

# ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МАТРИЦ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ В УСЛОВИЯХ ЗАХОРОНЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОГО ФОСФАТНОГО СТЕКЛА

© 2021 г. К. В. Мартынов\*, Е. В. Захарова

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

119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

\*e-mail: mark0s@mail.ru

Получена 28.06.2019, после доработки 01.10.2019, принята к публикации 17.10.2019

Исходя из принципиального различия режимов водообмена при технологических испытаниях матриц РАО по стандартным методикам выщелачивания и при взаимодействии кондиционированных твердых РАО с подземными водами в условиях захоронения, предложен новый подход к изучению и описанию процессов выщелачивания. Согласно этому подходу, при выщелачивании матриц в закрытой системе главными параметрами, характеризующими результат процесса, являются концентрации (удельные активности) насыщения выщелата матричными элементами и радионуклидами. Предложенный подход проиллюстрирован на примере расчета параметров выщелачивания модельного фосфатного стекла с имитаторами РАО, выполненного с использованием соответствующей кинетической модели по данным экспериментов, проведенных в статическом режиме (при отсутствии водообмена). Найденные значения концентраций насыщения выщелачивающих растворов матричными элементами могут быть использованы для выполнения экспериментов и проведения расчетов по миграции радионуклидов в материалах инженерных барьеров безопасности и вмещающих горных породах.

**Ключевые слова:** барьер безопасности, подземные воды, статический режим, бентонит, концентрация насыщения, скорость выщелачивания

**DOI:** 10.31857/S0033831121010123

Развитие атомной энергетики невозможно без решения проблемы изоляции радиоактивных отходов (РАО) от биосфера. Эта проблема еще более усугубляется на фоне большого количества объектов ядерного наследия. Сегодня, исходя из нормативных требований [1, 2] и научно обоснованной концепции [3, 4], РАО подлежат отверждению (при необходимости), переводу в форму, соответствующую критериям приемлемости (кондиционированию), упаковке в разного рода контейнеры и захоронению в приповерхностных (РАО класса 4 и 3) или глубинных (РАО класса 2 и 1) пунктах захоронения (ПЗРО), а некоторые ядерно- и радиационно-опасные объекты, отнесенные к категории особых РАО, – консервации на месте расположения по примеру промышленного уран-графитового реактора ЭИ-2 [5].

Обязательным условием для захоронения отходов высокого и среднего уровня активности является создание многобарьерной защиты от возможного проникновения радионуклидов в биосферу, включающей кроме матрицы РАО и упаковки глиняные противофильтрационные и противомиграционные барьеры [6]. Поскольку наиболее значимым способом миграции радионуклидов является их перенос циркулирующими в горных породах подземными водами, глиняные защитные барьеры создаются для ограничения контакта подземных вод с матрицей РАО, а при его возникновении – для минимизации последствий такого контакта. Кроме техногенных инженерных барьеров безопасности (ИББ), для обоснования долгосрочной безопасности ПЗРО важная роль отводится самим горным породам,

вмещающим объект изоляции РАО, как основному противомиграционному барьеру на долгосрочную перспективу [7].

Ключевым процессом, влияющим на безопасность ПЗРО, является переход радионуклидов из немобильной в мобильную форму путем выщелачивания из матрицы РАО подземной водой. Именно поэтому выщелачиванию матриц РАО уделяется такое пристальное внимание как в России [8, 9], так и за рубежом [10]. Для их оценки выстроена система тестов Materials Characterization Center [11], Product Consistency Test [12] и ГОСТ [13], а результаты являются важнейшими показателями нормативов по матричным материалам [14] и критериям приемлемости РАО для захоронения [2]. Однако все эти тесты проводятся в динамических условиях, когда смена выщелачивающего раствора имитирует проточный режим. При этом вследствие сильного недосыщения растворов выщелачиваемыми компонентами скорость выщелачивания, которая является единственным возможным параметром, описывающим динамическую систему, должна быть максимальной для данной системы. Таким образом, реализуется консервативный подход, рассматривающий наиболее неблагоприятный, но наименее вероятный вариант взаимодействия матриц РАО с подземными водами.

В условиях ПЗРО, в том числе для глубинного объекта изоляции РАО, проектируемого на Енисейском участке Нижнеканского массива (НКМ) в Красноярском крае для захоронения РАО классов 1 и 2 [15], благодаря системе техногенных ИББ условия взаимодействия матрицы РАО и подземных вод ожидаются совершенно иными. Даже с учетом одновременных многочисленных процессов при естественной эволюции этой сложной природно-техногенной системы [16] нет оснований предполагать, что режим водообмена в зоне ИББ будет проточным. С огромной долей вероятности (при правильных инженерно-конструкторских решениях) после закрытия ПЗРО, выравнивания гидростатического давления и возврата градиентов напора к естественному уровню фильтрация подземных вод в пределах ИББ будет отсутствовать. Выщелачивание матриц РАО будет протекать в статическом режиме в практически закрытой для обмена раствором системе. С одной стороны, это приведет к постепенному уменьшению скорости выщелачивания матриц до нуля, а с другой – даст

возможность концентрациям компонентов матриц и барьерных материалов в выщелате повышаться до предельного насыщения, определяемого произведениями растворимости компонентов. Таким образом, закрытая система будет стремиться к равновесному состоянию. В этом случае параметрами, определяющими результат процесса выщелачивания, будут концентрации элементов (удельные активности радионуклидов) в выщелате.

Такая трактовка процессов приводит к ряду положительных выводов. Во-первых, результат выщелачивания не зависит от соотношения твердой и жидкой фаз (Т : Ж), точнее, от отношения площади взаимодействия твердой фазы с раствором к объему раствора. Это значит, что результаты лабораторных экспериментов можно уверенно переносить на масштаб ПЗРО. Добиться этого для скоростей выщелачивания в динамических условиях, когда отношение Т : Ж во многом определяет скорость процессов, совершенно нереально. Во-вторых, появляется возможность использовать термодинамические расчеты для определения равновесных концентраций компонентов в широком диапазоне физико-химических условий, что несравненно более трудозатратно, а порой недоступно для экспериментальных методов. Конечно, проведение таких расчетов возможно только при наличии данных о стандартных энталпиях образования и уравнениях теплоемкости для всех фаз и частиц в системе. В-третьих, состав выщелатов однозначно характеризует исходное состояние жидкой фазы, ответственной за миграцию радионуклидов, что дает возможность экспериментально и численно моделировать миграцию с учетом сорбции и диффузии в поровом растворе материалов ИББ и далее – фильтрации и дисперсии в потоке трещинных подземных вод вмещающего массива.

В табл. 1 приведены характеристики, которые могут быть получены при следовании методике ГОСТ Р 52126–2003, с одной стороны, и требуются для оценки безопасности размещения РАО в ПЗРО, с другой стороны. Сравнение этих характеристик приводит к заключению, которое вытекает из законов термодинамики: для конечного состояния системы (равновесных концентраций в растворе) имеет значение не ее начальный фазовый состав, а только валовый состав по инертным компонентам и значения интенсивных параметров, задаваемых на границах системы (температура, давление, потенциалы

**Таблица 1.** Сравнительная характеристика тестов на выщелачивание в разных условиях

Условия	ГОСТ Р 52126-2003	ПЗРО
Режим водообмена	Динамический (проток или регулярная смена выщелата)	Статический (без смены выщелата)
Удаленность системы от состояния равновесия	Максимальная	Минимальная
Степень насыщения раствора компонентами матрицы	Минимальная	Максимальная
Параметры процесса	Скорость выщелачивания (деградации) матрицы	Концентрации насыщения раствора компонентами матрицы и радионуклидами Отсутствует
Зависимость параметров от условий эксперимента (Т : Ж)	Высокая	
Термодинамическое моделирование	Невозможно	Возможно при наличии стандартных термодинамических данных
Характеризуемый процесс	Растворение (выщелачивание) матрицы	Изменение состава выщелачивающего раствора
Применение	Сравнение матриц по химической устойчивости	Исходные данные для моделирования миграции радионуклидов
Цель	Наиболее устойчивый фазовый состав матрицы	Сбалансированный фазовый и химический состав системы матрица-окружающая среда

подвижных компонентов). Следовательно, с точки зрения влияния физико-химических процессов на удельную активность радионуклидов в выщелате фазовый состав матрицы РАО не влияет. Гораздо важнее при формировании всей системы ИББ с учетом петрохимии и гидрохимии вмещающих пород сформировать условия, при которых произведения растворимости радионуклидов будут минимальны. Достижение этой цели будет залогом долговременной безопасности объекта захоронения РАО.

Этот вывод требует осмысления и детального обсуждения, которые выходят за рамки настоящей работы. В данном случае важно, что он отражает принципиальное значение трактовки выщелачивания и всего, что связано с этим процессом. А это – множество методических вопросов, как экспериментальных, так и интерпретационных. К последним можно отнести и параметры, которые предлагаются в качестве критерии приемлемости РАО для захоронения. Едва ли возможно осветить все эти нюансы в одной статье. Пока хотелось бы их только обозначить для будущих исследований. Цель настоящей работы – показать на примере выщелачивания

модельного фосфатного стекла с имитаторами РАО в условиях, имитирующих физико-химические параметры, и в присутствии глиняного барьера ПЗРО, что решающее значение для результата выщелачивания имеет режим водообмена.

Для достижения поставленной цели будет проведено сравнение новых данных по выщелачиванию в статическом режиме с полученными ранее данными для стандартных динамических условий выщелачивания по ГОСТ Р 52126–2003 того же самого модельного стекла в тех же самых модельных растворах [17–19]. Некоторые из результатов такого сравнения и первые выводы уже были кратко изложены [19, 20], но здесь будут существенно дополнены и тщательно проанализированы. Однако необходимо подчеркнуть, что выбор объекта для сравнения продиктован исключительно наличием у авторов достаточно представительного материала именно по этому объекту. Все основные эффекты, описанные ниже, и главные выводы можно равнозначно перенести на любой тип матриц, любое их окружение и любые значения физико-химических параметров. Единственным общим свойством, ко-

торое объединяет эти объекты, является условие их нахождения в ПЗРО, оборудованном системой противофильтрационных ИББ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов по выщелачиванию было приготовлено многокомпонентное фосфатное стекло со стабильными имитаторами радионуклидов: Sr, Cs, La, Nd по методике, описанной в работе [17]. Плотность стекла составляла 2.3 г/см<sup>3</sup>. Для выщелачивания в динамических условиях (по методике ГОСТ Р 52126–2003) брали монолитные кусочки стекла правильной геометрической формы с целью расчета площади поверхности взаимодействия с выщелачивающим раствором. Для выщелачивания в статическом режиме (в условиях ПЗРО) стекло измельчали до фракции <0.25 мм для увеличения удельной площади поверхности взаимодействия до 200 см<sup>2</sup>/г. Элементный состав стекла, так же как твердых фаз после опытов, изучали методом рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega II XMU с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCAx-sight. Элементный состав стекла (в пересчете на оксиды), мас%: Na<sub>2</sub>O 22.4±0.9, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.4±0.4, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 57±2, SO<sub>3</sub> 0.3±0.1, CaO 0.9±0.1, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2±0.1, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.5±0.2, NiO 1.1±0.1, SrO 1.1±0.4, Cs<sub>2</sub>O 0.5±0.2, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.2±0.2, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0±0.3, сумма 100.6.

Для подготовки выщелачивающих растворов в динамических тестах и как буферную фазу в статических экспериментах использовали бентонит месторождения 10-й Хутор (Республика Хакасия), содержащий (мас%): 65–75 Na-Mg-Сa-монтмориллонита, 12–15 кварца, 10–15 каолинита, 7–8 полевого шпата, 3–4 хлорита, 1–2 иллита, единичные зерна кальцита и пирита. Валовой химический состав бентонита определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на вакуумном рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного действия с дисперсией по длине волн PANalytical Axios Advanced. Валовой химический состав бентонита (главные компоненты), мас%: Na<sub>2</sub>O 1.31, MgO 2.44, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17.02, SiO<sub>2</sub> 61.46, K<sub>2</sub>O 1.24, CaO 1.39, TiO<sub>2</sub> 0.41, MnO 0.04, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.39, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.08, S 0.06, потеря массы при прокаливании 10.27, сумма 99.11.

Модельную подземную воду, соответствующую по химическому составу подземной воде на Енисей-

ском участке НКМ [4], готовили из реагентов CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и NaHCO<sub>3</sub>. Она содержала (мг/л) Na<sup>+</sup> 75, Mg<sup>2+</sup> 7, Ca<sup>2+</sup> 27, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 198, Cl<sup>-</sup> 48, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 27; pH 7.6 устанавливали добавлением 0.1 моль/л HCl. «Бентонитовую воду», которая имитировала изменение подземной воды после контакта с глиняным ИББ, использованную для выщелачивания фосфатного стекла по методике ГОСТ Р 52126–2003, получали при взаимодействии модельной подземной воды с измельченной бентонитовой глиной (1 л воды на 20 г глины) при периодическом перемешивании. После выдержки в течение суток суспензию центрифугировали (8000 об/мин, 45 мин), жидкую фазу декантировали и фильтровали через бумажный фильтр. Катионный состав исходных растворов и продуктов выщелачивания (выщелатов) определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Perkin Elmer Elan-6100) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Perkin-Elmer Optima-4300 DV), величину pH – pH-метром Mettler Toledo MP 220 при комнатной температуре. Катионный состав и значения pH бентонитовой воды представлены в табл. 2. Нагрев раствора до температуры 90°C с выдержкой в течение 7 сут приводил к увеличению pH и понижению содержания некоторых элементов: Ca из-за отрицательного температурного коэффициента растворимости его карбонатов, а также Al и Fe из-за усиления их гидролиза с ростом температуры.

Тесты на выщелачивание стекла по процедуре ГОСТ Р 52126–2003 проводили при комнатной температуре (25±5°C) и в сушильном шкафу с терморегулятором при температуре 90±2.5°C в полипропиленовых герметично закрывающихся пробирках объемом 50 см<sup>3</sup>. Соотношение объема выщелачивающего раствора (бентонитовой воды) к геометрической площади поверхности образцов составляло 5–7 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>. Динамические (проточные) условия постоянного обновления выщелачивающих растворов при проведении экспериментов имитировала регулярная смена растворов, которую осуществляли на 3-е, 7-е, 14-е, 28-е и 56-е сутки от начала экспериментов. Суммарная продолжительность выщелачивания стекла составляла 84 сут. Количество выщелоченных элементов определяли по разнице их концентраций в выщелатах и исходных растворах. Для обработки результатов испытаний использовали дифференциальную и интегральную

**Таблица 2.** Катионный состав (мг/л) и значения рН бентонитовой воды для выщелачивания стекла по ГОСТ Р 52126–2003 при разных температурах

Температура	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Sr	pH
25°C	96	3.9	0.13	4.6	17	4.2	9.0	0.32	0.18	8.29
90°C	110	3.5	0.025	2.3	18	6.0	0.36	0.02	0.14	9.19

скорости выщелачивания матрицы и глубину выщелачивания, а также кинетическую модель, подробно описанные в работе [17], которые являются развитием методики ГОСТ Р 52126–2003 в части параметрического описания. Учет состава коррозионного слоя, образовавшегося на поверхности стекла при температуре 90°C, для коррекции параметров выщелачивания стекла проводили в соответствии с процедурой, предложенной в работе [18], также развивающей методологию ГОСТ Р 52126–2003.

Выщелачивание модельного стекла в статическом режиме осуществляли в соответствии с подходом, используемым для определения растворимости материалов, главным принципом которого является достижение максимального насыщения выщелачивающих растворов по отношению к выщелачиваемому материалу, т.е. максимальное приближение системы к равновесному состоянию. Это достигается увеличением продолжительности экспериментов без смены раствора до тех пор, пока концентрации элементов в растворе не стабилизируются. Для определения равновесных уровней насыщения выщелачивающих растворов компонентами модельного стекла при его растворении были проведены эксперименты продолжительностью до 365 сут без смены раствора при температурах 25, 90 и 120°C. В качестве исходных материалов использовали модельную подземную воду, бентонит как постоянно присутствующую буферную фазу, и стекло, измельченное до размера зерен менее 0.25 мм, что соответствует удельной поверхности 200 см<sup>2</sup>/г. Все материалы загружали вместе в герметичные полипропиленовые пробирки (для температуры 25°C) или в тефлоновые вкладыши для автоклавов (для температур 90 и 120°C) в соотношении стекло : бентонит : вода = 0.5 г : 1 г : 20 см<sup>3</sup> (25°C) и 1 г : 1 г : 20 см<sup>3</sup> (90 и 120°C). После завершения опытов жидкую фазу отделяли фильтрованием, а твердые продукты сушили при 95°C.

Для обработки результатов статических экспериментов первично использовались те же параметры

(скорости выщелачивания) и кинетическая модель, что и для динамического выщелачивания. Но в дополнение была разработана кинетическая модель изменения концентраций, которая будет описана ниже, так как представляет собой составную часть предлагаемого методологического подхода к изучению выщелачивания матриц РАО в условиях ПЗРО.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты динамических экспериментов подробно описаны в цитированных работах [17–19], поэтому здесь можно привести данные, необходимые для сравнения с результатами, полученными в статическом режиме. Параметры выщелачивания модельного фосфатного стекла, как этого требует ГОСТ Р 52126–2003, определяли по наиболее растворимым элементам: Na, P и Cs. Интегральные скорости выщелачивания в различных режимах для температуры 25°C представлены на рис. 1. Изменения концентрации натрия при динамическом выщелачивании на фоне его содержания в исходном растворе (табл. 2) обнаружить не удалось. Для статического режима, напротив, натрий показал избыточный выход в выщелаты, а цезий в выщелатах не обнаружился. Это можно объяснить сорбционным и обменным взаимодействием катионов выщелата с бентонитом в этой серии экспериментов. Самое примечательное при сравнении результатов разных методик заключается в том, что скорость выщелачивания стекла в статическом режиме уменьшалась гораздо быстрее и имела при равной продолжительности выщелачивания меньшие значения, чем в динамическом режиме. Этот эффект несомненно вызван влиянием повышенных концентраций компонентов при статическом выщелачивании.

При увеличении температуры до 90°C прежде всего заметно повышение скорости выщелачивания для обоих режимов (рис. 2). Однако при сравнении их друг с другом основное отличие осталось тем же, что для комнатной температуры: более низкие и быстрее уменьшающиеся со временем значения

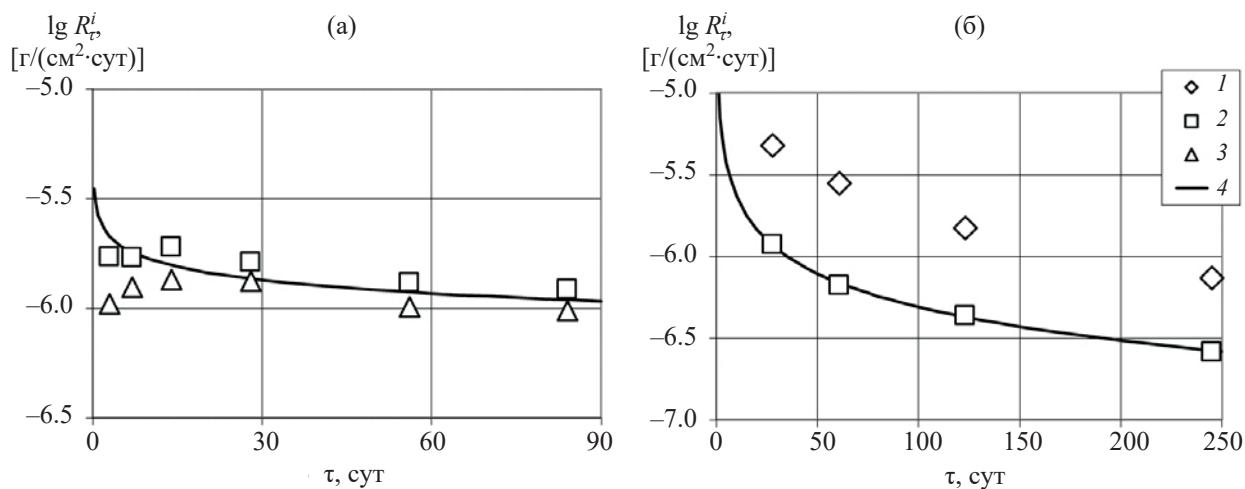


Рис. 1. Изменение интегральной скорости выщелачивания модельного фосфатного стекла бентонитовой водой в динамическом режиме (а) и модельной подземной водой в присутствии бентонита в статическом режиме (б) при температуре 25°C: 1 – Na, 2 – P, 3 – Cs, 4 – модельный расчет.

скорости выщелачивания, а также заметно меньшая глубина выщелачивания стекла для статического режима. В то же время детали выщелачивания несколько изменились: а) натрий по скорости выщелачивания уже не выделяется на фоне остальных элементов, что объясняется увеличением растворимости стекла и уменьшением вклада катионного обмена в содержание натрия в выщелатах при повышении температуры; б) в статическом режиме в выщелатах обнаружился цезий, правда, в количестве гораздо меньшем, чем ожидалось, что связано с его заметной сорбцией бентонитом даже при повышенной температуре.

Рассчитанные по экспериментальным данным коэффициенты кинетической модели выщелачивания стекла, а также значения дифференциальной скорости выщелачивания для двух временных интервалов представлены в табл. 3. Примечательно, что увеличение температуры для статического вы-

щелачивания от 90 до 120°C не приводит к увеличению дифференциальной скорости выщелачивания. Означает ли это, что процесс выщелачивания стабилизируется и что повышение температуры больше не влияет на его динамику? Чтобы выяснить истинную причину этого наблюдения, необходимо посмотреть, как влияет выщелачивание стекла не только на состав выщелата, через который рассчитываются скорости выщелачивания, но и на состояние самого выщелоченного стекла.

Несколько примечательных типов выщелачивания стекла представлены на рис. 3. При динамическом выщелачивании монолитного стекла (рис. 3а) образуется равномерный по глубине коррозионный (измененный) поверхностный слой, серый на изображении в обратнорассеянных электронах (неизмененное стекло – белое, черное – матрица образца для СЭМ, поры, трещины и т.д.). Внутренняя структура коррозионного слоя отражает периодическую

Таблица 3. Коэффициенты модели выщелачивания стекла при разных режимах водообмена и температурах и значения дифференциальной скорости выщелачивания через 100 и 1000 сут

Режим и температура, °C	$n^*$	$\omega$ , мкм	$k$	$R^2$	$-\lg R_{n=100}$	$-\lg R_{n=1000}$
					[ $\text{Г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ ]	[ $\text{Г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ ]
Динамический, 25	12	$0.012 \pm 0.004$	$0.80 \pm 0.07$	0.96	6.1	6.3
Динамический, 90	12	$3.9 \pm 0.8$	$0.63 \pm 0.05$	0.95	4.0	4.4
Статический, 25	4	$0.049 \pm 0.002$	$0.32 \pm 0.01$	0.997	6.8	7.5
Статический, 90	8	$1.0 \pm 0.1$	$0.53 \pm 0.02$	0.993	4.8	5.3
Статический, 120	10	$4 \pm 1$	$0.33 \pm 0.06$	0.81	4.9	5.5

\* Число экспериментальных точек для расчетов.

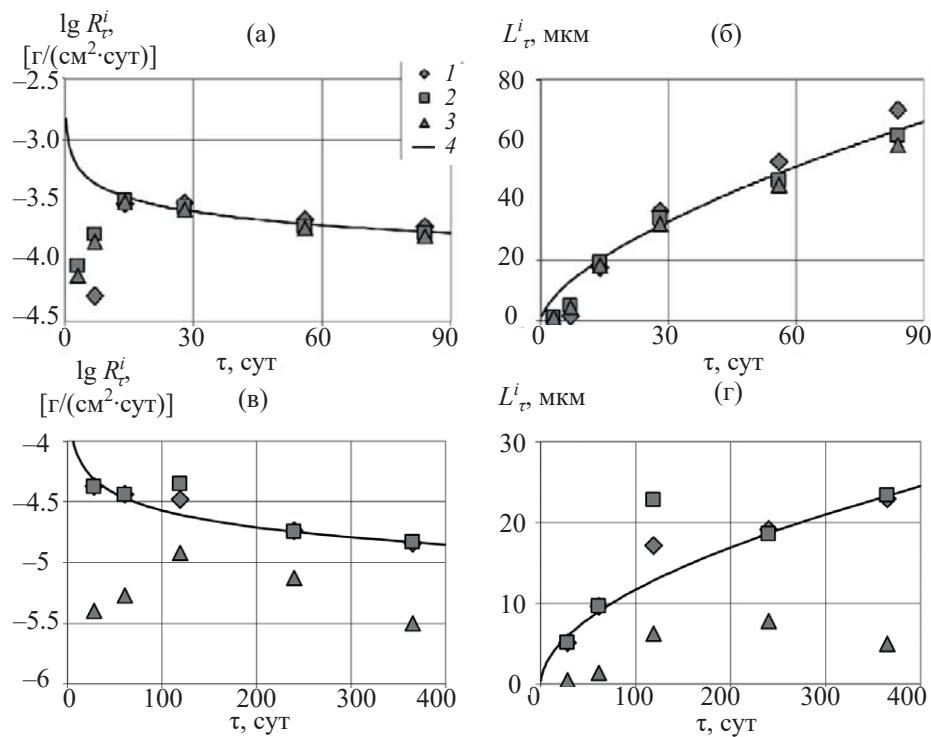


Рис. 2. Изменение интегральной скорости (а, в) и глубины выщелачивания (б, г) модельного фосфатного стекла в динамическом режиме (а, б) и в статическом режиме (в, г) при температуре 90°C: 1 – Na, 2 – P, 3 – Cs, 4 – модельный расчет.

смену выщелата [19]. Его толщина хорошо согласуется с расчетным значением (ср. с рис. 2б). Характер выщелачивания измельченных кусочков стекла в статическом режиме совершенно иной (рис. 3б). Даже после выщелачивания в течение года выщелоченные участки (темно-серые на изображении) расположены неравномерно на кусочках неизмененного стекла (светло-серые, белое – кристаллы монацита в стекле). В этом случае трудно сравнивать их размер с глубиной коррозионного слоя (рис. 3г), однако некоторое соответствие все-таки наблюдается.

Несмотря на то, что名义ально скорость выщелачивания стекла в статическом режиме при температуре 120°C не выше, чем при 90°C, из состояния стекла после опытов очевидно, что этот параметр не отражает интенсивности процесса. Уже через один месяц при температуре 120°C глубина коррозионного слоя стекла (серый цвет против белого неизмененного стекла на изображении рис. 3в) заметно больше, чем за год при 90°C. Постоянной остается только крайняя неравномерность выщелачивания разных участков. По истечении года очертания сильно измененных кусочков стекла углаживаются уже с трудом (рис. 3г), зато появляются

многочисленные новообразованные фазы преимущественно радиально-лучистой или сферической формы, по составу близкие к измененному стеклу, но имеющие разную плотность (отсюда разный оттенок на изображении: от светло- до темно-серого). Появление новообразованных фаз свидетельствует о достижении выщелатом насыщения в отношении главных компонентов стекла. В этом случае бессмысленным становится параметр не только глубины выщелачивания, но и скорости выщелачивания, так как процесс взаимодействия стекла с раствором в условиях насыщения заключается не в изменении состава раствора, по которому рассчитываются эти параметры, а в динамическом равновесии при непрерывном растворении стекла и осаждении компонентов, пересыщающих раствор в виде новообразованных фаз при его неизменном составе. Очевидно, что состояние системы в условиях насыщения раствора компонентами стекла описывает не скорость его выщелачивания, а концентрации элементов или удельные активности радионуклидов в растворе. При этом само собой разумеется, что достижение раствором насыщения не означает прекращения фазовых превращений в системе.

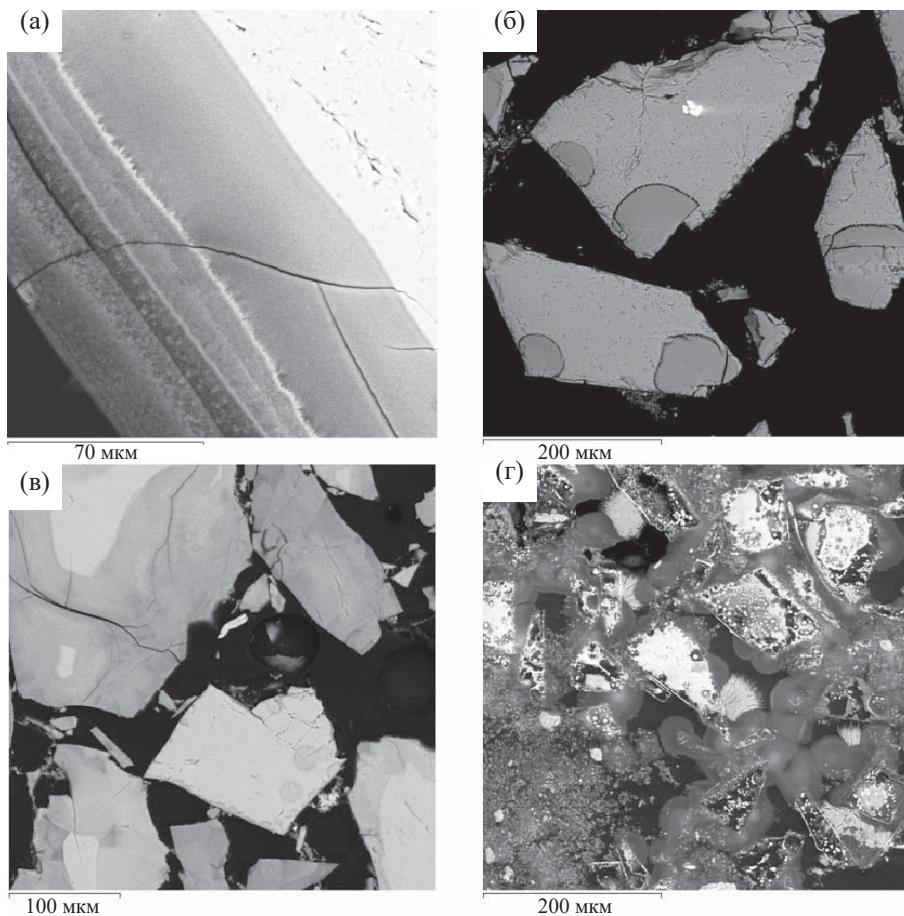


Рис. 3. СЭМ-изображения модельного фосфатного стекла после выщелачивания при температуре 90 (а, б) 120°C (в, г) в динамическом (а) и статическом (б–г) режиме в течение 28 (в), 84 (а) и 365 сут (б, г) (пояснения в тексте).

Рассмотрим, какие концентрации компонентов стекла в растворе при статическом выщелачивании могут быть достигнуты. На рис. 4 сопоставлены значения pH и содержание в выщелатах главных хорошо растворимых элементов стекла – натрия и фосфора – для различных режимов. Температурная инверсия значений pH для разных режимов свидетельствует о том, что фазой, определяющей pH при статическом выщелачивании, является не выщелачивающий раствор, периодически обновляемый при динамическом процессе, а одна из твердых фаз – стекло или бентонит. При взаимодействии природного бентонита с модельной подземной водой в статическом режиме температура мало влияла на pH раствора [19], что позволяет сделать вывод об определяющей роли стекла в этом случае.

Концентрации компонентов стекла в выщелатах при динамическом режиме не могут быть сколь-

ко-нибудь существенными по определению. Для их ограничения, чтобы не допустить даже признаков насыщения, выщелачивающий раствор регулярно меняют. Поэтому в их отношении можно констатировать только одно: чем больше период выщелачивания, тем выше концентрация. Другое дело – концентрации компонентов при статическом выщелачивании. Они возрастают с увеличением времени выщелачивания до предельной величины, соответствующей концентрации насыщения. Причем, как можно заключить из полученных данных (рис. 4), время достижения выщелатами состояния насыщения не очень велико даже для экспериментального соотношения  $T : J$ . В реальных условиях оно может быть только меньше. Другой важнейший вывод – общая соленость выщелатов: для комнатной температуры – это сотни мг/л, для температуры 90°C – это граммы на литр раствора. Эти уровни

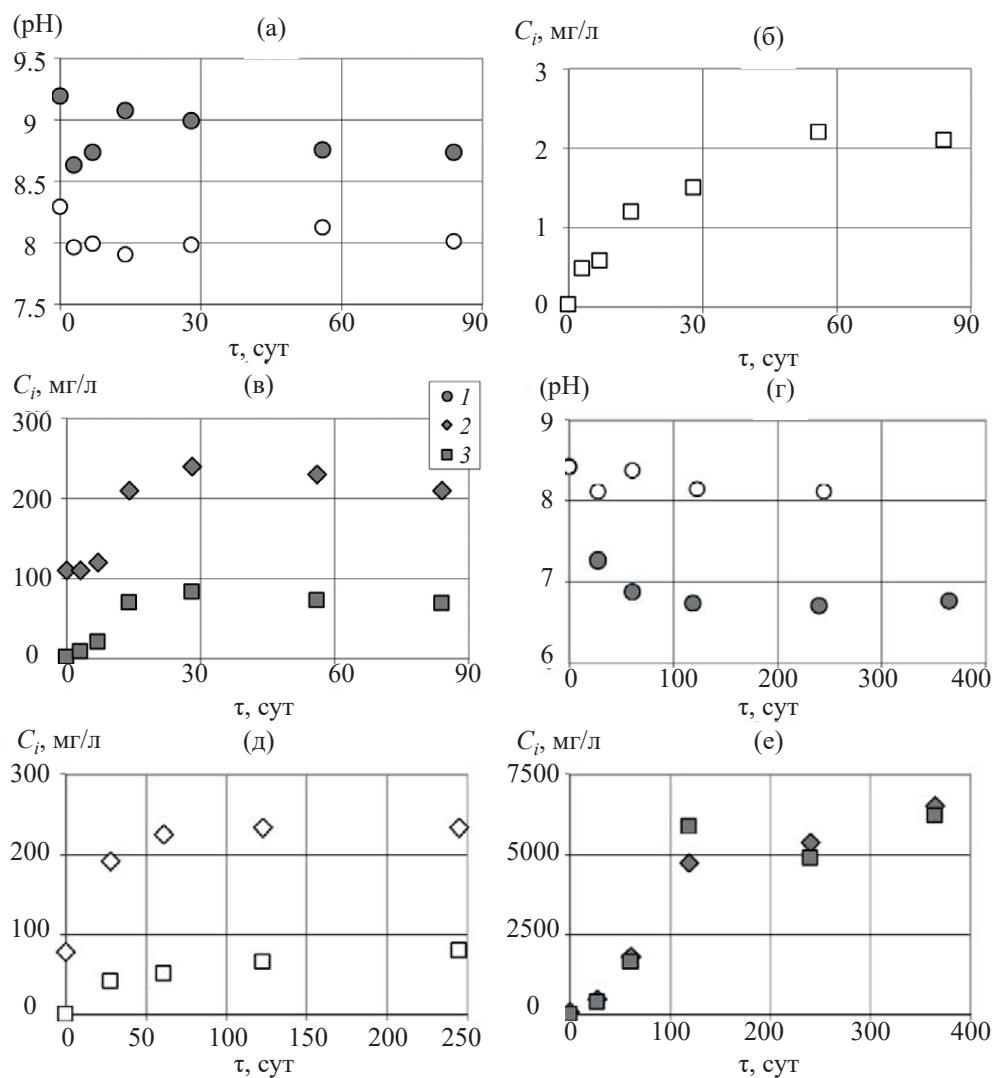


Рис. 4. Изменение величины pH (1) и содержания Na (2) и P (3) в выщелатах модельного фосфатного стекла в динамическом (а–в) и в статическом (г–е) режиме при температурах 25 (светлые символы) и 90°C (темные символы).

вполне согласуются с растворимостью фосфатов натрия в воде [21]. Потенциально высокие концентрации солей влекут за собой необходимость пересмотра представлений о модельных фоновых растворах при экспериментальном изучении и расчетах миграции радионуклидов с учетом сорбции, диффузии и химического взаимодействия, по крайней мере в ближней зоне, до наступления значимого разбавления выщелатов подземной водой. Наконец, третий вывод из приведенных экспериментальных данных для статического режима: кривые насыщения должны хорошо описываться двухпараметрическими зависимостями от времени, у которых один из параметров отвечает за концентрацию на-

сыщения, другой – за скорость или время ее достижения. Одна из таких концентрационно-кинетических моделей была использована для обработки и экстраполяции экспериментальных изотерм.

**Кинетическая модель статического выщелачивания.** Зависимость концентрации  $C^i$  матричного элемента  $i$  в выщелате от времени выщелачивания  $t$  может быть представлена в виде

$$C^i(t) = C_0^i + b^i \cdot \exp(-a^i/t),$$

где  $C_0^i$  – начальная концентрация элемента  $i$  при  $t = 0$ ,  $a^i$  и  $b^i$  – коэффициенты модели, которые определяют параметры выщелачивания: концентрацию насыщения выщелата для элемента  $i$

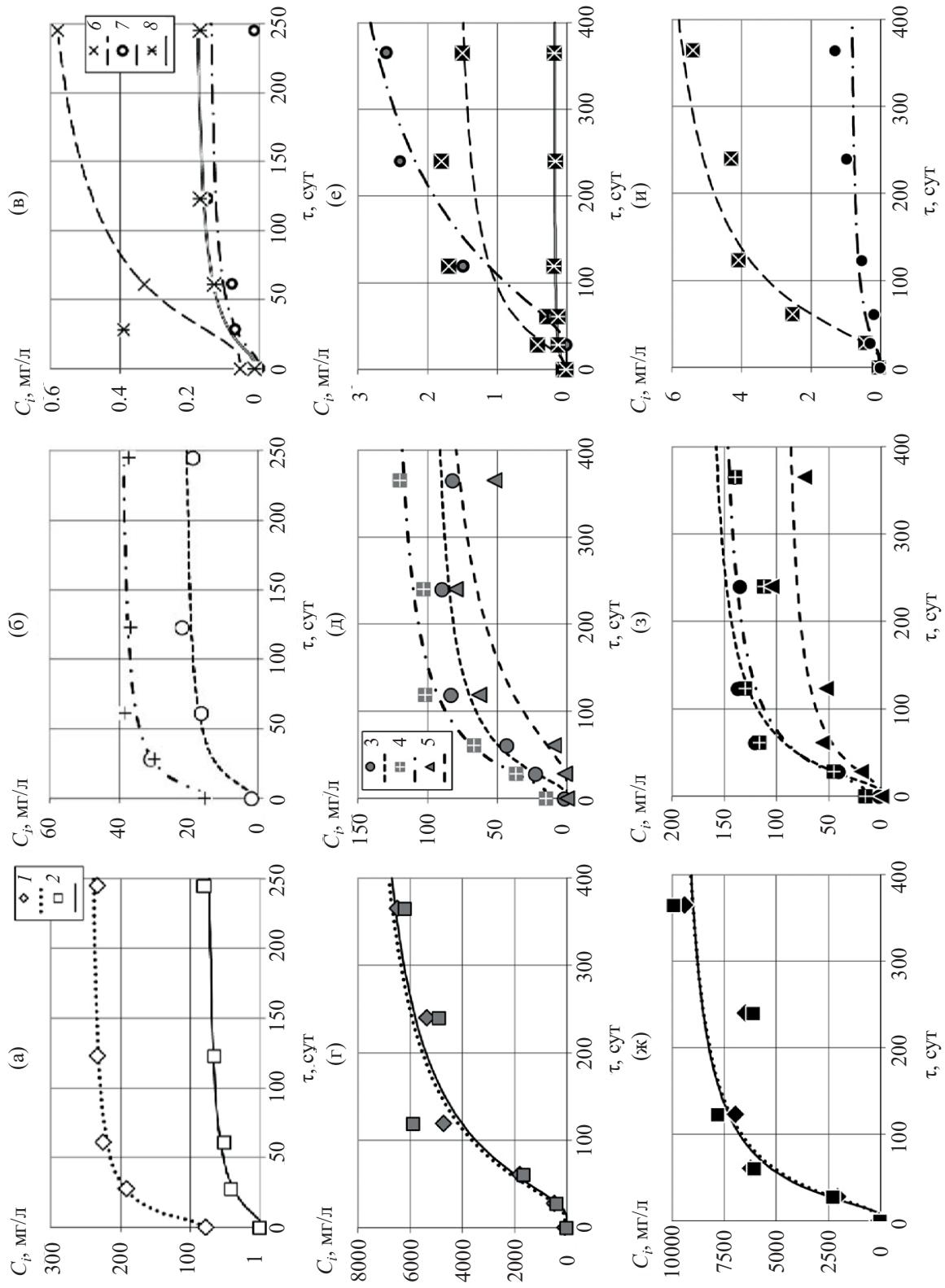


Рис. 5. Изменение содержания элементов в выщелачатых модельного фосфатного стекла в присутствии бентонита в статическом режиме при разных температурах (а-в – 25°C, г-е – 90°C, ж-и – 120°C) по экспериментальным данным (символы) и модельным расчетам (кривые): 1 – Na, 2 – P, 3 – Si, 4 – S, 5 – Cs, 6 – Al, 7 – Ni, 8 – Sr.

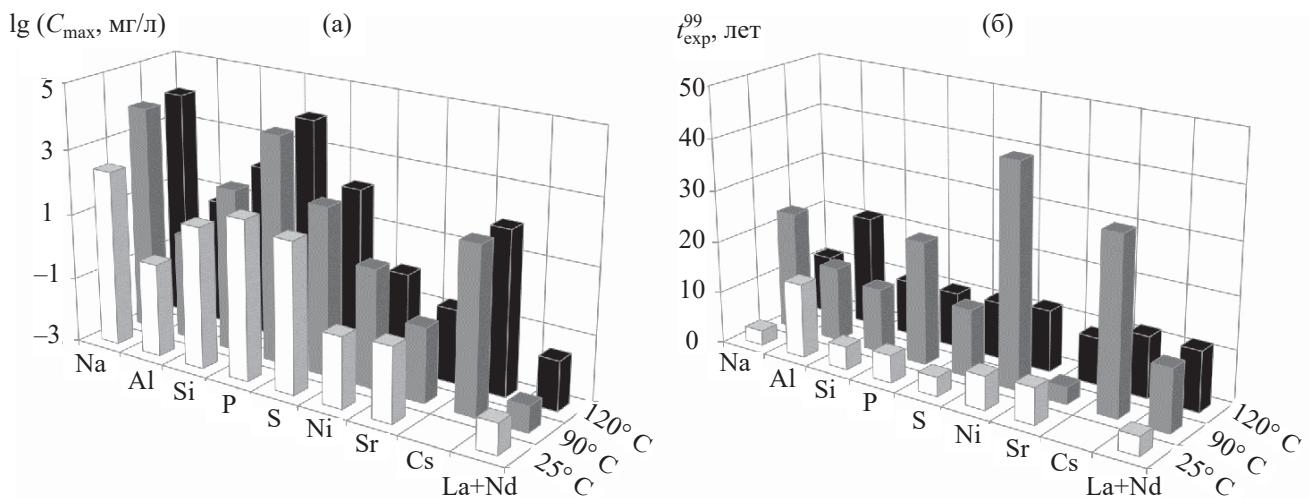


Рис. 6. Концентрации насыщения (а) и время достижения выщелатами 99%-ного насыщения (б) при выщелачивании фосфатного стекла модельной подземной водой в присутствии бентонита в статическом режиме при разных температурах.

$$C_{\max}^i = C_0^i + b^i,$$

и время достижения выщелатом 99%-ного уровня насыщения для условий эксперимента

$$t_{99/\text{эксп}}^i = -a^i / \ln(0.99).$$

Аппроксимация экспериментальных данных кривыми в соответствии с предложенной моделью показана на рис. 5 для большинства матричных элементов. Диапазон концентраций по разным элементам (с учетом не показанных на рис. 5 редкоземельных элементов (РЗЭ): La и Nd) составляет от четырех порядков при температуре 25°C до пяти порядков при температуре 120°C. При этом элементы делятся на четыре группы: первая – Na и P; вторая – S, Si, Cs; третья – Al, Ni, Sr; четвертая – не показанные РЗЭ (плюс Sr для 120°C). За исключением отдельных точек, являющихся артефактами, модель хорошо описывает экспериментальные данные. Следовательно, можно рассчитывать на ее корректное поведение в рамках разумной экстраполяции (прогноза).

Прогнозная возможность модели реализована при расчете параметров выщелачивания, показанных на рис. 6. Разброс концентраций насыщения еще на один порядок больше, чем для экспериментальных концентраций, и составляет от пяти до шести порядков для крайних температур. Повышение температуры вызывает увеличение концентрации

насыщения для большинства элементов, кроме Sr. Что касается времени достижения насыщения, то хотя приведенные оценки относятся к конкретным экспериментальным условиям (отношение Т : Ж), они все-таки позволяют сделать некоторые выводы. Абсолютные величины этого параметра демонстрируют достаточно значительные периоды, необходимые для достижения насыщения с точки зрения экспериментальных исследований, однако в масштабе срока обеспечения радиационной опасности геологического захоронения РАО они ничтожны. Увеличение температуры сначала замедляет (время достижения увеличивается), а затем ускоряет процесс достижения насыщения выщелатами по всем изученным элементам, кроме Sr. Для него наблюдается ярко выраженная температурная инверсия.

Еще один вывод заключается в неоднозначной связи скорости процесса и опасности его последствий, выраженной в данном случае концентрацией элемента (удельной активностью радионуклида). Если сравнить эти параметры выщелачивания для Sr, Cs и РЗЭ при 90°C (наиболее контрастные соотношения), то можно видеть, что Sr выщелачивается до относительно высокой концентрации и при этом очень быстро. РЗЭ выщелачиваются до малых концентраций и достаточно медленно. То есть для Sr и РЗЭ, скорость и потенциальная опасность контрастные, но при этом зависимости сходные. А вот Cs, который выщелачивается гораздо медленнее их обоих, при этом накапливается в выщелате в самой

высокой концентрации. Таким образом, принцип сопоставления высокой скорости процесса, в том числе скорости выщелачивания матрицы, с потенциальной опасностью его последствий нарушается. Следовательно, высокая скорость выщелачивания не обязательно означает значительного выхода радионуклидов в подземную воду, и наоборот, низкая скорость не является гарантией безопасности ПЗРО.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа режима водообмена при взаимодействии кондиционированных твердых РАО с подземными водами в условиях захоронения можно сделать вывод о недостаточной информативности стандартных методик, используемых с целью технологических испытаний матричных материалов, для моделирования процессов выщелачивания матриц РАО в реальных условиях. В условиях захоронения при выщелачивании матриц в закрытой системе без водообмена главными параметрами, характеризующими результат процесса, являются концентрации (удельные активности) насыщения выщелата элементами матрицы и радионуклидами. Целесообразно ввести дополнительный стандарт на методику, параметры и модели, описывающие взаимодействие матрицы РАО с подземной водой в условиях ПЗРО, и согласовать результаты этих испытаний с критериями приемлемости РАО для захоронения.

Результаты проведенных экспериментов по выщелачиванию модельного фосфатного стекла в различных режимах и условиях показали, что основу экспериментальной методики нового стандарта должны составить эксперименты в статическом режиме. Для описания деградации матрицы можно использовать скорость и глубину выщелачивания, но реальный смысл эти параметры имеют только до момента насыщения выщелатов матричными элементами. При этом высокая скорость выщелачивания матрицы не обязательно означает значительного повышения в подземной воде удельной активности радионуклидов, и наоборот, низкая скорость выщелачивания не гарантирует их незначительного выхода из матрицы в раствор, а значит, и безопасности ПЗРО. Более того, при статическом режиме в условиях, близких к насыщению выщелатов матричными элементами, низкая скорость вы-

щелачивания может создать иллюзию замедления деградации матрицы РАО, в то время как процесс преобразования матрицы продолжается с прежней скоростью, хоть и не приводит к изменению содержания матричных элементов в выщелате.

Адекватными параметрами, характеризующими результат выщелачивания матриц РАО в стационарном режиме, являются концентрации (удельные активности) насыщения выщелата элементами матрицы и радионуклидами. Для описания экспериментальных данных и прогноза выщелачивания матриц в условиях захоронения может быть использована кинетическая модель приближения концентрации элемента к величине насыщения, определяемой произведением растворимости с учетом различных процессов извлечения радионуклидов из раствора. Кроме величины предельного насыщения эта модель включает параметр времени достижения состояния, близкого к равновесному насыщению. При этом степень приближения может задаваться из самых разных соображений: аналитической чувствительности, необходимого уровня безопасности, экономической целесообразности и т.д.

Методика оценки безопасности и количественные характеристики (критерии приемлемости) РАО для захоронения могут быть установлены на основании допустимых концентраций (удельных активностей) радионуклидов в выщелатах матриц РАО подземными водами при обязательном учете влияния на выщелачивание взаимодействия всех элементов многобарьерной инженерной защиты и барьерных свойств вмещающей геологической формации в физико-химических условиях ПЗРО. Полученные данные по концентрациям насыщения выщелачивающих растворов компонентами модельного стекла могут быть использованы для планирования экспериментов и проведения расчетов миграции радионуклидов в материалах ИББ и вмещающих горных породах с целью оценки безопасности природно-техногенной системы.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Захоронение радиоактивных отходов. Принципы, критерии и основные требования безопасности» (НП-055-14). Введены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 22 августа 2014 г., № 379.
2. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения» (НП-093-14). Введены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15 декабря 2014 г., № 572.
3. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омельяненко Б.И. и др. Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы. М.: ИГЕМ РАН, 2008. 280 с.
4. Андерсон Е.Б., Белов С.В., Камнев Е.Н. и др. Подземная изоляция радиоактивных отходов. М.: Горная книга, 2011. 592 с.
5. Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Беспала Е.В. и др. // Матер. V Междунар. конф. «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (Томск, 13–16 сентября 2016 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2016. С. 508–512.
6. Sellin P., Leupin O.X. // Clays Clay Miner. 2013. Vol. 61, № 6. P. 477–498.
7. Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 4. С. 371–378.
8. Poluektov P.P., Schmidt O.V., Kascheev V.A., Ojovan M.I. // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 484. P. 357–366.
9. Алої А.С., Никандрова М.В. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 466–470.
10. Fournier M., Gin S., Frugier P. // J. Nucl. Mater. 2014. Vol. 448. P. 348–363.
11. MCC 1981. Material Characterization Center. Nuclear Waste Materials Handbook. DOE/TIC 11400. Richland, WA (USA): Pacific Northwest National Laboratory, 1981.
12. ASTM C1285-02. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear, Hazardous, and Mixed Waste Glasses and Multiphase Glass Ceramics: The Product Consistency Test (PCT). West Conshohocken, PA: Am. Soc. for Testing and Materials (ASTM), 2002.
13. ГОСТ Р 52126-2003: Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отверженных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. Постановление Госстандарта России от 30 октября 2003 г., № 305-ст.
14. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15). Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25 июня 2015 г., № 242.
15. Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). М.: ИГЕМ РАН, 2017. 384 с.
16. Мартынов К.В., Захарова Е.В. // Радиоактивные отходы. 2018. № 2 (3). С. 52–62.
17. Мартынов К.В., Константинова Л.И., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2014. № 2. С. 43–50.
18. Мартынов К.В., Константинова Л.И., Захарова Е.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2015, № 4. С. 10–21.
19. Мартынов К.В., Захарова Е.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2019, № 3. С. 23–39.
20. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р. // Тр. Всерос. ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. (М., 18–19 апреля 2017 г.) / Отв. редактор О.А. Луканин. М: ГЕОХИ РАН, 2017. С. 308–311.
21. Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.