

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук
Федоровой Юлии Вячеславовны
на тему: «Модельное исследование миграции многокомпонентных
радиоактивных промстоков в гетерогенно-слоистой среде»
по специальности 25.00.07 – «Гидрогеология»

Тема диссертационной работы Ю.В. Федоровой, безусловно, актуальна, как с точки зрения развития теоретических представлений, так и в прикладном отношении, а полученные результаты вызывают несомненный научный интерес в свете своей новизны и оригинальности. Решение поставленных в диссертации задач способствует повышению надежности расчетов высвобождения радиоактивности в биосферу при долговременной изоляции РАО в геологических формациях, т.е. имеет непосредственное отношение к радиационной безопасности населения.

Обоснованность научных положений подтверждается сопоставлением различных подходов к физико-математической формализации диффузионного процесса и использованием результатов длительных наблюдений за миграцией радионуклидов на реальных объектах ГК «Росатом». Автором изучены и проанализированы известные достижения и теоретические положения отечественных и зарубежных авторов по вопросам теории миграции радионуклидов в горных породах.

Научная новизна работы заключается: (1) в разработке и параметрическом обосновании оригинальных моделей диффузии многокомпонентных растворов; (2) в рассмотрении эффекта формирования встречной диффузионной волны стабильных изотопов стронция и цезия в пористом материале, снижающей демпфирующее действие слабопроницаемый слоев и пористой матрицы трещиноватых пород по отношению к их радиоактивным парам; (3) в обосновании возможности осаждения минералов, способствующему понижению пористости и ослабляющему диффузионный массообмен каналов и пористых блоков.

В то же время, при ознакомлении с данной работой в деталях, у меня возникли некоторые замечания, возможно, дискуссионного характера, касающиеся корректности общей физико-математической формулировки исходных задач и доказательности некоторых выводов.

Ю.В. Федоровой разработаны две модели диффузии многокомпонентного раствора – упрощенная солевая модель и более полная модель диффузии ионизированных электролитов и комплексных ионов. Одновременно автором делается попытка использования модельных построений для анализа направленности процессов радиоактивного загрязнения подземных вод на двух полигонах закачки РАО (СХК и НИИАР) в водоносные горизонты, что потребовало привлечения фактических данных, характеризующих эти объекты и условия закачки. Поэтому дальнейший анализ диссертационной работы проведем под углом зрения обоснованности модельных построений, а также с позиций их обеспеченности фактическим (экспериментальным) материалом.

Солевая модель. Предложенное автором «расщепление» исследуемого диффузионного процесса в пористой среде на две миграционные составляющие, описываемые с помощью двух уравнений диффузии – (1) для основной (потенциал-задающей) соли и (2) для соли-примеси (рассматриваемой в качестве «подчиненного» компонента), – представляется вполне логичным приемом, упрощающим анализ процесса в целом. На базе солевой модели, включающей ионообменный механизм, прогнозировалось распределение радиоактивных изотопов стронция и цезия в пористом блоке (слабопроницаемом слое), а также в системе, включающей проточный канал (проницаемый блок или слой) и контактирующий с ним пористый блок (или слабопроницаемый слой), при наличии в породе стабильных изотопов стронция и цезия. В качестве основной соли рассматривался нитрат натрия. Учет в модельных построениях стабильных изотопов позволил выявить эффект, который можно отнести к разряду аномальных явлений, а именно – возникновение в слабопроницаемом блоке (слое) десорбционной (обменной)

концентрационной волны стабильного элемента, которая препятствует («запирает блок» – в терминологии автора) диффузии радиоактивных стронция и цезия. Существование данного («запирающего») эффекта меняет принципиальным образом традиционные представления о миграции радиоактивных стронция и цезия в слоистых пластах и в средах с двойной пористостью.

Мне не известны публикации, в которых обсуждалось бы подобное явление. Более того, если бы оно в действительности (в природе) существовало, оно было бы, безусловно, обнаружено в многочисленных экспериментах со стронцием и цезием в диффузионных ячейках, описанных и проинтерпретированных в многочисленных публикациях. Скорее можно говорить об обратной тенденции: присутствие «основной соли», например, нитрата натрия, приводит, как правило, к увеличению диффузионного потенциала радиоактивных стронция и цезия. Таким образом, надо говорить не о «запирании» блока, а об увеличении его диффузионной проницаемости.

В этой связи возникает необходимость проанализировать физико-математическую постановку задачи для определения возможных причин такого несоответствия. Таких причин может быть несколько.

Первая причина. Известно, что диффузия концентрированного раствора соли-электролита (основная соль) в компактных пористых материалах сопровождается осмосом, связанным с различной диффузионной подвижностью молекул собственно соли и молекул воды. Этот эффект обуславливает движение более подвижных (в сравнении с солью) молекул воды в направлении, противоположном концентрационному градиенту соли, т.е. из образца (слабопроницаемого блока/слоя) в сторону границы $x = 0$, где поддерживается постоянная концентрация соли или подвод соли за счет вынужденной конвекции. Наличие такой конвекции должно препятствовать возникновению «запирающей» волны стабильной микропримеси (нерадиоактивных ионов стронция или цезия), вытесняемой из обменного комплекса катионом основной соли, т.е. вблизи границы поровый раствор

может оказаться сильно разбавленным осмотическим потоком растворителя – молекул воды, что позволит радиоактивному компоненту микропримеси проникнуть в пористый блок под влиянием своего собственного градиента. Скачок концентрации соли на контакте раствор–пористая мембрана является известным фактом, причем важно, что со стороны пористой мембраны концентрация соли всегда много меньше концентрации соли в растворе.

Конвективная компонента массового потока (w), влияющая на перенос соли примеси, формально представлена в исходной модели. Она трактуется автором как перенос «объемов через поверхность блока из-за разницы парциальных мольных объемов мигранта и растворителя» (с. 28) и определяется уравнением 1.4.14 (с. 28) как частное от деления, где v , исходя из условных обозначений на сс. 10 и 11, – скорость фильтрации. Что это за «скорость фильтрации» и почему она попала в диффузионную задачу остается для меня загадкой. Можно предположить, что такая скорость существует (конечно, не фильтрации под влиянием градиента гидростатического напора/давления), но автор забыл привести для нее аналитическое выражение, которое представляет в свете рассматриваемой проблемы принципиальный интерес, тем более, что эта скорость появляется, подобно фантому, в формулах на с. 72 (3.1.4), с. 72 (3.1.11) и на с. 86 (формула без номера).

К сожалению, наличие конвективной компоненты, если она присутствует, не решает проблемы в представленной автором постановке, поскольку корректная постановка задачи, характеризующейся малыми значениями числа Пекле, предполагает в этом случае задание более строгого граничного условия третьего рода, а не первого рода, как в рассматриваемой модели (с. 79). Только тогда можно будет правильно рассчитать массовый поток соли-примеси в области, что является принципиальным для данной задачи.

Не исключено, что такая строгость может оказаться избыточной, но погрешности, которые возникают за счет упрощения задачи, решение

которой приводит к нетривиальному результату, должны быть в любом случае проанализированы.

Вторая причина. В слабопроницаемых пористых средах с высокой сорбционной способностью латеральная миграция хорошо сорбируемых радионуклидов происходит не только в свободной жидкой фазе, в поровом пространстве, но и в пределах двойного электрического слоя – вблизи минеральной поверхности – так называемая поверхностная диффузия. Применительно к диссертационной задаче, выход из обменного комплекса стабильного стронция за счет его обмена на катион натрия как раз и создает предпосылки к возникновению латерального концентрационного градиента в двойном электрическом слое и соответствующий массовый поток (в данном случае, радионуклидов) в направлении от контакта породы и раствора вглубь порового пространства блока. Чем выше сорбируемость радионуклида, тем более значима роль поверхностной диффузии. К сожалению, этому явлению часто не уделяется должного внимания.

Третья причина. В обменном комплексе обычно присутствуют, помимо натрия и стронция, кальций и магний. Данные катионы, будучи вытесненными в раствор натрием, становятся конкурентными за сорбционные площадки для ионов стронция (в меньшей степени, для ионов цезия), в том числе, радиоактивного, что обеспечивает высокую подвижность последнего в пористой среде. Именно этим обстоятельством, возможно, объясняется повышенная диффузионная способность радионуклидов в пористой среде при повышенной концентрации натриевой соли.

«Аномальное» и, на мой взгляд, противоречивое поведение изотопов стронция и цезия нашло отражение и в модели конвективного переноса радиоактивного раствора в каналах (хорошо проницаемых слоях и трещинах), осложненного диффузионными процессами. Опять-таки автором утверждается, что «емкость блоков для радионуклидов строго ограничена» (стр. 102).

Последний тезис мне также представляется дискуссионным. Для доказательства противоположного не требуется анализировать механизмы, выходящие за пределы общеизвестных. Действительно, при длительной миграции радиоактивных растворов (сотни–тысячи лет – временной масштаб прогнозирования при оценке долговременной безопасности подобных радиационно-опасных объектов) произойдет полная диссипация первоначально сформированной десорбционной волны стабильного стронция под влиянием диффузии, т.е. концентрационные профили за фронтом переноса в направлении, ортогональном скорости фильтрации, в прогнозном масштабе времени будут выравнены. Такое выравнивание исключает какую-либо встречную диффузию, потенциально препятствующую равномерному распределению всех компонентов в профиле. А это значит, что концентрация радиоактивных изотопов (стронция и цезия) будет отвечать средневзвешенному по мощности значению.

Довольно противоречивое впечатление оставляет оговорка автора, сделанная как-бы «между прочим», в Выводах диссертации об имеющей, несмотря на все сказанное в работе, место диффузии радионуклидов из каналов в блоки (стр. 146). Оказывается, в природе существует еще и «ненаправленная (тепловая) диффузия», обеспечивающая обмен между каналами и пористыми блоками (слоями). Хотелось бы в этом случае понять, зачем была нужна солевая модель, которая описывает «неправильную» диффузию вещества и которой посвящена одна треть диссертации?

Модель многокомпонентной диффузии электролитов. В отличие от солевой модели, здесь состав раствора моделируется смесью электролитов, диссоциирующих на ионы. Более полно (на формальном уровне) представлен обменный комплекс породы, учитывается возможность образования твердой фазы и растворение солей. Также как и в солевой модели, результаты моделирования обнаруживают формирование в блоке диффузионной волны вытесняемого стабильного стронция (или цезия), однако в данной модели она

не препятствует диффузии радиоактивного стронция (цезия) в поровое пространство блока.

Такой результат, противоречащий первой (солевой) модели, находит в работе свое толкование: на с. 123 автор констатирует, что такое поведение изотопов объясняется «диффузией в блок в силу ненаправленной (тепловой) природы диффузии». Значит, в ионной модели используется «правильная» диффузия. Тогда, наверное, должны быть представлены и новые уравнения, куда входит этот вид диффузии, что-то вроде нового закона Фика. Но базовое уравнение для многокомпонентной диффузии (4.1.1) на с. 107 имеет все тот же классический вид, да и парциальные коэффициенты диффузии такие же, как и в солевой модели. Таким образом, ставится под сомнение и адекватность второй модели.

В любом случае, такой дуализм нуждается в развернутых комментариях.

Параметрическое обоснование расчетов (прогнозов). Приложение разрабатываемых модельных представлений иллюстрируется на примере описания геомиграционных процессов на двух полигонах захоронения жидких РАО, которое осуществляется посредством нагнетания отходов в водоносные горизонты, представленные двумя литологическими типами пород – пористыми песчано-глинистыми породами (полигон СХК) и трещиноватыми породами с двойной пористостью (полигон НИИАР). Если применительно к полигону СХК, благодаря представленной статистике (сс. 57-58), все более-менее ясно, то ознакомление с описанием геологической структуры полигона НИИАР (с. 59-60) вызывает определенные вопросы. Автор предлагает оценивать мощность проницаемых зон (каналов) исходя из того что на них приходится 25 % общего разреза, а оставшаяся мощность приходится на блок, который «примерно в 3 раза больше мощности канала» (в одном предложении существительное «канал» дается и в единственном, и во множественном числе). Расчет показывает, что при общей мощности горизонта-коллектора («IV проницаемая зона» –

табл. 2.1.3) 320 м, на «проницаемые каналы» приходится 80 м, а на блок – 240 м, причем блок рассматривается в единственном числе. Как все это соотносится с расчетной частью, где «размер блока принят равным 2 м ($2L=2$ м)» (с. 127), остается неясным. По-видимому, автор захотел продемонстрировать возможности модели, но при чем здесь ссылка на реальный объект.

К сожалению, с параметрическим обоснованием модельных расчетов, выполняемых для условий двух упомянутых полигонов, дела обстоят еще хуже. Известно, что конвекция и диффузия химически активных компонентов, таких как стронций и цезий, контролируется реакциями их взаимодействия с минеральной фазой породы, т.е. параметрами физической сорбции, ионного обмена и реакциями поверхностного комплексообразования. Автором диссертации в качестве базовой принята модель ионного обмена, с чем, с определенными оговорками, можно согласиться. Именно обмен катионами между поровой жидкостью и минеральной фазой породы определил основные из рассмотренных в работе эффектов. Однако в этой работе отсутствуют результаты определения состава обменных катионов и коэффициентов селективности (константы равновесия). Исключение составляет суммарная емкость катионного обмена для полигона СХК (со ссылкой на литературный источник). Отсутствие экспериментальных данных приводит к необоснованным допущениям, так, на с. 65 говорится, что для пород полигона НИИАР обменный комплекс представлен преимущественно ионом натрия, а на с. 114 в обменном комплексе уже появляется водород и кальций. Там же говорится, что «содержание каждого катиона в обменном комплексе определяется на основе термодинамического моделирования системы». Однако результаты такого моделирования целиком зависят от коэффициентов селективности, которые не определялись, и не понятно, из каких соображений задавались в многокомпонентной модели. Наконец, попытки использовать данные о величине емкости катионного обмена и составу обменных катионов по

объектам, расположенным в других регионах и относящихся к комплексам пород (сс. 64-65), отличных от моделируемых, нельзя признать продуктивными.

Во всех модельных расчетах (первая и вторая модель) приводятся кривые выхода стабильных стронция и цезия из обменного комплекса. Однако, какое количество стабильного стронция (и цезия) изначально находится в обменном комплексе, не установлено, поэтому полученные результаты являются сугубо качественными. Более того, в термодинамической базе известного и широко используемого в научном сообществе программного продукта PHREEQC приводятся константы ионного обмена (коэффициенты селективности) NaX , SrX_2 , CaX_2 и MgX_2 , из которых следует, что наиболее стабильной ионообменной позицией отличается SrX_2 , что приводит к меньшей предпочтительности его десорбции в сравнении с другими катионами. Может быть, этим обстоятельством и объясняется плохое согласование модельных результатов с известными представлениями о направленности процессов в реальных условиях?

Несмотря на существенные противоречия в работе и недостаточную обеспеченность моделей фактическим (экспериментальным) материалом, в ней имеются и определенные достоинства. Они связаны с разработкой теоретических моделей для описания взаимозависимой многокомпонентной диффузии ионов в различных пористых средах (безотносительно к описанию гетерогенных реакций обмена между раствором и породой), т.е. с разработкой проблемы, которой посвящена первая часть диссертации. Особый интерес представляет расчет зависимостей коэффициентов диффузии от состава, ионной силы и температуры растворов, а также расчет эффективных коэффициентов диффузии. Конечно, безусловным достоинством работы является создание базиса (алгоритма и численной программы) для моделирования многокомпонентной миграции при решении разнообразных научных и инженерных задач.

Наконец, диссертация Ю.В. Федоровой заставляет по-новому взглянуть на, казалось бы, хорошо изученные процессы, в ней много дискуссионных моментов, стимулирующих продолжение научных исследований в области подземной физико-химической гидродинамики. Порой спорные теории оказываются в этом отношении более полезными, чем тривиальный анализ типовых ситуаций.

Все это вместе взятое перевешивает некоторые минусы работы, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 25.00.07 – «Гидрогеология» (по геолого-минералогическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Федорова Юлия Вячеславовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.07 – «Гидрогеология».

Официальный оппонент:

Доктор геолого-минералогических наук,
член-корреспондент РАН
Румынин Вячеслав Гениевич

13 марта 2018 г

Контактные данные:

тел.: +7(921)9334283, e-mail: rumynin@hgepro.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

25.00.07 – гидрогеология

Адрес места работы:

190004, г. Санкт-Петербург, Средний проспект, д. 41,
Санкт-Петербургское отделение
Института геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН
(СПбО ИГЭ РАН),
Тел.: +7(812)-327-49-22; e-mail: office@hgepro.ru

Подпись директора Санкт-Петербургского отделения
Института геоэкологии им Е.М. Сергеева РАН,
Румынина Вячеслава Гениевича
удостоверяю:
нач. отд. кадров



А.О. Бурцева

13.03.2018