

# ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ В ВОДЕ АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ С ИМИТАТОРАМИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© 2022 г. С. В. Юдинцев<sup>a, б, \*</sup>, В. А. Петров<sup>a</sup>, В. И. Мальковский<sup>a</sup>,  
С. С. Данилов<sup>б</sup>, Е. Е. Осташкина<sup>2</sup>

<sup>a</sup> Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

<sup>б</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

<sup>2</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,  
119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

<sup>2</sup> Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр  
по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды,  
119121, Москва, 7-й Ростовский пер, д. 2/14

\* e-mail: yudintsevsv@gmail.com

Поступила в редакцию 13.10.2020, после доработки 27.11.2020, принята к публикации 03.12.2020

Изучено влияние  $\gamma$ -облучения дозой 62 МГр на устойчивость в воде двух типов натрийалюмофосфатных стекол: простого состава (GS), содержащего только элементы каркаса (O, Na, Al, Fe, P), и модифицированного (GM) – с добавками имитаторов компонентов радиоактивных отходов (Cr, Mn, Ni, Ru, La, U). Выщелачивание проводили при 25 и 90°C с заменой воды на 1-е, 3-и, 10-е, 14-е, 21-е и 28-е сутки от начала опыта. Скорость растворения стекол, нормированная по элементам матрицы (Na, Al, Fe, P), после облучения остается неизменной или слабо снижается. Скорость выщелачивания имитаторов радионуклидов в подавляющем большинстве случаев снижается, но для Cr, Ni и La в опытах при 90°C она несколько возрастает. Зависимость интенсивности выщелачивания стекол от температуры описывается формулой Аррениуса. Повышение температуры с 25 до 90°C ведет к увеличению скорости выщелачивания всех элементов из стекломатриц как до, так и после облучения на 0.5–1.5 порядка величины. Для обеих температур экспериментов со временем происходит уменьшение скорости выщелачивания элементов, что объясняется формированием защитного слоя на поверхности образцов.

**Ключевые слова:** высокорадиоактивные отходы, иммобилизация, алюмофосфатные стекла, гамма-облучение, строение, гидролитическая устойчивость.

**DOI:** 10.31857/S0033831122010075

## ВВЕДЕНИЕ

Для устойчивой работы атомной энергетики необходимо решить проблему обращения с высокорадиоактивными отходами (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [1]. В Российской Федерации в год перерабатывается 150–200 т ОЯТ, что составляет примерно четверть от образованного за тот же срок [2]. Превышение генерации ОЯТ над переработкой ведет к его на-

коплению; с учетом данных работы [3] количество ОЯТ в нашей стране в настоящее время можно оценить в 23–24 тыс. т. Переломить ситуацию с накоплением ОЯТ в будущем позволит ввод в эксплуатацию радиохимического завода по переработке ОЯТ ВВЭР-1000 на ГХК в Красноярском крае [4].

При переработке 1 т ОЯТ образуется 13–31 м<sup>3</sup> жидких ВАО [5], представляющих собой азотно-кислый раствор с удельной активностью более 10 Ки/л. Во Франции при переработке 1 т ОЯТ лег-

ководных реакторов с выгоранием 33 000 ГВт·сут после упаривания образуется 660 л жидких ВАО [6], которые содержат (грамм оксида на литр раствора): 13 Fe, 0–2 Al, 2.3 Cr, 1.9 Ni, 20 Na, 0–1 Zn, 1.3 P, 52 продукты деления (главные среди них по содержанию – РЗЭ) и 3.8 актиниды (в основном малые – Nr, Am и Cm, остаточные количества U и Pu). Сходных значений можно ожидать для состава ВАО, получаемых в России на заводе РТ-1 при регенерации оксидного уранового топлива реакторов ВВЭР по той же технологии ПУРЕКС.

Вследствие высокой активности эти отходы являются источником экологической угрозы для биосферы. В долгосрочном плане их радиоактивность будет преимущественно определяться малыми актинидами и продуктами их распада, из-за чего ВАО остаются опасными в течение многих сотен тысяч лет. С точки зрения экологической безопасности и эффективности наиболее реальной стратегией изоляции ВАО от биосферы является их отверждение и размещение в хранилище на глубине нескольких сотен метров [1–7]. В качестве матрицы ВАО в Российской Федерации преимущественно используются стекла алюмофосфатного состава [1, 2, 6–11], за рубежом – боросиликатные стеклокомпозиции [1, 6, 12–19].

Преимущества B–Si стекол над Na–Al–P матрицами заключаются в возможности включения большего количества отходов, лучшей термической и коррозионной устойчивости. Поэтому со временем предполагается осуществить переход от алюмофосфатных стекол к боросиликатным стекломатрицам ВАО [11, 20]. Достоинства Na–Al–P композиций заключаются в простоте технологии одностадийного остеклования и лучшей растворимости в стекле проблемных компонентов: оксидов Al, Mo и Cr, сульфатной серы. Последние три элемента при остекловании формируют так называемую «желтую фазу» молибдатов и хроматов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов [19], хорошо растворимых в водных средах.

Расплав стекла с компонентами ВАО разливается в стальные контейнеры, которые после выдержки и остывания будут окончательно размещены в подземных выработках. Со временем (через сотни–тысячи лет) хранилище ВАО заполнят подземные воды [1, 2, 20, 21], которые вступят в контакт с остеклованными ВАО после разгерметизации контейнеров.

Основной механизм распространения радиоактивного загрязнения из хранилища ВАО в биосферу – это транспорт радионуклидов подземными водами. Долговечность контейнеров из углеродистой стали не превышает 1000 лет, после чего подземные воды начнут взаимодействовать с отверженными ВАО. Поэтому чем более устойчива матрица к выщелачиванию, тем меньшее количество радионуклидов поступит в подземные воды и может быть вынесено в биосферу.

В ВАО происходят интенсивные процессы радиоактивного распада, которые продолжаются и после захоронения. Выделяющаяся тепловая энергия приведет к повышению температуры остеклованных отходов и среды ближней зоны хранилища. По имеющимся оценкам [22, 23], температура в хранилище Юкка-Маунтин, США (ОЯТ и остеклованные ВАО) может достигать 250°C. Моделирование тепловых режимов в хранилище показало, что в течение 200 лет после захоронения температура на поверхности контейнеров с остеклованными ВАО может превышать 100°C [21–24]. Наиболее интенсивный разогрев происходит в течение первых сотен лет и связан с процессами  $\beta$ - и  $\gamma$ -распада. Повышенная температура способствует кристаллизации стекломатрицы, а также интенсифицирует ее взаимодействие с подземными водами в случае нарушения целостности контейнеров. Воздействие  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -радиации на B–Si стекла хорошо изучено разными способами [6, 18, 22, 23, 25–32], в отношении Al–P матриц имеются лишь единичные исследования [8, 33, 34]. В настоящей работе анализируется влияние гамма-облучения на устойчивость алюмофосфатных стекол в воде. Вначале опишем процессы радиоактивного распада в остеклованных отходах для оценки их роли в изменении матриц.

**Радиоактивный распад в остеклованных отходах.** Основные источники радиации в ВАО и содержащих их матрицах – процессы  $\beta$ -распада продуктов деления и  $\alpha$ -распад трансурановых актинидов, которые также сопровождаются  $\gamma$ -излучением [18, 22, 23]. Гораздо меньший вклад в радиационные нагрузки вносят процессы спонтанного деления актинидов и альфа-нейтронные реакции. Явления  $\alpha$ -распада в ВАО обусловлены в основном малыми актинидами (Nr, Am, Cm). В результате образуются две заряженные частицы:  $\alpha$ -частица (ион  $\text{He}^{2+}$ ) с энергией порядка 4–6 МэВ и тяжелое

**Таблица 1.** Типы самооблучения боросиликатной стекломатрицы отходов [13, 18]

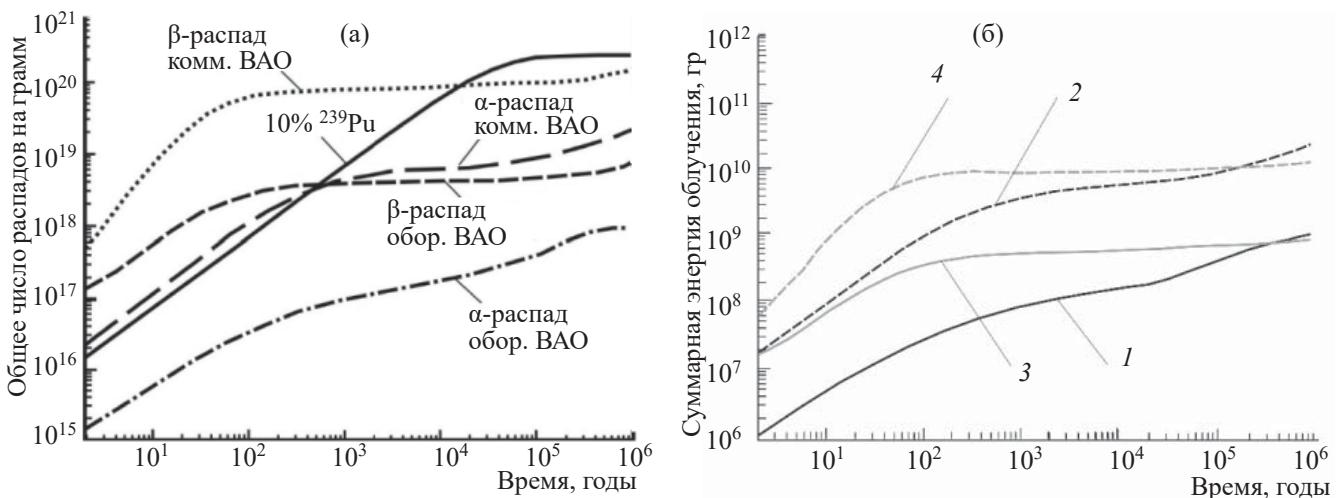
Источник излучения	Размер дефектов в стекле	Доза облучения, Гр		Число смещений атомов за одно событие распада
		за $10^4$ лет	за $10^6$ лет	
$\alpha$ -Распад:				
– $\alpha$ -частица	~20 мкм	$3 \times 10^9$	$10^{10}$	130 – 200
– ядро отдачи	~30 нм	$\sim 6 \times 10^7$	$\sim 3 \times 10^9$	120 – 2000
$\beta$ -Распад	~1 мм	$\sim 3 \times 10^9$	$\sim 4 \times 10^9$	0.1–1
$\gamma$ -Распад	~2 см	$\sim 2 \times 10^9$	$\sim 2 \times 10^9$	$\ll 1$
Реакция ( $n, \alpha$ )	~1 м	$\sim 2 \times 10^2$	$\sim 3 \times 10^3$	110–200
Спонтанное деление ядер	~10 мкм	$10^3$ – $10^{4*}$	Нет данных	$2.5 \times 10^4$ – $5 \times 10^5$

\* За первые 100 лет.

ядро отдачи – ядро материнского радионуклида, потерявшего  $\alpha$ -частицу и получившего вследствие закона сохранения импульса энергию порядка 0.1 МэВ. Помимо этого,  $\alpha$ -распад сопровождается  $\gamma$ -излучением. Столкновение  $\alpha$ -частиц и ядер отдачи с атомами структурных элементов стекла ведет к смещениям последних из исходного положения и, вследствие этого, к изменению строения каркаса матрицы. Хотя  $\alpha$ -частица получает гораздо большую энергию, чем ядро отдачи (табл. 1), количество смещений, порожденных последними, существенно выше, чем при столкновении  $\alpha$ -частицы с элементами каркаса стекла. Со временем  $\alpha$ -частицы превращаются в атомы гелия с появлением пузырьков газовой фазы. Повышение содержания гелия и частичные нарушения структуры приведут к изменению плотности стекла и его устойчивости в воде.

Процесс  $\beta$ -распада происходит в основном в осколочных радионуклидах (продуктах деления), таких как  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . Его воздействие связано со столкновениями  $\beta$ -частиц с элементами матрицы и разрывом связей между ними. Из-за распада продуктов деления (трансмутации) вместо Cs и Sr образуются стабильные изотопы Ba и Zr, причем радиус у  $\text{Ba}^{2+}$  на 20% меньше, чем у  $\text{Cs}^+$ , а у  $\text{Zr}^{4+}$  – на 29% меньше, чем у  $\text{Sr}^{2+}$ . Оба эти фактора могут оказать влияние на свойства стекол. Характеристики источников радиации в остеклованных ВАО даны в табл. 1, накопление дозы их самооблучения в высокоактивных отходах оборонного (военного) и гражданского (коммерческого) происхождения со временем показано на рис. 1.

Различие радиационных характеристик оборонных и гражданских отходов (рис. 1) объясняется тем, что в первом случае глубина выгорания ОЯТ в



**Рис. 1.** (а) дозы облучения остеклованных ВАО разного происхождения; (б) общая поглощенная доза для отходов оборонной промышленности (1 –  $\alpha$ -излучение, 3 –  $\beta$ -излучение) и коммерческих (гражданских) ВАО от переработки ОЯТ АЭС (2 –  $\alpha$ -излучение, 4 –  $\beta$ -излучение), по данным работ [22, 23].

**Таблица 2.** Состав ОЯТ (г/т) реакторов ВВЭР разного выгорания [35]

Элемент	Выгорание, ГВт·сут/(т U)					
	0.5	4	20	33	40	60
Актины, всего	999500	995600	979600	964800	959100	936000
U (все изотопы)	999100	992500	974500	955000	947000	926000
<sup>237</sup> Np	~0.5	22	135	450	650	890
Pu (все изотопы)	400	2600	4990	9100	9975	12990
Am (все изотопы)	—	—	130	325	475	765
Продукты деления	500	4160	20500	35000	42000	64000
в том числе: Zr	75	515	2550	3580	5250	6280
Mo	60	400	2050	3350	4250	5050
Tc	16	110	510	815	1000	1405
Ru	36	200	1200	2165	2800	4155
Σ РЗЭ	~220	1425	7155	11200	14895	23150

десятки раз меньше, чем у коммерческих (гражданских) ОЯТ атомных станций. Это связано с более коротким временем его нахождения в реакторе во избежание наработки четных изотопов плутония. В результате оборонные и гражданские ОЯТ различаются по содержанию продуктов деления и актинидов (табл. 2), а также по радиационным характеристикам, которые наследуются в составе ВАО.

Реакции  $\alpha$ - и  $\beta$ -распада радионуклидов сопровождаются интенсивным  $\gamma$ -излучением. Помимо этого,  $\gamma$ -излучение является также результатом электронных столкновений при малых энергиях торможения. Доза  $\gamma$ -излучения, которую стекломатрица накопит за 10 тыс. лет, составит  $2 \times 10^9$  Гр. Подобно  $\beta$ -облучению,  $\gamma$ -облучение ведет к разрыву связи между атомами структурного каркаса стекла, росту неупорядоченности и генерации свободного кислорода. Появление кислородных пузырей отмечено при интенсивности  $\gamma$ -облучения в  $2.5 \times 10^4$  Гр/ч и суммарной дозе  $10^7$  Гр [22]. Однако в статье [26] появление кислородных пузырей не отмечалось и при более высоких суммарных дозах  $\gamma$ -облучения. Это различие объяснялось [22] тем, что в работе [26] использовали слишком высокую интенсивность облучения, т.е. условия опыта не соответствовали исследуемому процессу. Как и при  $\beta$ -облучении, катионы переменной валентности подавляют генерацию дефектов и снижают эффект  $\gamma$ -облучения на матрицу.

Еще одно важное последствие радиации, способное повлиять на долговременную безопасность хранилища ВАО, – это радиолиз подземных вод с изменением pH и Eh и усиление их агрессивности

по отношению к металлической упаковке отходов и самой матрице [36, 37].

Во всех тестах со стеклами не было выявлено сколько-нибудь заметных структурных разрушений под действием  $\gamma$ -излучения. Изменения плотности стекла составляли не более 0.5%. Однако эти результаты были получены при исследовании боросиликатных стекол при низких дозах, до  $10^7$  Гр [22, 38]. Они нуждаются в дополнении применительно к более высоким дозам  $\gamma$ -облучения и по отношению к алюмофосфатным стеклам. Повышенные температуры и воздействие излучения могут повлиять на свойства матрицы ВАО и снизить ее устойчивость в подземных водах. Это приведет к росту поступления радионуклидов из хранилища ВАО в окружающую среду и в итоге уменьшению уровня его безопасности. Данная работа посвящена анализу влияния гамма-облучения и температуры на устойчивость Na-Al-(Fe)-P-стекол в воде.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы стекла двух составов. Первый состав (GS) включает только компоненты матрицы: оксиды натрия, алюминия, железа и фосфора. Выбор такого состава обусловлен имеющимися данными об улучшении термической и гидролитической устойчивости алюмофосфатной стеклокомпозиции при частичной замене Al на Fe [39]. В стекло второго состава (GM) введены добавки, имитирующие ВАО, его состав близок к используемому на ПО «Маяк» [8]. Стекла готовили в электропечи

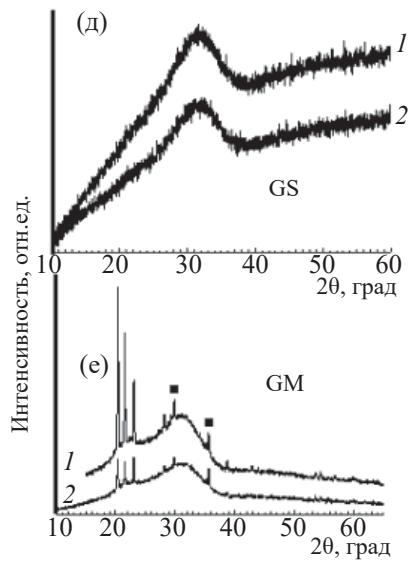


**Рис. 2.** Фотографии (а–г, деления на линейке – в см) необлученных (а, в) и облученных (б, г) образцов GS (а, б) и GM (в, г) и их рентгенограммы (д, е) до (1) и после (2) облучения. Широкий пик («горб») в области углов  $2\theta$  от  $25^\circ$  до  $35^\circ$  отвечает стеклу. Квадратами (е) показаны рефлексы фазы  $\text{RuO}_2$ , остальные пики – отражения  $\text{AlPO}_4$ .

нагревом исходной шихты со скоростью  $10\text{--}30^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $1100^\circ\text{C}$ , при этой температуре их выдерживали 2 ч для гомогенизации расплава, затем расплав закаливали в стекло.

Стекла в течение 9 месяцев подвергали  $\gamma$ -облучению на установке ФГУП «Радон» с источником  $^{60}\text{Co}$  типа ГИК-7-2 (число источников 24, общая активность 12300 Ки, или  $455.1 \times 10^{12}$  Бк), мощность экспозиционной дозы в центре камеры  $(0.8\text{--}1.0) \times 10^6$  Р/ч. Накопленная доза составила  $62 \times 10^6$  Гр, что хотя на треть ниже рекомендованной величины  $10^8$  Гр [8, 40], но выше, чем в других работах по гамма-облучению стекломатриц [22, 36]. Для исследования получены несколько кусочков образцов неправильной формы массой от 1 до 4 г (рис. 2, а–г). При изучении стекол обоих составов методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК спектроскопии и в сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионным спектрометром (СЭМ/ЭДС) различий в их строении до и после облучения не выявлено [33]. Так, на рентгенограмме образца GS как до, так и после облучения фиксируется только широкий пик, отвечающий стеклу (рис. 2, д). По данным РФА (рис. 2, е), в образце GM до и после облучения кроме стекла еще имеются фазы ортофосфата алюминия ( $\text{AlPO}_4$ ) и диоксида рутения ( $\text{RuO}_2$ ).

Это согласуется с утверждением [22] об отсутствии заметного влияния радиации на строение бо-



росиликатных стекол. Их кристаллизация возможна лишь из-за быстрого выделения энергии, запасенной стекломатрицей при облучении, и ее разогрева выше температуры размягчения стекла. Величина запасенной энергии оценивается в 90–130 Дж/г [22] при температуре размягчения от  $400\text{--}450^\circ\text{C}$  у Al-P стекол до  $550\text{--}600^\circ\text{C}$  у B-Si стекломатриц [6, 8, 9, 41].

Устойчивость облученных и необлученных стекол GS и GM определялась по их выщелачиванию в воде. Из-за ограниченного количества материала использовали следующую процедуру экспериментов. После дробления образца с помощью сит отбирали фракцию порошка с размером зерен от 0.07 до 0.16 мм. Поверхность, вычисленная из размера и плотности частиц, равна  $200 \text{ cm}^2/\text{г}$ , отношение объема раствора и площади поверхности равно 3 см. Выщелачивание проводили по ГОСТ 52126-2003 в бидистиллированной воде в автоклавах с тефлоновыми вставками при  $25$  и  $90^\circ\text{C}$  с заменой раствора на 1-е, 3-и, 10-е, 14-е, 21-е и 28-е сутки. Содержания элементов в растворах после опытов определяли методами индуктивно-связанной плазменной и атомно-эмиссионной масс-спектрометрии на приборах iCAP 6500 Duo и X Series2 Thermo Scientific. Пределы обнаружения составляют, мг/кг: 0.05 (Ru, U), 0.02 (P), 0.01 (Na, Ca, Al, Fe) и 0.001 (Mn, Ni, Cr, La), точность определения равна 5–10 отн%.

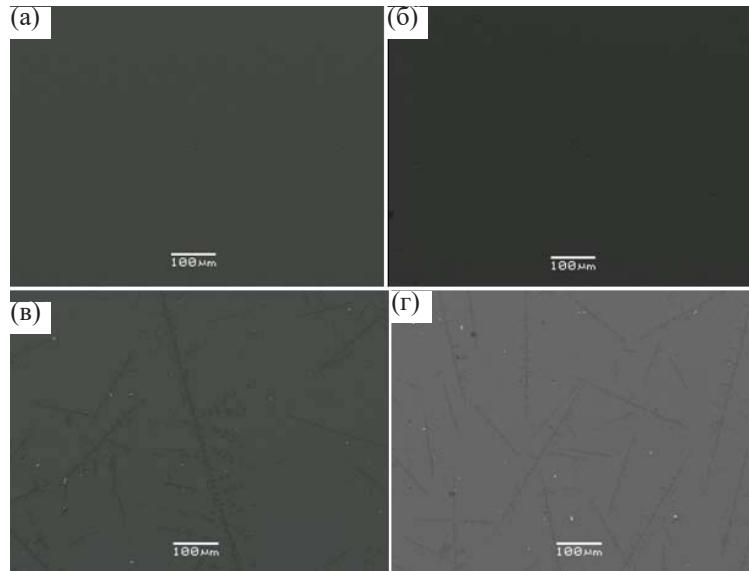


Рис. 3. СЭМ изображения образцов GS (а, б) и GM (г, д: серое – стекло; темные зерна – AlPO<sub>4</sub>; мелкие светлые частицы – диоксид рутения) до (а, в) и после облучения (г, д).

По этим данным рассчитывали значения скоростей выщелачивания элементов: дифференциальной  $R_n^i$  – за конкретный промежуток времени и интегральной  $V_k^i$  – суммарно за весь период от начала эксперимента, по следующим общеизвестным формулам:

$$R_n^i = \frac{m_n^i}{M_{0,n}^i S \Delta t_n}, \quad (1)$$

где  $m_n^i$  – масса элемента, выщелоченная за  $n$ -й интервал времени, г;  $M_{0,n}^i$  – массовая концентрация элемента в образце в начале  $n$ -го периода г/г;  $S$  – площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>;  $\Delta t_n$  – длительность  $n$ -го периода выщелачивания между сменами раствора, сут;

$$V_k^i = \frac{m_k^i}{M_0^i S t_k}, \quad (2)$$

где  $m_k^i$  – масса элемента, выщелоченная за  $k$ -й интервал времени, г;  $m_0^i$  – массовая концентрация элемента в исходном образце, г/г;  $S$  – площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>;  $t_k$  – длительность  $k$ -го периода выщелачивания от начала выщелачивания, сут.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА и СЭМ/ЭДС анализа, образец GS состоит только из стекла. Составы фаз приведены в табл. 3, содержание рутения в стекле ниже предела обнаружения. В образце GM кроме стек-

ла имеется до 10 об% фаз ортофосфата алюминия (главная фаза) и диоксида рутения (рис. 3, 4). Первая образует сростки кристаллов, иногда более 300 мкм длиной, вторая – отдельные частицы микронного размера и их агрегаты. Появление фазы RuO<sub>2</sub> обусловлено крайне низкой растворимостью рутения в Na-Al-P расплавах, составляющей тысячные доли мас% [8]. На RuO<sub>2</sub> приходится порядка 99 отн% всего рутения, имеющегося в образце.

Значения дифференциальной и интегральной скоростей выщелачивания до и после облучения

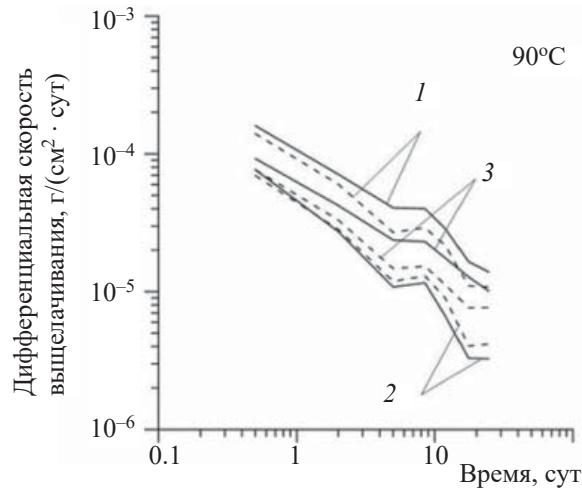
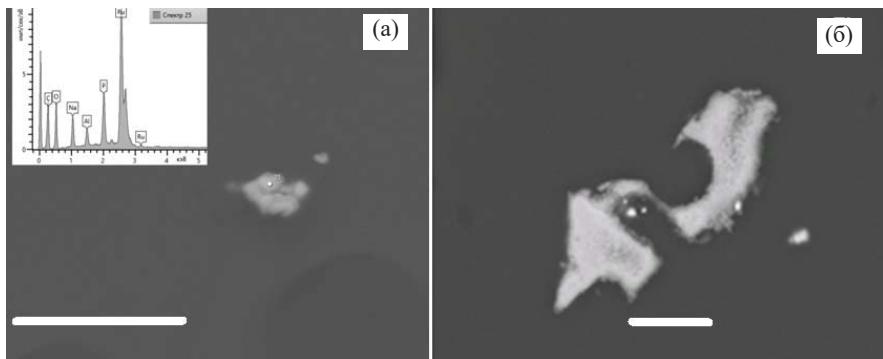


Рис. 5. Изменение со временем дифференциальной скорости выщелачивания элементов из стекла GS (1 – Na, 2 – Al, 3 – P) при 90°C: сплошная линия – исходное стекло, пунктир – после облучения.



**Рис. 4.** СЭМ снимки частиц RuO<sub>2</sub> (а, б) и их энергодисперсионный спектр (на врезке). Появление в спектре ряда элементов (Na, Al, P) связано с захватом стекла, С – из-за напыления графитом. Размер метки 10 мкм.

стекол показаны на рис. 5, 6 и сведены в табл. 4–6. Из этих данных следует, что 1) со временем дифференциальная скорость выщелачивания элементов из стекол снижается; 2) с ростом температуры скорость выщелачивания главных элементов матрицы (Na, Al, Fe, P) и имитаторов радионуклидов повышается в 3–30 раз; 3) после облучения скорость выщелачивания элементов из стекол уменьшается на

5–60 отн%. Исключение – Al, Fe, Ca, Cr, Ni и La при 90°C, чьи интегральные скорости выщелачивания несколько возрастают (рис. 7; табл. 5, 6).

В целом значения  $R_n^i$  убывают со временем, что согласуется с диффузионными моделями продвижения фронта выщелачивания [42]. На 21-е и 28-е сутки намечается выпложивание кривых, что объясняется формированием измененного поверхност-

**Таблица 3.** Составы фаз образцов, данные СЭМ/ЭДС (крyst. – AlPO<sub>4</sub>)<sup>a</sup>

Код образца		Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	NiO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	UO <sub>2</sub>
GS	стекло	22.4	9.3	15.6	51.8	–	–	–	–	–	–
GM	стекло	26.2	15.6	1.3	53.4	0.9	0.4	0.3	0.3	0.3	1.4
	крyst.	0.3	41.4	0.2	58.2	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.

<sup>a</sup> Прочерк – компонент не вводили, <п.о. – ниже предела обнаружения. В составе образца GS выявлены также 0.5 мас% K<sub>2</sub>O и 0.4 мас% SiO<sub>2</sub> (примесные элементы), а в образце GM (валовой состав) имеется 0.5 мас% RuO<sub>2</sub>.

**Таблица 4.** Дифференциальные скорости выщелачивания (г/см<sup>2</sup>·сут) из стекла GS при 90°C<sup>a</sup>

Сутки	Na	Al	Fe	P
1	$2.41 \times 10^{-4}/1.60 \times 10^{-4}$	$1.52 \times 10^{-4}/7.67 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^{-6}/1.34 \times 10^{-5}$	$1.61 \times 10^{-4}/9.24 \times 10^{-5}$
3	$1.71 \times 10^{-4}/7.10 \times 10^{-5}$	$6.85 \times 10^{-5}/2.73 \times 10^{-5}$	$1.87 \times 10^{-7}/2.47 \times 10^{-6}$	$1.02 \times 10^{-4}/4.22 \times 10^{-5}$
7	$8.03 \times 10^{-5}/4.06 \times 10^{-5}$	$1.76 \times 10^{-5}/1.08 \times 10^{-5}$	$7.96 \times 10^{-8}/7.20 \times 10^{-7}$	$4.69 \times 10^{-5}/2.37 \times 10^{-5}$
10	$9.96 \times 10^{-5}/4.01 \times 10^{-5}$	$1.91 \times 10^{-5}/1.16 \times 10^{-5}$	$1.47 \times 10^{-7}/9.32 \times 10^{-7}$	$5.79 \times 10^{-5}/2.31 \times 10^{-5}$
14	$6.32 \times 10^{-5}/2.85 \times 10^{-5}$	$9.48 \times 10^{-6}/6.60 \times 10^{-6}$	$2.70 \times 10^{-7}/3.93 \times 10^{-7}$	$3.64 \times 10^{-5}/1.75 \times 10^{-5}$
21	$3.18 \times 10^{-5}/1.65 \times 10^{-5}$	$3.68 \times 10^{-6}/3.29 \times 10^{-6}$	$4.87 \times 10^{-8}/2.92 \times 10^{-7}$	$2.47 \times 10^{-5}/1.28 \times 10^{-5}$
28	$2.90 \times 10^{-5}/1.39 \times 10^{-5}$	$3.45 \times 10^{-6}/3.26 \times 10^{-6}$	н. о./ $5.50 \times 10^{-7}$	$2.36 \times 10^{-5}/1.01 \times 10^{-5}$

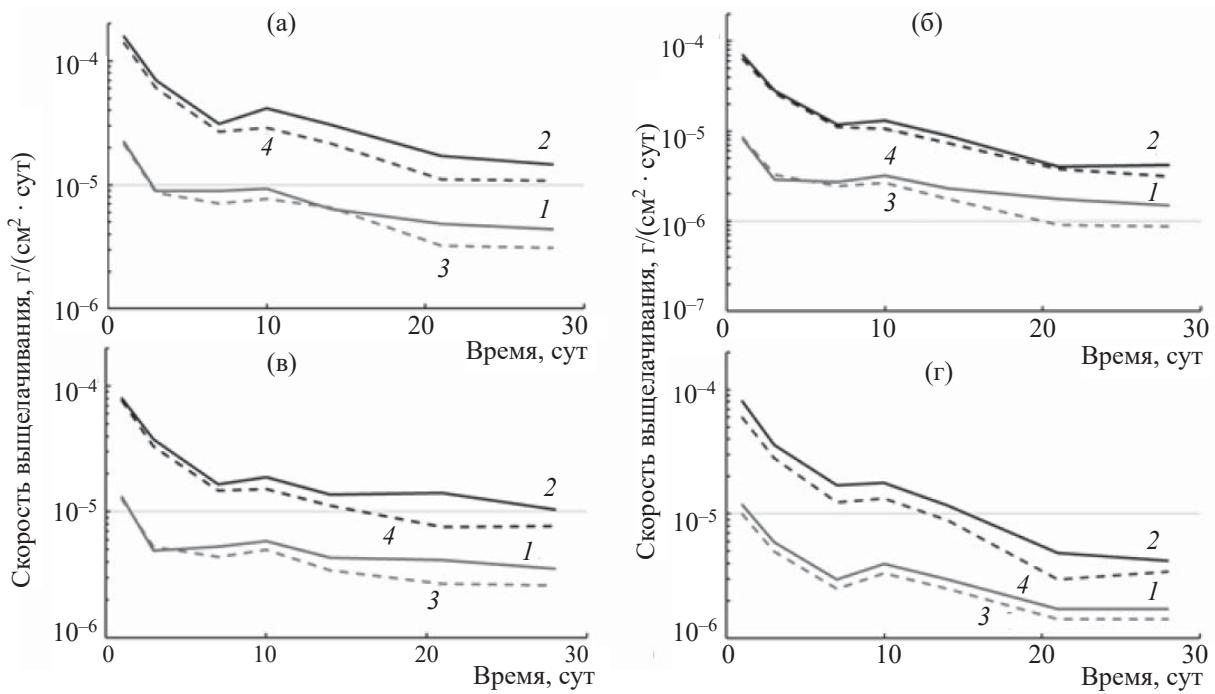
<sup>a</sup> В числителе – до облучения стекла, в знаменателе – после облучения; н. о. – не обнаружен; то же в табл. 5.

**Таблица 5.** Интегральные скорости выщелачивания (г/см<sup>2</sup>·сут) из стекла GS при 90°C

Сутки	Na	Al	Fe	P
1	$2.41 \times 10^{-4}/1.60 \times 10^{-4}$	$1.52 \times 10^{-4}/7.67 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^{-6}/1.34 \times 10^{-5}$	$1.61 \times 10^{-4}/9.24 \times 10^{-5}$
3	$1.94 \times 10^{-4}/1.01 \times 10^{-4}$	$9.64 \times 10^{-5}/4.37 \times 10^{-5}$	$7.09 \times 10^{-7}/6.12 \times 10^{-6}$	$1.22 \times 10^{-4}/5.89 \times 10^{-5}$
7	$1.29 \times 10^{-4}/6.63 \times 10^{-5}$	$5.14 \times 10^{-5}/2.49 \times 10^{-5}$	$3.49 \times 10^{-7}/3.03 \times 10^{-6}$	$7.91 \times 10^{-5}/3.88 \times 10^{-5}$
10	$1.20 \times 10^{-4}/5.84 \times 10^{-5}$	$4.17 \times 10^{-5}/2.09 \times 10^{-5}$	$2.89 \times 10^{-7}/2.40 \times 10^{-6}$	$7.28 \times 10^{-5}/3.41 \times 10^{-5}$
14	$1.04 \times 10^{-4}/4.99 \times 10^{-5}$	$3.25 \times 10^{-5}/1.68 \times 10^{-5}$	$2.83 \times 10^{-7}/1.83 \times 10^{-6}$	$6.24 \times 10^{-5}/2.93 \times 10^{-5}$
21	$7.99 \times 10^{-5}/3.88 \times 10^{-5}$	$2.29 \times 10^{-5}/1.23 \times 10^{-5}$	$2.05 \times 10^{-7}/1.32 \times 10^{-6}$	$4.98 \times 10^{-5}/2.38 \times 10^{-5}$
28	$6.72 \times 10^{-5}/3.25 \times 10^{-5}$	$1.80 \times 10^{-5}/1.01 \times 10^{-5}$	н. о./ $1.13 \times 10^{-6}$	$4.32 \times 10^{-5}/2.04 \times 10^{-5}$

Таблица 6. Интегральные скорости выплавливания элементов ( $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ ) из образца GM в воде при 25 и 90°C до и после облучения

Условия	$t, \text{сут}$	Na	Al	Fe	P	Ca	Cr	Mn	Ni	La	U
25°C, до облучения	1	$2.23 \times 10^{-5}$	$8.16 \times 10^{-6}$	$7.37 \times 10^{-6}$	$1.31 \times 10^{-5}$	$9.72 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-6}$	$7.86 \times 10^{-6}$	$7.03 \times 10^{-6}$	$6.25 \times 10^{-6}$	$1.19 \times 10^{-5}$
	3	$1.34 \times 10^{-5}$	$4.64 \times 10^{-6}$	$3.96 \times 10^{-6}$	$7.67 \times 10^{-6}$	$5.09 \times 10^{-5}$	$7.58 \times 10^{-7}$	$4.82 \times 10^{-6}$	$4.21 \times 10^{-6}$	$2.40 \times 10^{-6}$	$7.94 \times 10^{-6}$
	7	$1.08 \times 10^{-5}$	$3.56 \times 10^{-6}$	$2.93 \times 10^{-6}$	$6.30 \times 10^{-6}$	$2.83 \times 10^{-5}$	$4.87 \times 10^{-7}$	$4.90 \times 10^{-6}$	$4.40 \times 10^{-6}$	$1.17 \times 10^{-6}$	$5.10 \times 10^{-6}$
	10	$1.04 \times 10^{-5}$	$3.46 \times 10^{-6}$	$2.86 \times 10^{-6}$	$6.16 \times 10^{-6}$	$2.67 \times 10^{-5}$	$4.55 \times 10^{-7}$	$6.34 \times 10^{-6}$	$5.20 \times 10^{-6}$	$1.48 \times 10^{-6}$	$4.76 \times 10^{-6}$
	14	$9.24 \times 10^{-6}$	$3.13 \times 10^{-6}$	$2.56 \times 10^{-6}$	$5.63 \times 10^{-6}$	$2.75 \times 10^{-5}$	$4.06 \times 10^{-7}$	$6.14 \times 10^{-6}$	$4.91 \times 10^{-6}$	$1.41 \times 10^{-6}$	$4.25 \times 10^{-6}$
	21	$7.78 \times 10^{-6}$	$2.67 \times 10^{-6}$	$2.08 \times 10^{-6}$	$5.13 \times 10^{-6}$	$1.85 \times 10^{-5}$	$3.25 \times 10^{-7}$	$5.84 \times 10^{-6}$	$4.50 \times 10^{-6}$	$9.84 \times 10^{-7}$	$3.40 \times 10^{-6}$
	28	$6.93 \times 10^{-6}$	$2.38 \times 10^{-6}$	$1.80 \times 10^{-6}$	$4.73 \times 10^{-6}$	$1.40 \times 10^{-5}$	$2.84 \times 10^{-7}$	$5.77 \times 10^{-6}$	$4.24 \times 10^{-6}$	$7.73 \times 10^{-7}$	$2.98 \times 10^{-6}$
	7	$9.57 \times 10^{-6}$	$3.55 \times 10^{-6}$	$3.13 \times 10^{-6}$	$5.83 \times 10^{-6}$	$2.38 \times 10^{-5}$	$4.66 \times 10^{-7}$	$2.73 \times 10^{-6}$	$4.60 \times 10^{-6}$	$5.43 \times 10^{-7}$	$4.25 \times 10^{-6}$
	10	$9.02 \times 10^{-6}$	$3.29 \times 10^{-6}$	$2.82 \times 10^{-6}$	$5.57 \times 10^{-6}$	$1.71 \times 10^{-5}$	$4.35 \times 10^{-7}$	$2.85 \times 10^{-6}$	$5.08 \times 10^{-6}$	$4.32 \times 10^{-7}$	$3.97 \times 10^{-6}$
25°C, после облучения	14	$8.32 \times 10^{-6}$	$2.86 \times 10^{-6}$	$2.38 \times 10^{-6}$	$4.95 \times 10^{-6}$	$1.73 \times 10^{-5}$	$3.88 \times 10^{-7}$	$3.03 \times 10^{-6}$	$5.13 \times 10^{-6}$	$3.46 \times 10^{-7}$	$3.54 \times 10^{-6}$
	21	$6.62 \times 10^{-6}$	$2.21 \times 10^{-6}$	$1.79 \times 10^{-6}$	$4.19 \times 10^{-6}$	$1.17 \times 10^{-5}$	$3.11 \times 10^{-7}$	$2.55 \times 10^{-6}$	$4.12 \times 10^{-6}$	$2.55 \times 10^{-7}$	$2.83 \times 10^{-6}$
	1	$1.57 \times 10^{-4}$	$6.28 \times 10^{-5}$	$4.53 \times 10^{-5}$	$7.98 \times 10^{-5}$	$5.90 \times 10^{-5}$	$6.30 \times 10^{-5}$	$6.98 \times 10^{-5}$	$5.40 \times 10^{-5}$	$2.50 \times 10^{-5}$	$8.07 \times 10^{-5}$
	3	$9.93 \times 10^{-5}$	$3.86 \times 10^{-5}$	$2.43 \times 10^{-5}$	$5.17 \times 10^{-5}$	$2.31 \times 10^{-5}$	$3.83 \times 10^{-5}$	$3.13 \times 10^{-5}$	$3.37 \times 10^{-5}$	$1.42 \times 10^{-5}$	$5.11 \times 10^{-5}$
	7	$6.04 \times 10^{-5}$	$2.29 \times 10^{-5}$	$1.36 \times 10^{-5}$	$3.16 \times 10^{-5}$	$2.88 \times 10^{-5}$	$2.25 \times 10^{-5}$	$1.50 \times 10^{-5}$	$1.99 \times 10^{-5}$	$7.57 \times 10^{-6}$	$3.15 \times 10^{-5}$
	10	$5.47 \times 10^{-5}$	$1.93 \times 10^{-5}$	$1.02 \times 10^{-5}$	$2.78 \times 10^{-5}$	$6.81 \times 10^{-5}$	$1.74 \times 10^{-5}$	$1.24 \times 10^{-5}$	$1.84 \times 10^{-5}$	$6.10 \times 10^{-6}$	$2.74 \times 10^{-5}$
	14	$3.94 \times 10^{-5}$	$1.39 \times 10^{-5}$	$7.44 \times 10^{-6}$	$2.01 \times 10^{-5}$	$6.42 \times 10^{-5}$	$1.25 \times 10^{-5}$	$9.02 \times 10^{-6}$	$1.32 \times 10^{-5}$	$4.42 \times 10^{-6}$	$2.04 \times 10^{-5}$
90°C, до облучения	21	$3.20 \times 10^{-5}$	$1.05 \times 10^{-5}$	$5.23 \times 10^{-6}$	$1.81 \times 10^{-5}$	$4.28 \times 10^{-5}$	$8.40 \times 10^{-6}$	$6.10 \times 10^{-6}$	$9.43 \times 10^{-6}$	$2.99 \times 10^{-6}$	$1.52 \times 10^{-5}$
	28	$2.76 \times 10^{-5}$	$8.67 \times 10^{-6}$	$4.21 \times 10^{-6}$	$1.62 \times 10^{-5}$	$3.21 \times 10^{-5}$	$6.34 \times 10^{-6}$	$4.64 \times 10^{-6}$	$7.51 \times 10^{-6}$	$2.41 \times 10^{-6}$	$1.25 \times 10^{-5}$
	1	$1.40 \times 10^{-4}$	$6.96 \times 10^{-5}$	$3.85 \times 10^{-5}$	$7.67 \times 10^{-5}$	$4.31 \times 10^{-6}$	$6.26 \times 10^{-5}$	$3.40 \times 10^{-5}$	$8.89 \times 10^{-5}$	$2.89 \times 10^{-5}$	$6.01 \times 10^{-5}$
	3	$8.68 \times 10^{-5}$	$4.21 \times 10^{-5}$	$2.05 \times 10^{-5}$	$4.76 \times 10^{-5}$	$3.36 \times 10^{-4}$	$3.79 \times 10^{-5}$	$1.67 \times 10^{-5}$	$5.49 \times 10^{-5}$	$1.49 \times 10^{-5}$	$3.89 \times 10^{-5}$
	7	$5.26 \times 10^{-5}$	$2.48 \times 10^{-5}$	$1.10 \times 10^{-5}$	$2.88 \times 10^{-5}$	$1.48 \times 10^{-4}$	$2.16 \times 10^{-5}$	$8.14 \times 10^{-6}$	$3.20 \times 10^{-5}$	$8.14 \times 10^{-6}$	$2.38 \times 10^{-5}$
	10	$4.55 \times 10^{-5}$	$2.13 \times 10^{-5}$	$8.70 \times 10^{-6}$	$2.48 \times 10^{-5}$	$1.04 \times 10^{-4}$	$1.83 \times 10^{-5}$	$6.17 \times 10^{-6}$	$2.74 \times 10^{-5}$	$6.61 \times 10^{-6}$	$2.06 \times 10^{-5}$
	14	$3.87 \times 10^{-5}$	$1.77 \times 10^{-5}$	$6.78 \times 10^{-6}$	$2.09 \times 10^{-5}$	$1.01 \times 10^{-4}$	$1.51 \times 10^{-5}$	$4.40 \times 10^{-6}$	$2.26 \times 10^{-5}$	$5.13 \times 10^{-6}$	$1.73 \times 10^{-5}$
90°C, после облучения	21	$2.95 \times 10^{-5}$	$1.32 \times 10^{-5}$	$4.73 \times 10^{-6}$	$1.65 \times 10^{-5}$	$6.73 \times 10^{-5}$	$1.09 \times 10^{-5}$	$3.04 \times 10^{-6}$	$1.63 \times 10^{-5}$	$3.48 \times 10^{-6}$	$1.25 \times 10^{-5}$
	28	$2.48 \times 10^{-5}$	$1.09 \times 10^{-5}$	$3.82 \times 10^{-6}$	$1.43 \times 10^{-5}$	$5.06 \times 10^{-5}$	$8.96 \times 10^{-6}$	$2.31 \times 10^{-6}$	$1.34 \times 10^{-5}$	$3.03 \times 10^{-6}$	$1.02 \times 10^{-5}$



**Рис. 6.** Изменение со временем дифференциальной скорости выщелачивания Na (а), Al (б), P (в) и U (г) из стекла GM в воде до (1, 2) и после (3, 4) облучения при 25 (1, 3) или 90°C (2, 4).

ного слоя, защищающего стекло от выщелачивания. Эта область получила название гелевый слой [1, 18, 28], она характеризуется низким содержанием щелочных и щелочноземельных элементов, повышенным содержанием алюминия и воды. Скорости выщелачивания основных элементов каркаса матрицы после облучения (пунктирные линии на рис. 5, 6) близки или ниже данных у исходного стекла. При  $\tau_i = 8.5$  сут наблюдается локальный максимум. Одно из объяснений – ошибка в определении содержаний элементов в 10-суточном опыте. Похожее отмечалось и при изучении боросиликатных стекол [18, 43], вероятной причиной считается осаждение вторичных фаз, что меняет состав поверхностного слоя стекла [28, 44]. В результате концентрации компонентов в этом слое снижаются, а интенсивность растворения матрицы будет снова возрастать.

Для оценки влияния температуры на скорость растворения стекла используют формулу Аррениуса [6, 28, 45] вида:

$$R_n^i(T) = R_n^\infty \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $R_n^\infty$  – нормированная дифференциальная скорость выщелачивания элемента из стекла при  $T \rightarrow \infty$ ,  $E_a$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(кг·моль)). Из значений  $R_n^i$  для двух температур  $T_1$  и  $T_2$  можно вычислить энергию активации  $E_a$ :

$$E_a = -\frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln\left[\frac{R_n^i(T_1)}{R_n^i(T_2)}\right]. \quad (4)$$

Формула (3) получена с помощью аппарата статистической физики для кинетических констант химических реакций. Она справедлива в случае, когда изменяется только температура протекания реакции, а остальные условия остаются неизменными. При ее использовании применительно к растворению стекла необходимо учитывать, что при разных температурах в течение опыта меняется площадь поверхности реакции и толщина поверхностного (гелевого) слоя за фронтом выщелачивания [49]. Если принимать величину  $E_a$  как константу аппроксимации, то естественно ожидать, что  $E_a$  способна меняться со временем, как отмечено в работе [45].

Величина  $E_a$  пропорциональна  $\partial \ln (R_n^i) / \partial T$ , чем она больше, тем сильнее  $R_n^i$  возрастает с темпера-

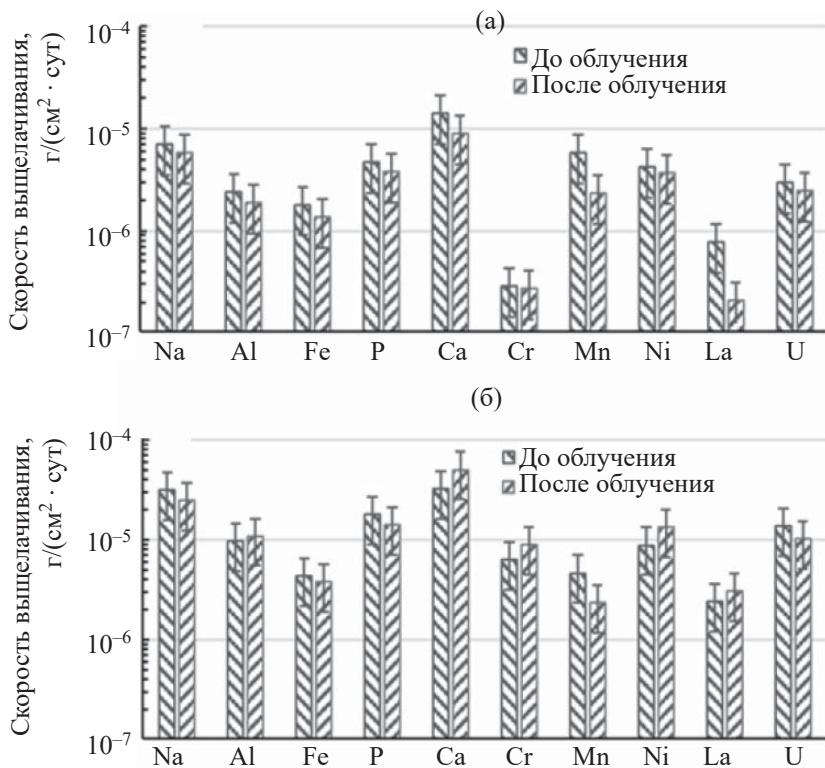


Рис. 7. Интегральные скорости выщелачивания элементов из стекла GM в воде при 25 (а) или 90°C (б) до и после облучения.

турой. По формуле (2) из данных по выщелачиванию при 25 и 90°C образцов стекла GM вычислены значения  $E_a$  (рис. 8). В начале опытов ( $t < 5$  сут) зависимости  $E_a(t)$  для Na, Al и P близки как для облученных, так и необлученных образцов, но затем они расходятся и при  $t > 5$  сут – весьма значительно. Это позволяет предположить, что процесс выщелачивания определяется двумя разными механизмами, в начальный период преобладает один из них, а в последующем – другой. На начальном интервале температура одинаково действует на выщелачивание всех трех элементов каркаса матрицы. Поверхностная часть каркаса разрушается, водная фаза не достигает насыщения ни по одному из элементов, сплошной гелевый слой из продуктов выщелачивания стекла еще не сформировался. Первым состоянием насыщения раствора достигается по алюминию и начинает формироваться гелевый слой, обогащенный алюминием по сравнению с неизмененным стеклом [45, 50]. Изменение формы кривых  $E_a(t)$  при  $t \approx 5$  сут (рис. 8) позволяет предположить, что процесс формирования сплошного гелевого слоя протекает сравнительно быстро. Кривые 1 (Na) и 3 (P) для необлученных и облучен-

ных стекол на всем временном интервале опытов проходят в относительной близости.

Начальный период соответствует формированию непрерывного гелевого слоя, затем процесс растворения определяет диффузия молекул воды из раствора через гелевый слой, а продуктов растворения в противоположном направлении – от границы стекла и гелевого слоя в раствор [51]. Значения  $E_a$ , определенные по Na и P, за исключением короткого начального периода, меняются от 15 до 21 кДж/моль. Они согласуются с величиной  $E_a = 17$  кДж/моль в статье [52], но отличаются от значений в 43–83 кДж/моль, полученных в работе [45] для 25 и 90°C. Возможно, это связано с тем, что в экспериментах работы [45] в качестве жидкой фазы использовали не дистиллированную воду, а водный раствор в равновесии с бентонитом.

При  $t > 5$  сут кривые 2 (Al), построенные по данным выщелачивания облученных и необлученных образцов, отклоняются от кривых 1 (Na) и 3 (P) и расходятся (рис. 8). Однако характер зависимости  $E_a(t)$ , полученной при выщелачивании алюминия из облученного образца (пунктирная кривая 2 на рис. 8), сохраняет тот же вид, что и зависимости

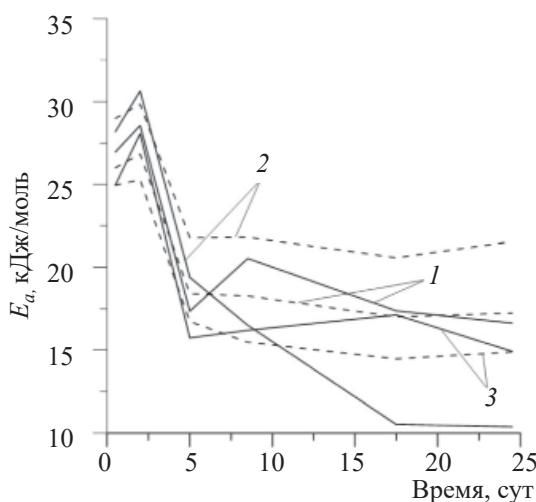


Рис. 8. Значения  $E_a$ , вычисленные из данных по выщелачиванию исходного (сплошная линия) и облученного (пунктирная линия) образца GM при 25 и 90°C (1 – Na, 2 – Al, 3 – P).

$E_a(t)$ , построенные по данным выщелачивания натрия и фосфора (кривые 1 и 3). Это позволяет предположить, что выщелачивание Al из облученного образца определяет диффузионный перенос ионов Al через гелевый слой, а отличие пунктирной кривой 2 от кривых 1 и 3 обусловлено меньшей подвижностью ионов Al в гелевом слое по сравнению с ионами Na и P. Расхождение кривых 2 при  $t > 5$  сут можно объяснить разными формами Al в растворе (ионной или колloidной) при выщелачивании облученного и необлученного стекла, что требует дополнительной проверки.

Как уже говорилось ранее, открытую площадь поверхности твердой фазы, контактирующей с раствором, рассчитывали исходя из размера и плотности частиц стекла в предположении их сферической формы. Сравнение вычисленной площади поверхности твердой фазы и ее измеренных значений путем адсорбции газа (метод Брунауэра–Эмметта–Теллера) показало, что реальная площадь в 2–2.5 раза больше расчетной [53, 54]. Соответственно, реальные скорости выщелачивания элементов из изученных стекломатриц будут меньше на ту же величину.

В одном из немногих исследований влияния радиации на свойства алюмофосфатных стекол их облучали до 100 млн Гр и  $2 \times 10^{18}$   $\alpha$ -расп/см<sup>3</sup> [8]. Эти значения близки к дозе облучения, которую реальные остеклованные ВАО получат за 10 000 лет. Изучение образцов методами рентгеноструктурного

анализа, ЯМР и ЭПР не выявило изменений структуры стекла после облучения. После облучения до 100 млн Гр скорость выщелачивания натрия при комнатной температуре в суточном эксперименте растет, а после 30 дней взаимодействия ее значение остается постоянным или незначительно уменьшается, составляя  $4 \times 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Этот результат согласуется с данными [55] о весьма слабом влиянии  $\gamma$ -облучения дозой до 200 МГр на скорость выщелачивания элементов из боросиликатных стекломатриц в дистиллированной воде при 90°C.

В настоящей работе установлено, что  $\gamma$ -облучение дозой 62 МГр привело к весьма незначительному изменению скоростей выщелачивания, нормализованных по Na и P, для стекол простого (GS) и модифицированного (GM) состава в воде. После облучения стекла простого состава скорость выщелачивания, нормализованная по Al, в течение первых суток энергии активации несколько меньше (не более, чем на 10%), а затем примерно на ту же величину выше, чем у необлученного стекла. Облучение стекла GM привело к снижению скоростей выщелачивания, нормализованных по Na, P и U. После облучения величина скорости выщелачивания стекла GM, нормализованная по Al, в опыте, проведенном при 25°C, в течение первых 5 сут была незначительно (до 10%) выше, а затем – ниже, чем у необлученного стекла, а при 90°C – в течение всего опыта ниже, чем у необлученного стекла.

Скорость выщелачивания зависит от содержания в воде компонентов матрицы. Так, наличие кремнезема в растворе снижает скорость растворения боросиликатного стекла более чем на два порядка [53]. Добавка в бентонитовый буфер крошки неактивного B-Si стекла существенно снизила скорость разрушения и выщелачивание актинидов (Np, Pu, Am) из облученных остеклованных ВАО в натуральных экспериментах [56]. Сходного влияния можно ожидать и при взаимодействии Al-P стекломатрицы отходов с водным раствором, содержащим Al и (или) P.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние  $\gamma$ -облучения дозой 62 млн Гр и повышенных температур (90°C) на гидролитическую устойчивость Na-Al-(Fe)-P стекломатриц

ВАО. Исследованы образцы простого состава (содержат только элементы каркаса матрицы: Na, Al, Fe, P, O и стекла с добавлением имитаторов ВАО (Cr, Mn, Ni, Ru, La, U). Установлено, что  $\gamma$ -облучение не меняет характера зависимости интенсивности выщелачивания стекол в воде, значения которой увеличиваются с ростом температуры и снижаются со временем. После первых 5 сут энергия активации выщелачивания облученных и необлученных стекол обоих составов, определенная по Na и P, составляет 15–21 кДж/моль.

Интегральная скорость растворения стекол, нормированная по элементам матрицы (Na, Al, Fe, P), после облучения остается неизменной или слабо снижается. Скорость выщелачивания имитаторов элементов отходов в подавляющем большинстве случаев снижается, но для Cr, Ni и La в опытах при 90°C она несколько возрастает. Причины этого нам непонятны. Но поскольку различия в скорости выщелачивания до и после выщелачивания в целом несущественны, то это не принципиально. Зависимость интенсивности выщелачивания стекол от температуры описывается формулой Аррениуса. Увеличение температуры с 25 до 90°C ведет к увеличению скорости выщелачивания всех элементов из стекломатрицы на 0.5–1.5 порядка величины. В обоих случаях происходит уменьшение скорости выщелачивания элементов со временем, что объясняется формированием защитного слоя на поверхности образцов стекла.

В работе не анализировалось косвенное воздействие радиации на устойчивость стекломатрицы вследствие изменения свойств подземных вод из-за облучения. Радиолиз приведет к появлению свободных радикалов, повышению их кислотности и, тем самым, агрессивности по отношению к отверженным ВАО. Интенсивный радиолиз может иметь место лишь в течение первых сотен лет, когда контейнер сохраняет целостность. Вследствие этого можно ожидать, что радиолиз непосредственного влияния на процесс выщелачивания матрицы не окажет. И даже после разгерметизации упаковки с отходами на более ранней стадии он будет быстро подавляться за счет взаимодействия подземных вод с другими инженерными барьерами.

На поведение стекломатрицы повлияет ее кристаллизация со временем в связи с разогревом при распаде короткоживущих радионуклидов. В результате скорость выщелачивания Cs и U из матрицы может вырасти в сотни раз [8, 57, 58]. На выщелачивание Sr и актинидов (Am, Cm) этот процесс не окажет заметного влияния в силу их преимущественного входления в фосфат РЗЭ со структурой монацита с очень низкой растворимостью в подземных водах.

Полученные результаты и сделанные на их основе выводы относятся к общему содержанию элементов в растворе, без разделения на растворенную и коллоидную форму. Существенная часть выщелоченных из матрицы элементов, включая имитаторы радионуклидов, может находиться в составе частиц размером несколько микрон и менее [57, 59]. Анализ роли коллоидной формы элементов в выщелатах облученных стекол требует дальнейших исследований.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят О.И. Стефановскую за синтез образцов стекол, Б.С. Никонова и М.С. Никольского – за помощь при изучении СЭМ/ЭДС методом, А.А. Ширяева за их исследование методами РФА и ИК спектроскопии.

Авторы признательны двум рецензентам за замечания, позволившие улучшить статью.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа проведена в соответствии с соглашением между ФГУП «Радон» и ГК «Росатом» и по теме НИР государственного задания ИГЕМ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омельяненко Б.И., Юдинцев С.В., Петров В.А., Бычков А.В. Изоляция

- отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы. М.: ИГЕМ РАН, 2008. 280 с.
2. 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.
  3. Dorogov V.I., Ponizov A.V., Khaperskaya A.V. // Rad. Waste. 2017. N 1. P. 66.
  4. Kryukov O.V., Khaperkaya A.V., Dorofeev A.N., Ferapontov A.V., Kudryavtsev E.G., Linge I.I., Utkin S.S., Dorogov V.I., Sharafutdinov R.B., Ponizov A.V., Vasilishin A.L. // Rad. Waste. 2019. N 1. P. 25.
  5. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства ядерного топлива и его радиохимическая переработка. М.: Атомэнергоиздат, 2006. 576 с.
  6. Vernaz E., Gin S., Veyer C. Waste Glass // Comprehensive Nuclear Materials/Eds R. Konings, T. Allen, R. Stoller, S. Yamanaka. Elsevier, 2012. Vol. 5, Ch. 5.18. P. 451.
  7. Laverov N.P., Yudintsev S.V., Kochkin B.T., Malkovsky V.I. // Elements. 2016. Vol. 12. P. 253.
  8. Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В., Кушников В.В., Матюнин Ю.И., Полуэктов П.П., Поляков А.С., Темерин Э.Г. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами/Под ред. А.А. Вашмана и А.С. Полякова. М.: ЦНИИатоминформ, 1997. 172 с.
  9. Sengupta P. // J. Hazard. Mater. 2012. Vol. 235–236. P. 17.
  10. Ремизов М.Б., Козлов П.В., Логунов М.В., Колтышев В.К., Корченкин К.К. // Вопр. радиац. безопасности. 2014. № 3. С.17.
  11. Баторшин Г.Ш., Ремизов М.Б., Козлов П.В., Логунов М.В., С.В. Кустов // Вопр. радиац. безопасности. 2015. № 1. С. 3.
  12. Hench L.L., Clark D.E., Harker A.B. // J. Mater. Sci. 1986. Vol. 21, N 5. P. 1457.
  13. Lutze W. // Radioactive Waste Forms for the Future/Eds. W. Lutze, R.C. Ewing. Amsterdam: Elsevier, 1988. P. 1.
  14. Nuclear Waste Conditioning. A Nuclear Energy Division Monograph/Ed. J.-F. Parisot. Gif-sur-Yvette: CEA, 2009. 151 p.
  15. Donald I.W. Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts: Radioactive, Toxic, and Hazardous Wastes. Chichester: Wiley, 2010. 507 p.
  16. Jantzen C.M. // Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies/Ed. M.I. Ojovan. Cambridge, UK: Woodhead, 2011. P. 230.
  17. Carter J.T., Luptak A.J., Gastelum J., Stockman Ch., Miller A. Fuel Cycle Potential Waste Inventory for Disposition. US Department of Energy, 2012. 328 p.
  18. Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peuget S., Schuller S. // Radiochim. Acta. 2017. Vol. 105. P. 927.
  19. Short R. // Procedia Mater. Sci. 2014. Vol. 7. P. 93.
  20. Алої А.С., Трофименко А.В., Кольцова Т.И., Никандрова М.В. // Радиоакт. отходы. 2018. № 4 (5). С. 67.
  21. Diomidis N., Johnson L.H. // J. Miner. Met. Mater. Soc. 2014. Vol. 66, N 3. P. 461.
  22. Weber W.J., Ewing R.C., Angell C.A., Arnold G.W., Cormack A.N., Delaye J.M., Griscom D.L., Hobbs L.W., Navrotsky A., Price D.L., Stoneham A.M., Weinberg M.C. // J. Mater. Res. 1997. Vol. 12. P. 1946.
  23. Weber W.J. // Procedia Mater. Sci. 2014. Vol. 7. P. 237.
  24. Дробышевский Н.И., Мусеенко Е.В., Бутов Р.А., Токарев Ю.Н. // Радиоакт. отходы. 2017. № 1. С. 65.
  25. Bibler N.E. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1981. Vol. 6. P. 681.
  26. Howitt D.G., Chan H.W., DeNatale J.F., Heuer J.P. // J. Am. Cer. Soc. 1991. Vol. 74. P. 1145.
  27. Abdelouas A., Ferrand K., Grambow B., Mennecart T., Fattahi M., Blondiaux G., Houee-Levin G. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2004. Vol. 807. P. 175.
  28. Gin S., Ribet I., Peuget S., Delaye J.-M. // Nuclear Waste Conditioning/Ed. J.-F. Parisot. CEA, 2009. P. 51. Gif-sur-Yvette.
  29. Peuget S., Cachia J.-N., Jegou C., Deschanels X., Roudil D., Broudic V., Delaye J.M., Bart J.-M. // J. Nucl. Mater. 2006. Vol. 354. P. 1.
  30. Peuget S., Mendoza C., Maugeri E.A., Delaye J.M., Caraballo R., Charpentier T., Tribet M., Bouty O., Jegou C. // Procedia Mater. Sci. 2014. Vol. 7. P. 252.
  31. Peuget S., Tribet M., Mougnaud S., Miro S., Jegou C. // NPJ Mater. Degrad. 2018. Vol. 2. P. 23. <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0044-3>.
  32. Mir A.H., Peuget S. // J. Nucl. Mater. 2020. Vol. 539. ID 152246.
  33. Luzhetsky A.V., Petrov V.A., Yudintsev S.V., Malkovsky V.I., Ojovan M.I., Nikolsky M.S., Shiryaev A.A., Danilov S.S., Ostashkina E.E. // Sustainability. 2020. Vol. 12. ID 4137.
  34. Zubekhina B.Y., Burakov B.E., Ojovan M.I. // Challenges. 2020. Vol. 11. N 14.
  35. Зильберман Б.Я. // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 1. С. 3.
  36. Burns W., Marsh W., Walters W. // Radiat. Phys. Chem. 1983. Vol. 21. P. 259.

37. *Guo X., Gin S., Lei P., Yao T., Liu H., Schreiber D.K., Ngo D., Viswanathan G., Li T., Kim S.H., Vienna J.D., Ryan J.V., Du J., Lian J., Frankel G.S.* // *Nature Mater.* 2020.  
<https://doi.org/10.1038/s41563-020-0742-4>.
38. *McGann O.J., Bingham P.A., Hand R.J., Gandy A.S., Kavcic M., Zitnik M., Bucar K., Edge R., Hyatt N.C.* // *J. Nucl. Mater.* 2012. Vol. 429. P. 353.
39. *Stefanovskii S.V., Stefanovskaya O.I., Semenova D.V., Kadyko M.I., Danilov S.S.* // *Glass Ceram.* 2018. Vol. 75, N 3–4. P. 89.
40. ГОСТ Р 50926-96: Отходы высокоактивные отверженные. Общие технические требования. М.: Изд-во стандартов, 1996. 5 с.
41. *Chouard N., Caurant D., Majerus O., Guezi-Hasni N., Dussossoy J.-L., Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.-P.* // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 671. P. 84.
42. *Карслой Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 487 с.
43. *Frugier P., Chave T., Gin S., Lartigue J.-E.* // *J. Nucl. Mater.* 2009. Vol. 392. P. 552.
44. *Fournier M., Gin S., Frugier P.* // *J. Nucl. Mater.* 2014. Vol. 448. P. 348.
45. *Мартынов К.В., Захарова Е.В.* // Вопр. радиац. безопасности. 2019. № 3. С.23.
46. *Xing Shi-Ben, Muller I.S., Pegg I.L.* // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1994. Vol. 333. P. 549.
47. *Ojovan M.I., Pankov A., Lee W.E.* // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 358. P. 57.
48. *Jollivet P., Angeli F., Cailleteau C., Devreux F., Frugier P., Gin S.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2008. Vol. 354. P. 4952.
49. *Zhang H., Corkhill C.L., Heath P.G., Hand R.J., Stennett M.C., Hyatt N.C.* // *J. Nucl. Mater.* 2015. Vol. 462. P. 321.
50. *Krylova N.V., Salamatina R.N., Shavruk V.V., Yuzvikova M.A.* // *At. Energy.* 1990. Vol. 69, N 5. P. 946.
51. *Ferrand K., Abdelouas A., Grambow B.* // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 355. P. 54.
52. *Болдырев К.А., Мартынов К.В., Крючков Д.В., Захарова Е.В., Ермолаев В.М.* // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 5. С. 427.
53. *Icenhower J.P., Steefel C.I.* // *J. Nucl. Mater.* 2013. Vol. 439. P. 137.
54. *Fournier M., Ull A., Nicoleau E., Inagaki Y., Odorico M., Frugier P., Gin S.* // *J. Nucl. Mater.* 2016. Vol. 476. P. 140.
55. *Rolland S., Tribet M., Jollivet P., Jégou C., Broudic V., Marques C., Ooms H., Toulhoat P.* // *J. Nucl. Mater.* 2013. Vol. 433. P. 382.
56. *Valcke E., Lemmens K., Van Iseghem P., Godon N., Jollivet P., Jockwer N., Wieczorek K., Pozo C.* // Proc. REPOSafe 2007 (Int. Conf. "Radioactive Waste Disposal in Geological Formations". Braunschweig, Germany, May 11, 2007). 2008. Vol. 1. P. 187.
57. *Malkovsky V.I., Yudintsev S.V., Aleksandrova E.V.* // *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 508. P. 212.
58. *Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Danilov S.S., Kadyko M.I.* // *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 9331.
59. *Yudintsev S.V., Mal'kovskii V.I., Aleksandrova E. V.* // *Radiochemistry.* 2020. Vol. 62. P. 411.