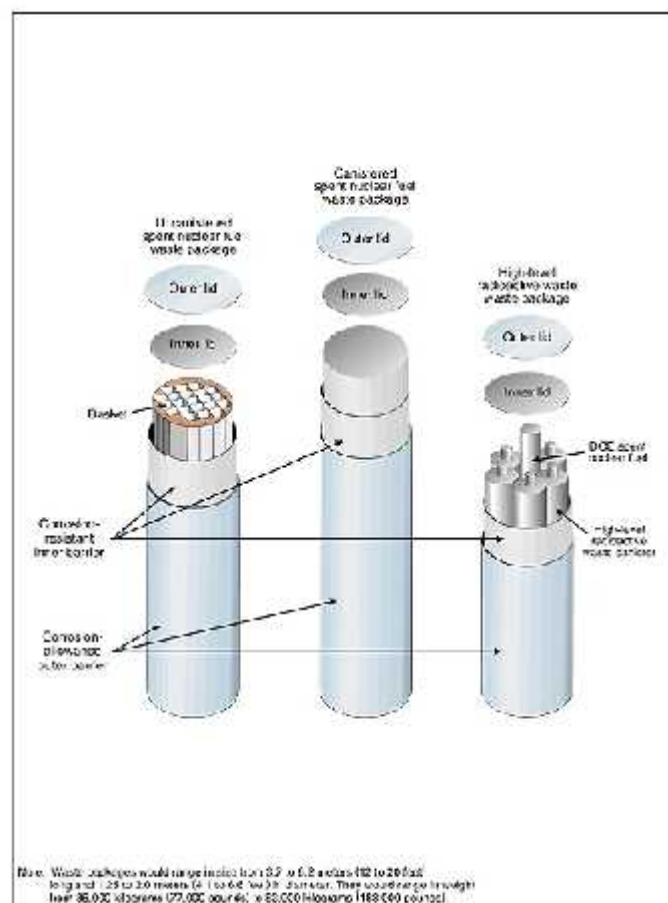


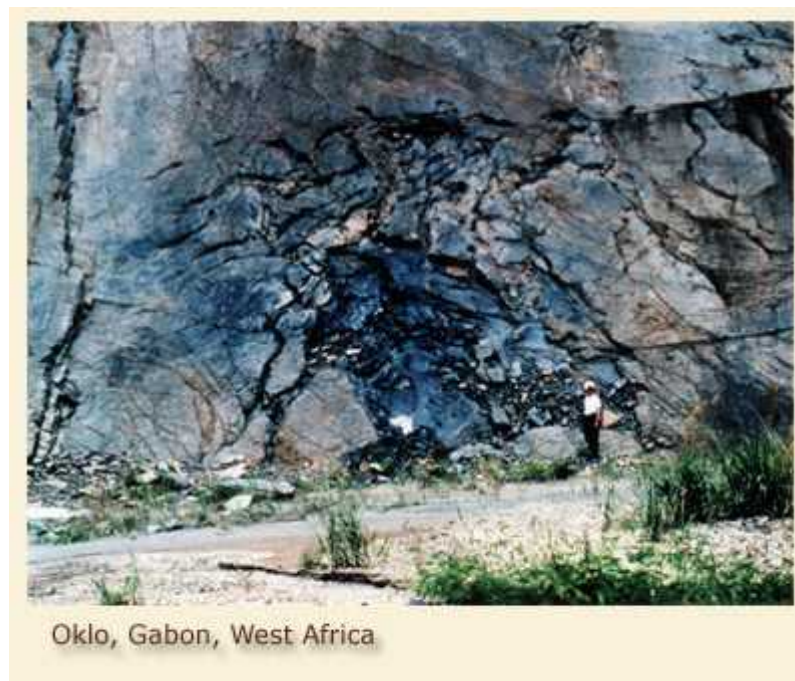
Figure S-3. Potential waste package designs for spent nuclear fuel and high-level radioactive waste.

Slika 1. : Spremnici za odlaganje upotrebljenog goriva (Izvor: <http://www.nei.org/filefolder/deis15.jpg> )

### 4.3. Primjeri iz prirode

Strategije upravljanja otpadom uglavnom su temeljene na laboratorijskim istraživanjima u kojima je nemoguće simulirati posljedice koje nuklearni otpad ima na geološki okoliš u dužem periodu vremena. Radi toga, koristi se pristup kojim se traže prirodne analogije kojima bi se moglo predvidjeti ponašanje mobilnih elemenata tijekom dužih geoloških perioda u okolišima koji se razmatraju kao prikladni za skladištenje radioaktivnog otpada.

U prirodi uran se u većim koncentracijama javlja kao uraninit ( $UO_2$ ), te kao mikrokristalini ekvivalent uranov oksid (pitchblende). U oksidativnim uvjetima nastaje topivi ion uranil ( $UO_2^{2+}$ ) koji je mobilan u tom obliku ili u sastavu karbonatnih ili sulfatnih kompleksa. Sekundarno obogaćena ruda urana događa se kada se uranil nađe u podzemnim vodama u redukcijskim uvjetima. Uraninit se tada reprecipitira. Postoje mnogi primjeri uraninita koji je ostao odložen na jednom mjestu milijunima godina (Slika 2.) (Curtis, 2000).



Slika 2. : «Prirodni reaktor» u Oklu – dokaz zadržavanja radionuklida u prirodi (Izvor:

[http://www.ocrwm.doe.gov/factsheets/images/0205\\_oklo.jpg](http://www.ocrwm.doe.gov/factsheets/images/0205_oklo.jpg) )

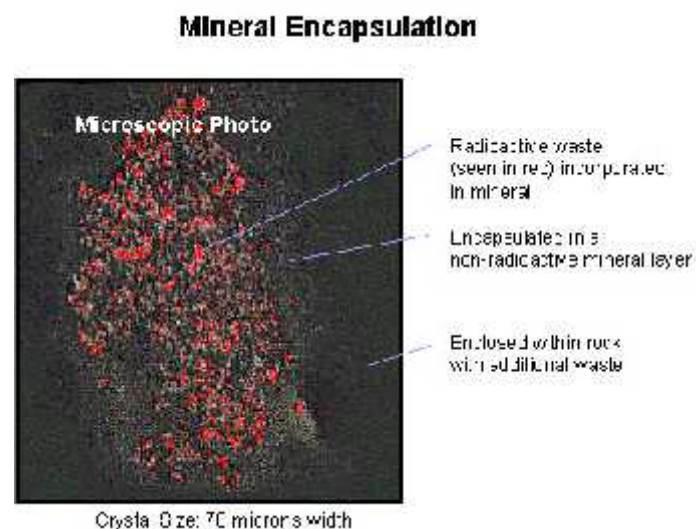
## 5. Strategije pohranjivanja i mineralogija okoliša

Prema svojim sposobnostima pri odlaganju nuklearnog otpada, minerali se dijele na dvije skupine:

- 1) minerali (prirodni ili sintetički) koji se koriste pri izvedbi spremnika za opasne radionuklide:
  - a) stopa otpuštanja radionuklida u slučaju da minerali koji služe za pohranjivanje dođu u kontakt s okolišem, a posebno podzemnim vodama koje prenose topive elemente,
  - b) usporavanje radionuklida raznim mineralima koji se koriste u konstrukciji spremnika.
- 2) prirodni minerali u geosferi i biosferi i njihove sposobnosti da usporavaju radionuklide kada ti radionuklidi uspiju probiti dizajnirane spremnike
  - a) mineralno usporavanje u blizini dizajniranih spremnika, kao i na svim putevima kojima bi radionuklidi mogli doći i natrag u biosferu (Slika 3.).

Analogno tome, postoje tri načina sveukupnog pohranjivanja:

- 1) primarno pohranjivanje (analogno sa 1.a)
- 2) minimalizacija propusnosti (analogno sa 1.b i 2.a)
- 3) usporavanje radionuklida (analogno sa 1.b i 2.a) (Curtis, 2000)



Slika 3.: Inkorporiranje radioaktivnog otpada unutar minerala (Izvor:

[http://www.geomatrixsolutions.com/mineral\\_encapsulation.jpg](http://www.geomatrixsolutions.com/mineral_encapsulation.jpg))

## 5.1. Primarno pohranjivanje

Planiranje koje uključuje pohranjivanje radioaktivnog otpada u periodu od  $10^4$  godina mora zadovoljavati zakonske regulative o zaštiti javnog zdravlja, uz pretpostavku da će projektirani spremnici prije ili kasnije popustiti te izložiti otpad površinskim ili uvjetima ispod površine. Pitanje koje se tada postavlja je kojom brzinom će otpad degradirati u radionuklide koji će kao mobilni elementi dospjeti u hidrosferu te možemo li predvidjeti ponašanje različitih minerala u tim vremenskim okvirima.

Najbitniji čimbenik u ovom slučaju je otpornost minerala na trošenje. Degradacija stijena u tlu događa se pod utjecajem fizičke, kemijske i biološke erozije. Tla koja nastaju sastoje se od zaostalih mineralnih zrna, zajedno sa precipitiranim hidroksidima aluminija i željeza te organskih tvari. Njihov kemijski sastav i stopa kemijske erozije najvećim dijelom ovise o vrsti klime, a zatim i o debljini slojeva, dubini na kojoj se nalaze te nadmorskoj visini. Poznato je da toplije klime pogoduju kemijskoj eroziji stijena te su tla bogatija crvenim oksidima i hidroksidima, dok s povećanjem nadmorske visine utjecaj kemijske erozije pada.

Ovisno o temperaturi i tlaku pri kojima su nastali, minerali se različito nalaze u tlima. Minerali koji su nastali pri visokim temperaturama manje su otporni od onih koji su nastali pri niskim temperaturama. Minerali koji originalno tvore stijene od kojih su tla nastala mogu se naći na dubinama većim od 10 metara u tropskim područjima, dok u područjima s hladnom klimom nalaze se praktički na površini. Važnost ovih saznanja je u predviđanju ponašanja umjetno dizajniranih materijala koji bi se koristili u upravljanju nuklearnim otpadom.

Otpornost minerala može se promatrati i kroz različite termokemijske uvjete. Curtis (1976) je izračunao standardne vrijednosti Gibbsove (slobodne) energije za reakcije u kojima se istraživani minerali raspadaju samo u stabilne forme koje su pronađene u gotovo svim površinskim okolišima. Te vrijednosti su blisko povezane uz otpornost minerala. Tom metodom može se predvidjeti stabilnost različitih faza radioaktivnog otpada tokom dugih vremenskih perioda u slučaju da dođe do nefunkcionalnosti spremnika.

Tablica 2. : *Otpornost pojedinih spojeva na temelju izra unate slobodne Gibbsove energije*  
(preuzeto i prilagođeno iz Curtis, 2000)

	<b>Metali i oksidi radioaktivnog otpada</b>	$G_r^0$ , kJ gatom <sup>-1</sup>
1.	$U(m) + 1,5O_2(g) + 2H^+(aq) = UO_2^{2+}(aq) + H_2O(l)$	-198,45
2.	$U(m) + 2 H_2O(l) = UO_2(s) + 2H_2(g)$	-76,64
3.	$Mg(m) + 0,5O_2(g) + 2H^+(aq) = Mg^{2+}(aq) + H_2O(l)$	-172,99
4.	$Mg(m) + 2H^+(aq) = Mg^{2+}(aq) + H_2(g)$	-151,80
5.	$UO_2(s) + 0,5O_2(g) + 2H^+(aq) = UO_2^{2+}(aq) + H_2O(l)$	-26,48
6.	$UO_2(s) + 4H^+(aq) = U^{4+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+3,79
7.	$PuO_2(s) + 4H^+(aq) = Pu^{4+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+6,10
8.	$4PuO_2(s) + 12H^+(aq) + C(s) = 4 Pu^{3+}(aq) + HCO_3^- + 5 H_2O(l)$	-3,86
	<b>Feldspatska stakla kao vitrificirani analozi visokoaktivnog otpada</b>	
9.	$CaAl_2Si_2O_8(s) + 2H^+(aq) + H_2O(l) = Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) + Ca^{2+}(aq)$	-8,71
10.	$2NaAlSi_3O_8(s) + 2H^+(aq) + H_2O(l) = Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) + 4SiO_2 + 2Na^+(aq)$	-5,75
11.	$2KAlSi_3O_8(s) + 2H^+(aq) + H_2O(l) = Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) + 4SiO_2 + 2K^+(aq)$	-4,64
	<b>Minerali koji sadržavaju Ti; analozi «synroc»-a</b>	
12.	$CaTiO_3(s) + 2H^+(aq) = Ca^{2+}(aq) + H_2O(l) + TiO_2(s)$	-14,94
13.	$CaTiSiO_5(s) + 2H^+(aq) = Ca^{2+}(aq) + H_2O(l) + TiO_2(s) + SiO_2(s)$	-8,20

Jednadžbe 1-4 (Tablica 2.) istražuju postojanost uranovog metala i jednog od reaktivnijih oklopnih materijala. Slobodne energije ovih reakcija su za red veličine veće od oksidacije pirita ili izgaranja hidrokarbonata koji su za red veličine veći od tipičnih energija raspada minerala koji tvore stijenu. Ovi rezultati govore u prilog skladištenja otpada budući da se iz njih ne može očitovati niti jedna prednost dugoročnog odlaganja otpada koji bi morao biti strogo nadziran i u slučaju pogreške došlo bi do brzih negativnih reakcija.

Jednadžbe 9-11 (Tablica 2.) prikazuju karakteristike alumosilikatnih stakla. Ona su manje stabilna od odgovarajućih kristalnih faza, ali puno stabilnija od metala, što nas navodi da su razuman izbor za skladištenje otpada. Problem se javlja jer ta metoda nije dovoljno istražena, a činjenica da je vitrificirani otpad manje stabilan.

Jednadžbe 12 i 13 (Tablica 2.) prikazuju stabilnost različitih sintetičkih stijenskih masa koje su bazirane na mineralima koji prirodno imaju sposobnost inkorporiranja stranih estica te su stabilni u prirodi. Iako nemaju nikakvu prednost pred vitrificiranim oblicima, minerali na bazi titana se čine kinetički stabilnijima.

Jednadžbe 5-8 (Tablica 2.) prikazuju kako se iskorišteno gorivo ponaša ako se direktno odlaže, kao u «once-through» ciklusu nuklearnog goriva. Nestabilnost  $UO_2$  prema topivom  $UO_2^{2+}$  je o ita te se mora izbjegavati odlaganje u oksidativnim i vlažnim uvjetima jer bi radionuklidi momentalno bili otpušteni u okoliš. U reduktivnim uvjetima  $UO_2$  je izrazito stabilan i ne prelazi u topivu formu a time nadmašuje sve prirodne minerale od kojih su stijene građene. To ide u prilog odlaganju nuklearnog otpada u posve anoksi nim uvjetima, koji bi tražili neprestano nadziranje na površini Zemlje, ali ne i uz duboko zakopavanje ispod saturirane zone podzemnih voda.

Za razliku od  $UO_2$ ,  $PuO_2$  je mnogo stabilniji u oksidativnim uvjetima, nešto manje stabilniji u reduktivnim uvjetima, ali i dalje stabilniji od ostalih oblika otpada. Istrošeno gorivo podvrgava se izrazitoj iradijaciji i pritom se u rešetku hvataju značajne količine fizijskih produkata. Zbog toga je ono nestabilnije od istih oksida ovdje razmatranih.

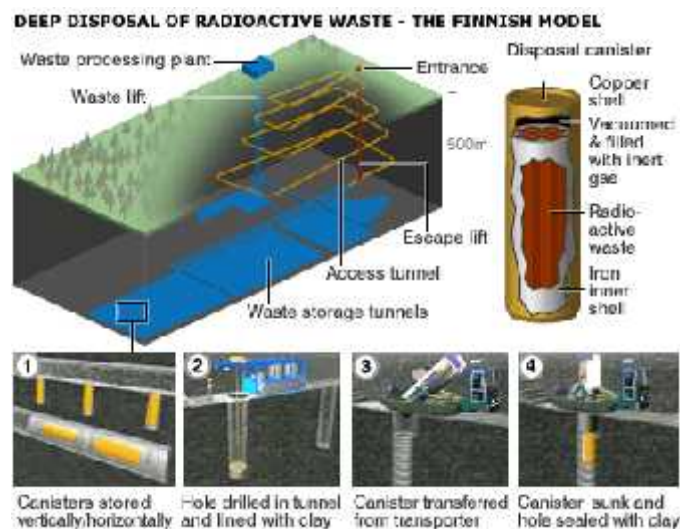
Prema dobivenim podacima može se ustanoviti:

metalne faze su vrlo nestabilne i jedina primjenjiva strategija je održavanje određene silikatne ili oksidne matricama;

vitrificirani oblici otpada i sintetički stijenski materijali nešto su nestabilniji od prirodnih, ali mogu poslužiti svrsi;

oksidi U i Pu su vrlo stabilni, ali samo u isključivo anoksi nim uvjetima

dugoro na stabilnost svih faza, minerala, stakla, prirodnih ili sintetičkih vrlo je slaba u uvjetima površinskog zakopavanja u usporedbi s onima dubinskog zakopavanja ispod saturirane zone podzemnih voda (zbog slabe ionske snage podzemnih voda) (Slika 4.).



Slika 4. : Model dubokog zakopavanja radioaktivnog otpada (Izvor:

[http://newsimg.bbc.co.uk/media/images/41610000/gif/\\_41610372\\_fin\\_nucewaste3416.gif](http://newsimg.bbc.co.uk/media/images/41610000/gif/_41610372_fin_nucewaste3416.gif))

U razmatranje tako er treba uzeti slobodnu energiju za reakcije koje se doga aju u vodama razli itog saliniteta:

Tablica 3. : *Otpornost minerala na temelju slobodne Gibbsove energije (kJ gatom<sup>-1</sup>) u razli itim prirodnim vodama (Preuzeto i prilago eno iz Curtis,2000)*

	Standardna $G_r^0$	Kišnica pH = 5 I = 0,0003	Rije na voda pH = 6,5 I = 0,002	Morska voda pH = 8 I = 0,618
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (s) forsterit	-4,00	-11,94	-7,63	-2,54
MgSiO <sub>3</sub> (s) enstatit	-2,98	-8,37	-5,02	-0,98
CaMg(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (s) diopsid	-2,72	-7,52	-3,74	-0,14
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (s) anortit	-1,32	-4,11	-2,47	-1,23
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (s) albit	-0,75	-2,59	-1,77	-0,08
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (s) ortoklas	-0,51	-2,22	-1,35	-0,04
KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (s) muskovit	-0,32	-0,96	-0,45	+0,31

Iz ovih podataka je vidljivo da su površinske vode puno agresivnije od podzemnih, pogotovo onih višeg saliniteta. Ovakvi rezultati govore u prilog strategiji dubokog zakopavanja u stijenama ispod razine podzemnih voda za razliku od površinskog zakopavanja. Dodatnu stabilnost daju podzemne vode visoke slanosti (Tablica 3.)(Curtis, 2000).

## 5.2. Minerali koji dolaze u sustavu barijera

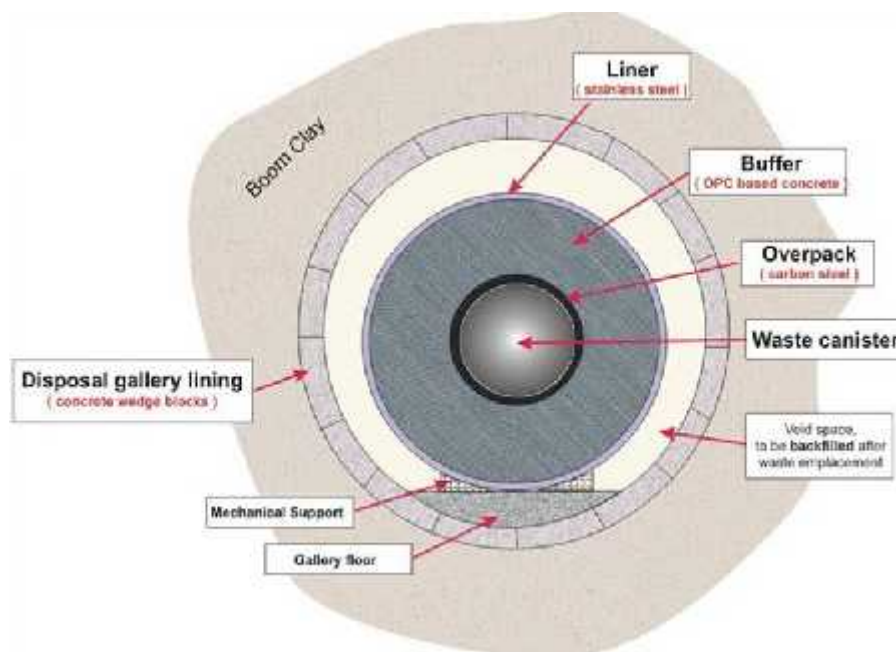
U ovom slu aju govorimo o srednje radioaktivnom otpadu (SRAO) i nisko radioaktivnom otpadu (NRAO). Volumno, oni su zastupljeniji od visoko radioaktivnog otpada (VRAO), ali su manje aktivni. Izvori su im nuklearne elektrane i tvornice za preradu goriva. Uklju uju filtere za izmjenu iona i zaštitu koja je uklonjena tokom reprocesiranja iskorištenog goriva. Uz ve i volumen i heterogenost, problem koji se javlja je nestabilnost organske tvari

u prisutnosti oksidanta. Produkti koji nastaju su metan i ugljični dioksid pa odlagališta za takav otpad moraju imati plinske oduške.

Kako bi se heterogeni materijali stabilizirali, kompaktiraju se unutar čeličnih bačvi ili kutija od betona i čelika (površine nekoliko  $m^3$ ). Otpad se tada zatrpava, najčešće betonom ili cementom budući da se on može dizajnirati porozan kako bi propuštao plinove. Sami minerali cementa (hidratizirani kalcij i aluminijski oksidi i silikati) vrlo su bazični (pH 10 do 12,5). To svojstvo je važno jer je topivost mnogih oksida (to jest njihova potencijalna mobilnost) bitno smanjena. Iako, na taj način nisu imobilizirani neki važni radionuklidi, pogotovo oni negativnog naboja kao što su  $I^-$ ,  $Cl^-$  i  $TcO_4^-$ .

#### Izgradnja barijere

Dugoročno upravljanje preferira duboko odlaganje za VRAO i dugoživu i SRAO. VRAO koji zrači toplinu ili iskorišteno gorivo odlažu se u teške, nehranljive metalne spremnike od nehranljive čelika ili bakra. Spremnici se stavljaju u tunele ili trezore te okružuju sa bentonitnim blokovima bez ikakvog slobodnog prostora između. Tuneli se tada zapečate, a podzemnoj vodi se dozvoljava da ispuni prostor pora. U slučaju bentonita, hidratacija uzrokuje 50 %-tno povećanje volumena te time stvaraju i izrazito nepropusnu plastičnu barijeru oko metalnih spremnika. Završnu barijeru čine same stijene, kao zaštita izgrađena barijerama ali i zaštita od prolaska radionuklida (Slika 5.) (Curtis, 2000).



Slika 5. : Zaštitni slojevi pri dubokom odlaganju u presjeku (Izvor:

[http://www.sckcen.be/var/plain\\_site/storage/images/media/images/ehs\\_disposal/multibarrier\\_system\\_for\\_disposal/21170-8-eng-GB/multibarrier\\_system\\_for\\_disposal.jpg](http://www.sckcen.be/var/plain_site/storage/images/media/images/ehs_disposal/multibarrier_system_for_disposal/21170-8-eng-GB/multibarrier_system_for_disposal.jpg) )



### 5.3. Zaštitni minerali u prirodnom okruženju

Geosfera na tri načina služi kao zaštita pri odlaganju nuklearnog otpada:

- zaklanja od zračenja
- štiti izgrađene barijere
- produljuje put radionuklidima prema površini

Jedan od oblika zaštite su i reaktivni minerali koji se nalaze na migracijskim putevima podzemnih voda. Ovdje su važni minerali glina. Izmjenom iona, površinskim upijanjem i reakcijama minerala i vode zadržavaju radionuklide dalje od podzemnih voda. Iako, neki radionuklidi (kao  $\Gamma$  i  $Cl^-$ ) imaju anionski karakter i ne mogu se kontrolirati. Odlaganje se vrši u različitim geološkim formacijama:

- kristalinske podloge
- sitnozrnate sedimentne stijene
- uslojene soli (evaporiti)

U kristalinskim podlogama javljaju se pukotine koje mogu postati putevi kojima se šire radionuklidi, a zaustavljanje tih radionuklida ovisi o smjeru tih pukotina. Često su korišteni jer su široko rasprostranjeni te se mogu naći i na samoj površini ili neposredno ispod površine.

U evaporitima se javlja četrdesetak minerala koji su podijeljeni na karbonate, sulfate, kloride i borate. Perspektivni su za odlaganje nuklearnog otpada zato jer sadrže male koncentracije vode, imaju visoku toplinsku provodnost i ponašaju se plastično te se mogu sami zapetiti ako dođe do puknuća (Izvor: <http://books.google.hr/>).

Madstoni i šejlovi karakteristični su po svojoj nepropusnosti. Također su plastični i mogu se sami zapetiti.

## 6. ZAKLJUČAK

Pitanje nuklearnog otpada vrlo je aktualno te se na strategijama njegovog odlaganja i istraživanjima njegovih svojstava intenzivno radi. Realna prijetnja od nuklearnog otpada javlja se u vidu povišenih doza radijacije. Do toga dolazi kada oksidi urana i plutonija zbog svoje nestabilnosti prelaze u mobilne radionuklide.

Zaštita od štetnih radionuklida vrši se na više načina, a najpoznatiji su plitko i duboko zakopavanje radioaktivnog otpada te vitrificiranje. Budući da plitko zakopavanje i vitrificiranje ne nude dugoročna i potpuno sigurna rješenja, najbolje načino je duboko zakopavanje.

Pri dubokom zakopavanju najviše pažnje se posvećuje kemijskim i fizikalnim svojstvima minerala s kojima bi radioaktivni otpad mogao doći u kontakt. Minerali moraju imati svojstva kojima bi spriječili ili štetale radionuklide da dođu u biosferu te na taj način predstavljaju prijetnju ljudima i okolišu.

## 7. LITERATURA

Curtis, C, 2000. Mineralogy in long - term nuclear waste disposal, *EMU Notes in Mineralogy*, Vol. 2 (2000), 9. poglavlje, str. 333-350

Curtis, C, 1976. Stability of minerals in surface weathering reactions; a general thermochemical approach, *Earth Surface Processes*, 1. poglavlje, str 63 – 70

Fereti D, avlina N, Debrecin N, 1995. *Nuklearne elektrane*, Školska knjiga, Zagreb, str. 333-341

### Internetski izvori:

<http://books.google.hr/>

[http://www.freewebs.com/hoseo\\_environmental\\_club/Rad-symbol%20\(Big\).JPG](http://www.freewebs.com/hoseo_environmental_club/Rad-symbol%20(Big).JPG)

[http://www.geomatrixsolutions.com/mineral\\_ench](http://www.geomatrixsolutions.com/mineral_ench)[http://newsimg.bbc.co.uk/media/images/41610000/gif/\\_41610372\\_fin\\_nucewaste3416.gif](http://newsimg.bbc.co.uk/media/images/41610000/gif/_41610372_fin_nucewaste3416.gif) apsulation.jpg

<http://www.nei.org/filefolder/deis15.jpg>

[http://www.ocrwm.doe.gov/factsheets/images/0205\\_oklo.jpg](http://www.ocrwm.doe.gov/factsheets/images/0205_oklo.jpg)

[http://www.sckcen.be/var/plain\\_site/storage/images/media/images/ehs\\_disposal/multibarrier\\_system\\_for\\_disposal/21170-8-eng-GB/multibarrier\\_system\\_for\\_disposal.jpg](http://www.sckcen.be/var/plain_site/storage/images/media/images/ehs_disposal/multibarrier_system_for_disposal/21170-8-eng-GB/multibarrier_system_for_disposal.jpg)

## 8. SAŽETAK

Većina radioaktivnog otpada potječe iz nuklearnih elektrana u obliku iskorištenog goriva. Radioaktivni otpad podijeljen je u tri skupine: nisko radioaktivni, srednje radioaktivni i visoko radioaktivni otpad. Iako je to uglavnom kruti otpad, kemijskim reakcijama otpuštaju se pokretljivi radionuklidi koji mogu doći u biosferu. Zaštitu od visoko radioaktivnog otpada vrši se dubokim zakopavanjem samog otpada, ispod saturirane zone podzemnih voda. Razlog tome su Pu i U koji se najzastupljeniji elementi, a najstabilniji su u anoksičnim uvjetima.

Geosfera na tri načina služi kao zaštita pri odlaganju nuklearnog otpada: zaklanja od zračenja, štiti izgrađene barijere i produljuje put radionuklidima prema površini. Odlaganje se vrši u različitim geološkim formacijama: kristalinske podloge, sitnozrnate sedimentne stijene i uslojene soli (evaporiti) koje svojim karakteristikama osiguravaju najveću zaštitu.

## 9. SUMMARY

Most radioactive waste derives from nuclear power plants as spent fuel. Nuclear waste has been divided in three main groups: Low Level Waste, Intermediate Level Waste and High Level Waste. Although this waste is mainly solid, during various chemical reactions mobile radionuclids can be formed and find their way into the biosphere. Protection from HLW is provided with deep geological disposal, below water – saturated zone. The reason for that are Pu and U which are the most stable in completely anoxic conditions.

The geosphere provides three elements of containment: shielding, protection for the engineered barriers and long pathway for radionuclide return to the surface. Disposal has been considered in very different geological formations: crystalline basements, fine-grained sedimentary rocks and bedded salt deposits (evaporites).