DOI: 10.25283/2587-9707-2023-2-63-81 УДК 621.039.73

# ФАКТОРЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ФОСФАТНОЙ МАТРИЦЫ РАО В УСЛОВИЯХ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ

**К. В. Мартынов, Е. В. Захарова**

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

Статья поступила в редакцию 28 декабря 2022 г.

*В статье приведены результаты экспериментов по взаимодействию модельных фосфатных матричных материалов различного фазового состава, содержащих элементы-имитаторы радиоактивных отходов (РАО), с выщелачивающими растворами, имитирующими подземную воду и изменения ее состава, связанные с влиянием бентонитового барьерного материала, радиолиза и щелочного шлейфа от портландцементного бетона при температурах 25, 90 и 120 °С в статическом водном режиме, характерном для объектов глубинного захоронения РАО. Представлены численные данные по равновесным концентрациям насыщения выщелачивающих растворов барьерными и матричными компонентами, элементами-имитаторами РАО при выщелачивании фосфатных матриц. Обсуждается степень влияния основных факторов выщелачивания (фазового состава матрицы, повышенной температуры, последствий радиолиза и взаимодействия подземной воды с барьерными и конструкционными материалами) на концентрации элементов в выщелатах фосфатной матрицы РАО в условиях захоронения.*

**Ключевые слова:** *захоронение радиоактивных отходов, фосфатная матрица РАО, тепловыделение, вмещающие породы, подземная вода, радиолиз, конструкционные материалы, инженерные барьеры безопасности, глинистый материал, бентонит, портландцемент, физико-химическое взаимодействие, щелочной шлейф, выщелачивание матрицы РАО, концентрация насыщения, радиоактивные отходы.*

Стратегия создания пункта глубинного захоронения РАО (ПГЗРО) [1] предусматривает строительство в Красноярском крае на Енисейском участке Нижнеканского массива (НКМ) подземного объекта для бессрочного размещения кондиционированных отходов 1-го и 2-го классов [2]. В настоящее время единственной промышленной кондиционной матрицей РАО 1-го класса, удовлетворяющей критериям приемлемости для захоронения [3], является фосфатная стеклоподобная матрица, производимая и накапливаемая во временном хранилище на ФГУП «ПО «Маяк» [4].

Основные показатели ее качества регламентированы и предполагают отсутствие выделения дисперсных кристаллических фаз и допустимые скорости выщелачивания отдельных радионуклидов [5]. Исходя из технологии производства [4] и свойств стеклообразующей системы [6], можно ожидать, что остеклованные РАО 1-го класса представляют собой гетерофазный стеклокристаллический агрегат [7], а скорости его выщелачивания по регламентным радионуклидам могут быть выше из-за изменения состава стекла в результате образования кристаллических фаз при охлаждении

стеклообразующего фосфатного расплава [8]. Однако фактором, определяющим миграцию радионуклидов, является не столько скорость выщелачивания (мобилизации) стекломатрицы, сколько концентрация (удельная активность) в выщелате [9].

К числу регламентированных показателей качества фосфатной матрицы относится радиационное тепловыделение, ограниченное величиной 5 кВт/м$^3$ [5]. Температура, которая будет устанавливаться в самой матрице и в барьерных материалах, окружающих упаковку с РАО, зависит от теплоотвода через них и вмещающие горные породы. По имеющимся оценкам [10], температура упаковки с РАО в ПГЗРО НКМ может достигать максимума (примерно 105 °С) через 55 лет после закрытия хранилища, затем в течение 3 500 лет она будет понижаться до температуры вмещающего массива (около 10 °С). Такие значения гораздо ниже допустимой по регламенту [5] температуры разогрева фосфатной матрицы, и на ее состояние и свойства оказать существенного влияния не смогут. Однако с точки зрения выщелачивания матрицы подземными водами, которые могут преодолеть проектируемые защитные барьеры ПГЗРО и вступить в контакт с матрицей РАО за гораздо меньший, чем 3 500 лет, промежуток времени [11], повышенная температура может оказаться одним из важных факторов мобилизации и миграции радионуклидов.

Показатели качества фосфатной матрицы [5] устанавливают ее радиационную стойкость в пределах дозы $10^8$ Гр по бета- и гамма-излучению. Но если для самой матрицы радиационное воздействие в указанных пределах не критично в отношении структуры и свойств, то для подземной, поровой и конституционной воды барьерных и конструкционных материалов (глинистых материалов и портландцементных бетонов), а также для растворенных в воде неорганических соединений и присутствующих в глинах и вмещающих породах органических веществ оно в гораздо меньших дозах вызывает радиолиз [12], [13], следствием которого является изменение состава и окислительно-восстановительных условий выщелачивающей среды. При этом гамма-излучение поглощается упаковкой с РАО далеко не полностью и воздействует на барьерные материалы и поровую воду даже тогда, когда упаковка РАО еще выполняет свою защитную функцию.

Три перечисленные фактора являются следствием свойств самой матрицы РАО или ее теплового и радиационного воздействия на окружающую среду. Однако во взаимодействие с вмещающей средой вступает не только матрица РАО, но также барьерные и конструкционные материалы: глинистые и бетонные материалы, стальные упаковки РАО и элементы сооружения ПГЗРО. Все они контактируют с подземной водой, изменяя ее химический состав, кислотно-основные свойства (например, так называемый щелочной шлейф от выщелачивания подземной водой портландцементных бетонов) и окислительно-восстановительный потенциал.

Таким образом, существует по крайней мере четыре фактора, влияющих на мобилизацию радионуклидов при выщелачивании фосфатной матрицы РАО подземной водой:

- изменение ее фазового состава и структуры стекла в результате кристаллизации стеклообразующего расплава при его охлаждении;
- повышенная за счет тепловыделения РАО температура;
- трансформация состава выщелачивающего раствора и окислительно-восстановительных условий в результате радиолиза воды и органических соединений под воздействием радиоактивного облучения;
- варьирование состава и величины pH выщелачивающего раствора при взаимодействии подземной воды с барьерными и конструкционными материалами (бетон, глинистые материалы).

Экспериментальное исследование влияния этих факторов на концентрации в жидкой фазе элементов, входящих в состав материалов природно-техногенной системы (матрицы РАО, барьерных и конструкционных материалов, вмещающих горных пород), которые являются отправной точкой для экспериментов и расчетов по миграции радионуклидов в барьерах безопасности ПГЗРО и вмещающем горном массиве [14], было целью настоящей работы.

Влияние отдельных факторов в различных условиях водообмена (динамических — тестовых и статических — в условиях ПГЗРО) изучались ранее: температуры — в работе [15], состава бентонита — в работе [16], фазового состава фосфатной матрицы — в работе [17]. Первая попытка сравнить влияние некоторых факторов (температуры и состава барьерного бентонита) в статическом режиме выщелачивания, аналогичном условиям ПГЗРО, и в динамическом тестовом режиме испытания матриц РАО [18] была сделана в работе [9], в которой был обоснован подход к изучению и описанию процессов выщелачивания матриц при взаимодействии кондиционированных твердых РАО с подземными водами в условиях захоронения. Согласно этому подходу в закрытой системе главными

характеристиками, определяющими результат процесса выщелачивания, являются концентрации (удельные активности) насыщения выщелата матричными элементами и радионуклидами. В настоящей работе влияние факторов выщелачивания рассматривается с точки зрения такого подхода.

## Материалы и методика экспериментов

Приготовленные для исследования выщелачивания модельные фосфатные матричные материалы по элементному составу были максимально приближены к остеклованным высокоактивным отходам (ВАО), производимым ФГУП «ПО «Маяк» [7]. Радионуклидную нагрузку имитировали стабильные изотопы или химические аналоги элементов РАО: Se, Sr, Cs, La, Ce, Nd, Th, U. Методика синтеза фосфатных матричных материалов была аналогична описанной ранее в работах [14] (стекольная матрица, СМ) и [16] (стеклокристаллический материал, СКМ).

Синтез матричных материалов проводился в описанной ниже последовательности. На первом этапе из сухой шихты, содержащей стеклообразующие (Na, Al, P), технологические (Si, S, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Mo) элементы и имитаторы элементов РАО (табл. 1), расплавленной в корундовых тиглях при температуре 1100—1050 °С с выдержкой в один час в муфельной печи с программируемым терморегулятором, были приготовлены стекла в виде отливок в стеклоуглеродных изложницах размером примерно 50 × (12—15) мм. Перед плавлением шихты проводилось ее обезвоживание и денитрация путем

***Таблица 1. Компонентный состав шихты для синтеза фосфатных матричных материалов с имитаторами элементов РАО и использованные химические реагенты***

| Компонент | Масс. % | Реагент | Компонент | Масс. % | Реагент |
|---|---|---|---|---|---|
| $Na_2O$ | 22,8 | $NaPO_3$ | SrO | 0,5 | $Sr(NO_3)_2$ |
| $P_2O_5$ | 52,3 | | $ZrO_2$ | 0,5 | $Zr(OH)_4$ |
| $Al_2O_3$ | 14,1 | $Al(OH)_3$ | $MoO_3$ | 0,5 | $H_2MoO_4$ |
| $SO_3$ | 0,5 | $Na_2SO_4$ | $Cs_2O$ | 0,5 | $CsNO_3$ |
| CaO | 1,0 | $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ | $La_2O_3$ | 1,0 | $La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ |
| $Cr_2O_3$ | 0,2 | $Cr(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ | $CeO_2$ | 0,5 | $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ |
| $Fe_2O_3$ | 1,5 | $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ | $Nd_2O_3$ | 1,0 | $Nd(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ |
| CoO | 0,5 | $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ | $ThO_2$ | 0,5 | $Th(NO_3)_4{\cdot}7H_2O$ |
| NiO | 1,0 | $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ | $UO_3$ | 1,0 | $UO_2(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ |
| $SeO_2$ | 0,5 | $Na_2SeO_3$ | $\Sigma M_xO_y$* | 23,4 | – |

*сумма оксидов многозарядных металлов.

ступенчатого повышения температуры до 500 °С в течение суток с периодическим перетиранием. Затем отливки были разбиты на кусочки, которые повторно расплавлялись при более низкой температуре — 1050—1000 °С, а расплавы медленно охлаждались в контролируемом режиме с переменной скоростью при ее минимальном значении 5 °С/час в интервале активной кристаллизации 600—700 °С. Выбранный режим охлаждения расплава был более медленным, чем режим охлаждения внутренней части бидонов с остеклованными ВАО после слива расплава из электропечи ЭП-500 ФГУП «ПО «Маяк» (примерно 30 ° С/час [7]), но позволил добиться его частичной кристаллизации с образованием СКМ-матрицы.

Структура, фазовый и элементный составы образцов фосфатных матриц были изучены в ИЭМ РАН (г. Черноголовка) на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega II XMU (Чехия) с детекторами вторичных и обратнорассеянных электронов для получения изображений и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCAx-sight (Великобритания) для проведения элементного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Анализ выполнялся на плоско-полированных образцах, напыленных графитом, при ускоряющем напряжении на вольфрамовом катоде 20 кВ и токе поглощенных электронов на Co 0,3 нА. Угол отбора рентгеновского излучения составлял 35 °, фокусное расстояние между образцом и детектором — 25 мм.

Элементный анализ фаз проводился по возможности методом сканирования участков разной формы и размера для минимизации искажений при определении состава, возникающих из-за термодиффузии легких элементов (натрия) из зоны возбуждения электронного пучка, особенно сильно проявляющейся для стекол. При исследовании мелких объектов следует учитывать вероятность частичного захвата соседних фаз в зону возбуждения образца электронным пучком, имеющую диаметр около 5 мкм.

Расчет результатов анализов проводился с помощью программы INCA Suite v. 4.15 из пакета программ The Microanalysis Suite Issue 18d + SP3. Содержание кислорода рассчитывалось по стехиометрии. Контроль правильности анализов производился путем сравнения со стандартными образцами. При обработке результатов использовались стандартные статистические методы.

СЭМ-изображения образцов представлены в оттенках серого с точками (участками) анализов. Усиление яркости на этих изображениях

*Таблица 2. Средние составы фаз синтезированных образцов фосфатных матриц по данным РСМА, приведенные к 100 % массы*

| Компонент | $Na_2O$ | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $P_2O_5$ | $SO_3$ | CaO | $Cr_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CoO | NiO | SrO | $MoO_3$ | $Cs_2O$ | $La_2O_3$ | $Ce_2O_3$ | $Nd_2O_3$ | $ThO_2$ | $UO_3$ | $\Sigma M_xO_y$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Стекло стекломатрицы | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Среднее | 22,15 | 14,87 | 0,30 | 51,19 | 0,69 | 0,96 | 0,18 | 1,35 | 0,58 | 1,02 | 0,98 | 1,02 | 0,48 | 1,09 | 0,56 | 0,95 | 0,59 | 1,03 | 25,21 |
| Ст. откл. | 0,48 | 0,52 | 0,13 | 0,59 | 0,33 | 0,11 | 0,12 | 0,11 | 0,15 | 0,22 | 0,17 | 0,83 | 0,14 | 0,31 | 0,27 | 0,32 | 0,22 | 0,30 | – |
| Стекло стеклокристаллической матрицы | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Среднее | 20,19 | 6,85 | 0,41 | 49,58 | 0,81 | 4,43 | 0,10 | 0,27 | 1,89 | 3,35 | 2,25 | 2,65 | 2,15 | 0,30 | 0,35 | 0,50 | 0,18 | 3,75 | 26,86 |
| Ст. откл. | 1,50 | 0,44 | 0,17 | 1,36 | 0,47 | 0,43 | 0,09 | 0,12 | 0,33 | 1,51 | 0,37 | 0,80 | 0,18 | 0,20 | 0,21 | 0,22 | 0,12 | 0,66 | – |
| Кристаллическая фаза стеклокристаллической матрицы | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Среднее | 24,94 | 19,50 | 0,29 | 50,21 | 0,23 | 0,07 | 0,30 | 2,44 | 0,12 | 0,15 | 0,48 | 0,24 | 0,15 | 0,10 | 0,13 | 0,14 | 0,31 | 0,20 | 24,18 |
| Ст. откл. | 0,52 | 0,69 | 0,12 | 0,69 | 0,14 | 0,06 | 0,10 | 0,41 | 0,08 | 0,09 | 0,11 | 0,24 | 0,16 | 0,11 | 0,07 | 0,12 | 0,18 | 0,17 | – |
| Валовый состав стеклокристаллической матрицы | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Среднее | 22,66 | 17,96 | 0,44 | 49,43 | 0,11 | 1,14 | 0,33 | 1,32 | 0,49 | 1,14 | 0,89 | 1,29 | 0,47 | 0,34 | 0,32 | 0,21 | 0,41 | 1,05 | 26,89 |
| Ст. откл. | 1,20 | 1,23 | 0,14 | 0,67 | – | 0,21 | 0,07 | 0,16 | 0,17 | 0,39 | 0,16 | 0,31 | 0,13 | 0,42 | 0,25 | 0,17 | – | 0,15 | – |

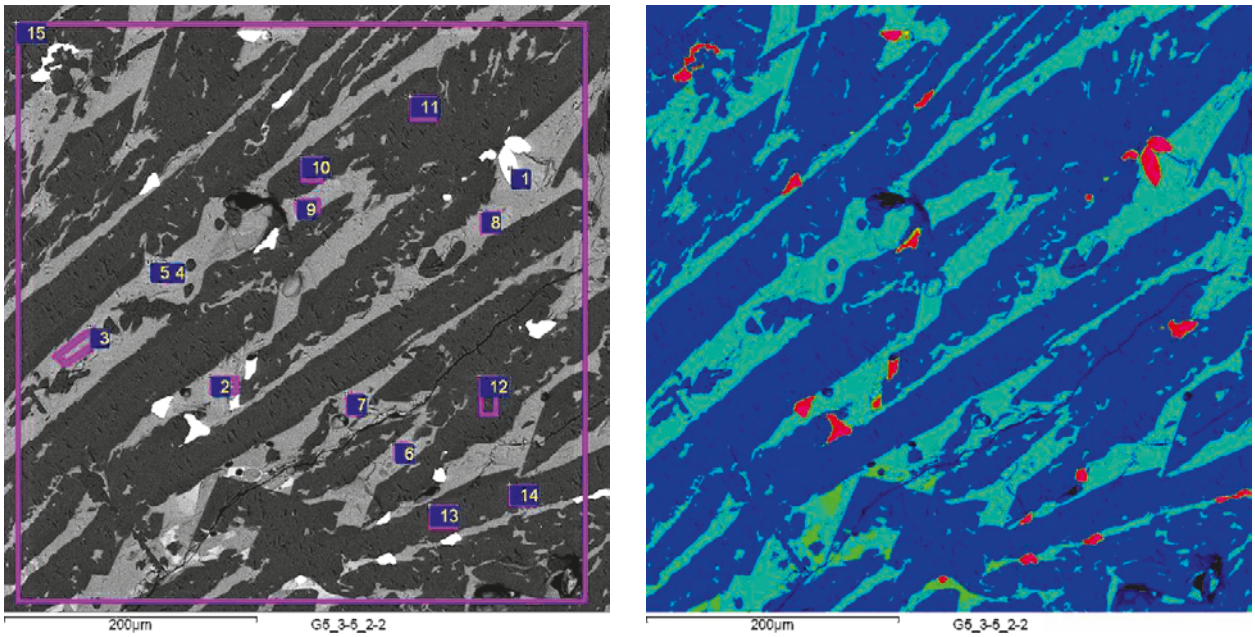


*Рис. 1. СЭМ-изображения образца СКМ-матрицы: темно-серый и синий — кристаллы Na-Al-P, светло-серый и голубой — стекло, белый и красный — монацит, черный и фиолетовый — поры*

отражает увеличение среднего атомного номера вещества соответствующего участка. Монохромные изображения преобразованы в непрерывный цветовой спектр, где красный цвет соответствует белому, фиолетовый — черному. На цветных изображениях часто лучше проявлены структура и фазовый состав образцов. СЭМ-изображения использовались также для подсчета количественных соотношений фаз.

Образцы синтезированных СМ матриц отличались высокой степенью однородности компонентного состава (табл. 2) и практически не имели пор. В некоторых стеклах было обнаружено небольшое количество микрокристаллического монацита, слишком мелкого для достоверного определения его состава методом РСМА.

СКМ-матрицы состояли по крайней мере из трех фаз: стекла, Na-Al-P кристаллов и монацита (рис. 1). Количество Na-Al-P кристаллов в образцах составляло от 75 до 70 % об. Компонентный состав сложного фосфата (табл. 2) соответствовал кристаллохимической формуле $Na_{3.43}Fe_{0.14}Al_{1.63}P_{3.02}O_{12}$. Никакие элементы-имитаторы РАО, кроме железа, Na-Al-P кристаллическая фаза не содержала. Результаты исследования монацита пересчитываются на кристаллохимическую формулу $Ca_{0.09}Sr_{0.04}La_{0.36}Ce_{0.15}Nd_{0.30}Th_{0.09}P_{0.94}O_4$. Монацит является концентратором стронция,

РЗЭ и тория, его количество в синтезированных образцах составляло менее 1 % об.

Количество стекла в образцах СКМ — от 21 до 29 % объема. Его состав сильно отличался от СМ матриц (табл. 2) из-за кристаллизации расплава при синтезе материала, вызвавшей перераспределение компонентов между фазами. В то же время валовый состав образцов СКМ почти не отличался от состава СМ матриц, что делает эти материалы подходящими для сравнительных экспериментов по выщелачиванию. В отношении образовавшейся при кристаллизации пористости СКМ-матрицу можно охарактеризовать как однородную и малопористую (0,3 % об.).

Коэффициенты распределения элементов в атомных процентах между Na-Al-P кристаллической фазой и стеклом в образцах СКМ показаны на рис. 2. Кристаллическая фаза относительно стекла обогащена алюминием, железом и хромом, в меньшей степени — натрием и торием. Фосфор между фазами распределялся поровну. Все остальные элементы: Si, S, Ca, Co, Ni, Sr, Mo, Cs, La, Ce, Nd, U при кристаллизации преимущественно оставались в расплаве и переходили в стекло. Таким образом, Na-Al-P кристаллическая фаза оказалась практически стерильной в отношении элементов-имитаторов РАО. Некоторая их часть фиксировалась в монаците, но большая — концентрировалась в стекле.

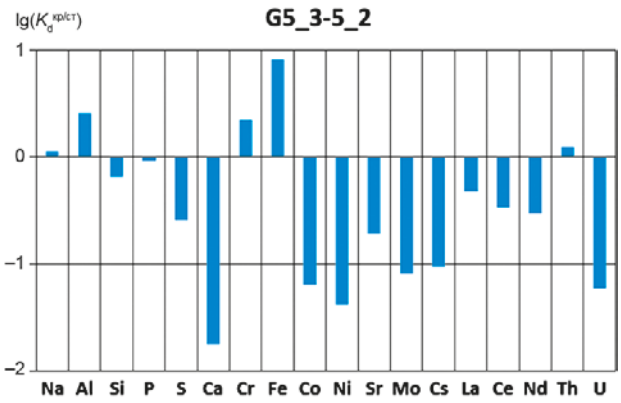


*Рис. 2. Распределение элементов между кристаллами Na-Al-P и стеклом в СКМ-матрице*

Выщелачивание модельных матриц РАО изучалось в статическом режиме, результатом которого является наибольшее насыщение выщелатов матричными компонентами и элементами РАО, то есть максимальное приближение системы к равновесному состоянию. Это достигается увеличением продолжительности экспериментов без смены раствора до тех пор, пока концентрации элементов в нем не стабилизируются. Для определения равновесных концентраций насыщения выщелачивающих растворов компонентами модельных матриц были поставлены серии экспериментов без смены раствора продолжительностью до 8, 5 и 4 месяцев при температурах 25, 90 и 120 °С соответственно.

В качестве исходных материалов использовались: модельная подземная вода или раствор пероксида водорода с аналогичной солевой нагрузкой, имитирующий влияние на систему продуктов радиолиза [19]; бентонитовая глина как постоянно присутствующая буферная фаза, в отдельной серии — портландцемент, создающий один из возможных вариантов флуктуации состава выщелачивающего раствора — так называемый щелочной шлейф, и матрица РАО в форме СМ или СКМ, содержащая элементы-имитаторы, измельченная до размера зерен менее 0,25 мм, что соответствует удельной поверхности более 200 см$^2$/г.

Состав и величина pH модельной подземной воды выбирались на основании данных о характеристиках подземных вод Енисейского участка НКМ. Согласно [20] на территории участка распространены подземные воды с минерализацией 0,15—0,54 мг/дм$^3$ и средним значением pH по полевым определениям — 8,1, по лабораторным определениям — 7,7. Основными анионными компонентами подземной воды являются гидрокарбонаты и сульфаты при незначительном содержании хлоридов, а катионы представлены в основном натрием, кальцием и магнием. На основании этих данных был выбран состав модельной подземной воды, приведенный в табл. 3.

***Таблица 3. Компонентный состав модельной подземной воды***

| Анион | Содержание, мг/л | Катион | Содержание, мг/л |
|---|---|---|---|
| $HCO_3^-$ | 197,5 | $Na^+$ | 74,5 |
| $Cl^-$ | 47,9 | $Mg^{2+}$ | 6,8 |
| $SO_4^{2-}$ | 27,3 | $Ca^{2+}$ | 26,9 |

Модельные растворы были приготовлены из реагентов $CaCl_2$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $NaHCO_3$ и дистиллированной воды. Величину pH доводили до необходимого значения добавлением 0,1 моль/л раствора HCl. Содержание химических элементов в водных растворах определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) на Perkin Elmer Elan-6100 (США) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП АЭС) на Perkin-Elmer Optima-4300 DV (США) в ИПТМ РАН (г. Черноголовка).

Для моделирования флуктуаций состава и значений pH-Eh подземной воды, вызванных радиолизом, были использованы растворы пероксида водорода с концентрациями $H_2O_2$ 50 % масс. (примерно 20 моль/л) и 5 % масс. (примерно 2 моль/л). Солевая нагрузка растворов была аналогична модельной подземной воде. Величины pH для них составляли 4,1 и 7,2 соответственно. Каких-либо отличий при выщелачивании образцов в двухмолярном растворе по сравнению с модельной подземной водой замечено не было. Далее приведены результаты выщелачивания в более концентрированном растворе $H_2O_2$.

В качестве барьерных материалов были использованы сухой дисперсный глинистый материал из бентонита месторождения «10-й Хутор» (Хакасия), полученный от ООО «Бентонит Хакасии» (Черногорск), и коммерческий образец портландцемента марки ПЦБ 2-400-ДО, изготовленный ООО «Унистром-Трейдинг» (Московская область) из природного сырья по ГОСТ 965-89.

Минеральный состав образца хакасского бентонита был определен методом количественного рентгенодифракционного фазового анализа (РКФА) с помощью рентгеновского дифрактометра X'Pert PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) в ФГБУ «ВИМС», г. Москва (% масс.): монтмориллонит — 71, каолинит — 4, кварц — 12, калиевый полевой шпат — 4, плагиоклаз — 5, иллит — 1, кальцит — 3, пирит — следы.

Все материалы загружались вместе в герметичные полипропиленовые пробирки объемом 50 см$^3$ (для температуры 25 °C) или в тефлоновые вкладыши для автоклавов вместимостью 60 см$^3$ (для температур 90 и 120 °C) в соотношении матрица : бентонит : (портландцемент) : выщелачивающий раствор = 1 г : 1 г : (1 г) : 30 см$^3$ (для 25 °C) и 2 г : 4 г : 40 см$^3$ (для 90 и 120 °C). Эксперименты при повышенных температурах проводились в сушильном шкафу с автоматическим терморегулятором при периодическом встряхивании пробирок и автоклавов. Через 1—2 месяца в каждой серии прекращали по одному опыту. После их завершения жидкая фаза отделялась фильтрованием, из нее отбирались пробы для анализа элементного состава и определения pH, которые проводились при комнатной температуре. Осадки высушивались при температуре 95 °C и использовались для подготовки СЭМ-образцов.

## Изменение элементного состава и структуры матричных материалов при выщелачивании

В результате выщелачивания синтезированных матриц в разных экспериментальных системах при всех температурах элементный состав Na-Al-P кристаллической фазы и монацита, входящих в состав СКМ-матрицы, практически не изменялся. Наибольший интерес как с точки зрения растворения (химической деградации) матриц, так и для формирования элементного состава выщелатов представляло изменение составов стеклофазы СМ и СКМ-матрицы.

В результате выщелачивания СКМ-матрицы модельной подземной водой в присутствии бентонита при температуре 25 °C визуальные изменения зерен образца даже в самых продолжительных (228 суток) опытах были ограничены небольшим сглаживанием внешних углов и усилившейся шероховатостью полированных срезов, что свидетельствует о некотором растворении как внешних, так и внутренних (поровая поверхность) частей зерен. Во время этого процесса в стекле немного уменьшилось относительное содержание S, Cr, Co, Ni, Sr, Mo, Cs, Nd, U и увеличилось — Ca, La, Ce, Th. В результате сумма оксидов многозарядных металлов немного понизилась, а содержание натрия и фосфора выросло. Однако при комнатной температуре все эти изменения были очень небольшими, и описанные тенденции проявлялись слабо.

Для СМ матрицы в тех же условиях за 224 суток экспериментов каких-либо визуальных изменений облика зерен, по сравнению с исходным образцом, не наблюдалось. То же можно сказать относительно элементного состава стекла. Только Na и S показали тенденцию к понижению содержания, все остальные элементы изменяли значения содержания неопределенно. Вероятно, это связано с тем, что внутренние части зерен стекла, в отличие от СКМ-матрицы, обладающей пористостью, не подвергались выщелачиванию, а толщина поверхностного выщелоченного слоя при комнатной температуре была очень небольшой. Он не был виден визуально и практически не определялся аналитически. Для выщелачивания при комнатной температуре при такой же продолжительности экспериментов это отмечалось нами ранее даже для динамического режима [16]. Аналогичные наблюдения справедливы для СМ матриц, которые выщелачивались в растворах пероксида водорода и в присутствии портландцемента.

Структура образцов СКМ после выщелачивания при температуре 90 °C в модельной подземной воде в присутствии бентонита (рис. 3) визуально подобна исходному материалу (рис. 1). Однако в отношении элементного состава стекла СКМ этого сказать нельзя. Если внимательно рассмотреть и сравнить изображения, то можно увидеть, что в стекольной фазе СКМ-матрицы появились более темные (или зеленые

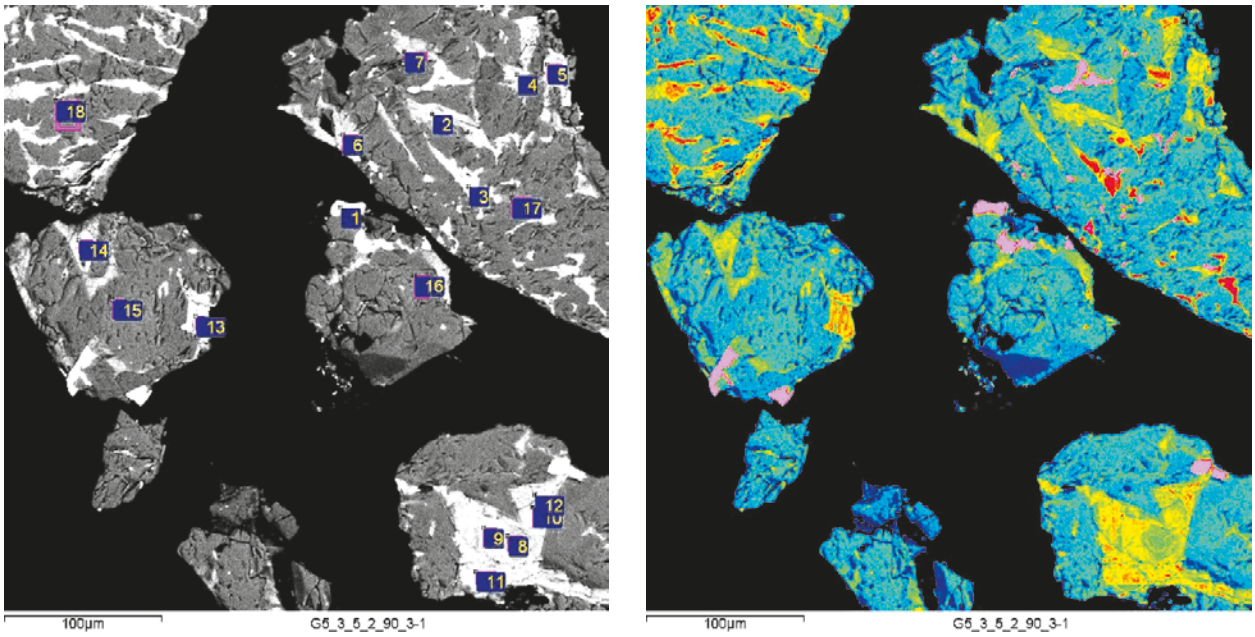


*Рис. 3. СЭМ-изображения образца СКМ-матрицы после выщелачивания в течение 144 суток при температуре 90 °С в модельной подземной воде в присутствии бентонита: серый и сине-зеленый цвета — Na-Al-P кристаллы, светло-серый и красно-желтый — стекло, белый и малиновый — монацит, черный — эпоксидная матрица СЭМ-образца*

на цветном изображении), чем неизмененное стекло, участки. Они располагаются по всей глубине зерен материала. Тенденции трансформации элементного состава стекла СКМ-матрицы хорошо проявляются на диаграммах распределения элементов между измененным и исходным стеклом (рис. 4). При выщелачивании Na, S, Cr, Mo и Cs выходили из стекла в раствор, а Mg, Al, Ca, Co, Ni, Sr, La и Th накапливались в измененном стекле. Следует подчеркнуть, что последнее замечание относится к содержаниям элементов (оксидов), приведенным к 100% суммы, в то время как абсолютные содержания большинства элементов понижаются, что отражается на увеличении пористости образца и

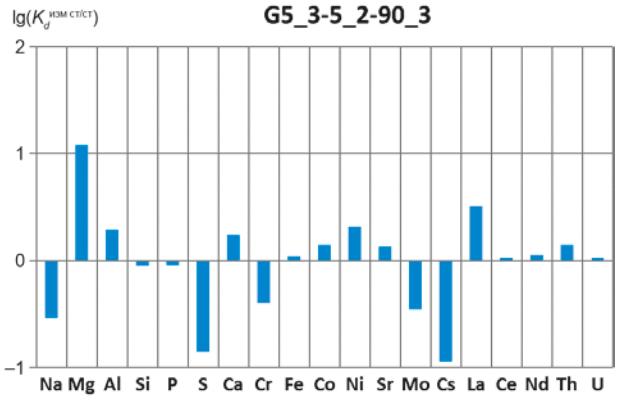


*Рис. 4. Распределение элементов между измененным и исходным стеклом в СКМ-матрице после выщелачивания при температуре 90 °С в течение 144 суток в модельной подземной воде в присутствии бентонита*

понижении суммы не приведенных к 100% содержаний элементов [16]. Только увеличение содержания магния и кальция происходило в абсолютном выражении за счет поступления их из выщелачивающего раствора.

Для остальных элементов (Si, P, Fe, Ce, Nd, U) баланс содержаний в исходном и измененном стекле СКМ-матрицы в целом сохранялся. Это, однако, не означает отсутствия частичного перехода этих элементов в жидкую фазу. Описанные процессы свидетельствуют об инконгруэнтном растворении стекла и образовании на его месте агрегата псевдокристаллических фаз, сложенных элементами как выщелачивающимися из матрицы, так и поступающими из раствора.

Внешний вид СМ матрицы, выщелачивавшейся при температуре 90 °С в модельной подземной воде в присутствии бентонита, заметно отличается от результатов низкотемпературного выщелачивания этого материала и исходного образца прежде всего наличием широких каемок измененного стекла, локализованных главным образом по периферии зерен (рис. 5). Эти каемки на СЭМ-изображении имеют более темную (или зеленую на цветном изображении) окраску. Характер изменения элементного состава стекла при выщелачивании СМ матрицы при повышенной температуре был аналогичен выщелачиванию стекла образцов СКМ в тех же условиях: из стекла в раствор выходили Na, S, Mo и Cs, а Mg, Ca и другие многозарядные металлы накапливались в измененном стекле (рис. 6). Относительное содержание фосфора при этом не изменялось.

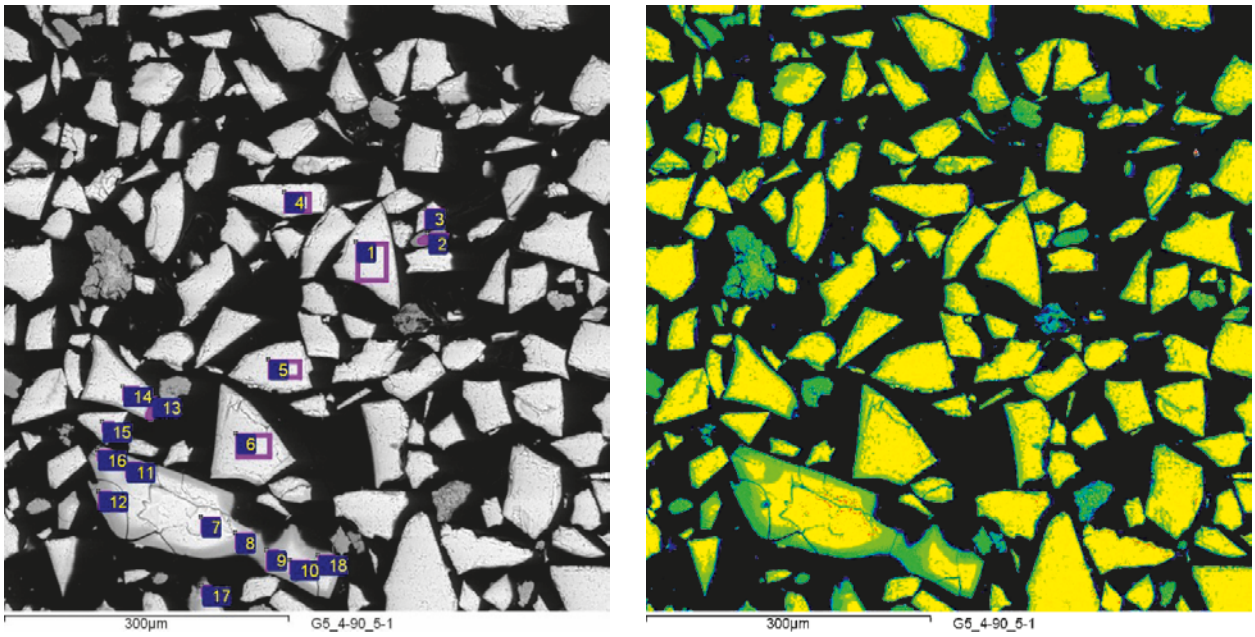


*Рис. 5. СЭМ-изображения образца СМ матрицы после выщелачивания в течение 89 суток при температуре 90 °С в модельной подземной воде в присутствии бентонита: светло-серый и желтый цвета — неизмененное стекло, серый и зеленый на краях зерен — измененное стекло, темно-серый, зеленый и синий — глинистый материал, черный — эпоксидная матрица СЭМ-образца*

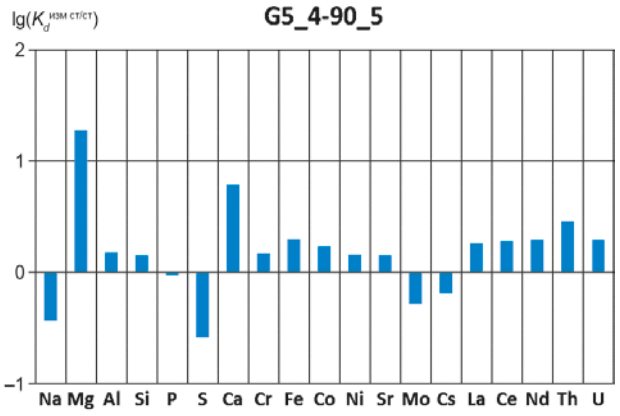


*Рис. 6. Распределение элементов между измененным и исходным стеклом в СМ матрице после выщелачивания при температуре 90 °С в течение 89 суток в модельной подземной воде в присутствии бентонита*

Повышение температуры выщелачивания СКМ-матрицы в модельной подземной воде в присутствии бентонита до 120 °С привело к еще более заметной трансформации материала. Во-первых, это выразилось в сильном увеличении пористости за счет растворения внутренних частей зерен материала (рис. 7). Во-вторых, сильно изменился элементный состав фазы стекла. Так же, как при температуре 90 °С, из стекла выщелоченной СКМ-матрицы активно выходили в раствор Na, S, Mo и Cs, а все остальные элементы РАО, особенно магний, накапливались в измененном стекле.

При выщелачивании СМ матрицы при температуре 120 °С в модельной подземной воде в присутствии бентонита глубина изменений по сравнению с более низкой температурой (90 °С) также усилилась. Это затронуло не только внешние каймы, но и внутренние части зерен СМ матрицы, шероховатость поверхности их срезов, отражающая пористость, усилилась (рис. 8). Сопоставление элементных составов измененного и неизмененного стекол подтверждает отмеченную выше тенденцию о выходе при этом в раствор Na, S, Mo и Cs и накоплении в измененном стекле остальных элементов РАО.

Для повышенных температур (90 и 120 °С) многие тенденции изменения состава стекла при выщелачивании фосфатных матриц проявились более отчетливо, чем при комнатной температуре. Особенно это характерно для СМ матриц, так как усиленное и по кинетическим, и по термодинамическим причинам выщелачивание стекла привело к образованию трансформированных участков, хорошо отличающихся визуально от неизмененной фазы и имеющих достаточный для анализа размер.

Таким образом, основной тенденцией изменения состава стекла синтезированных СМ и СКМ-матриц при выщелачивании модельной подземной водой в присутствии бентонита, особенно при повышенных температурах, было понижение содержаний Na, S, Mo, Cs и повышение содержаний P, Al, а также суммы многозарядных металлов: Mg, Ca, Cr, Fe, Co, Ni,

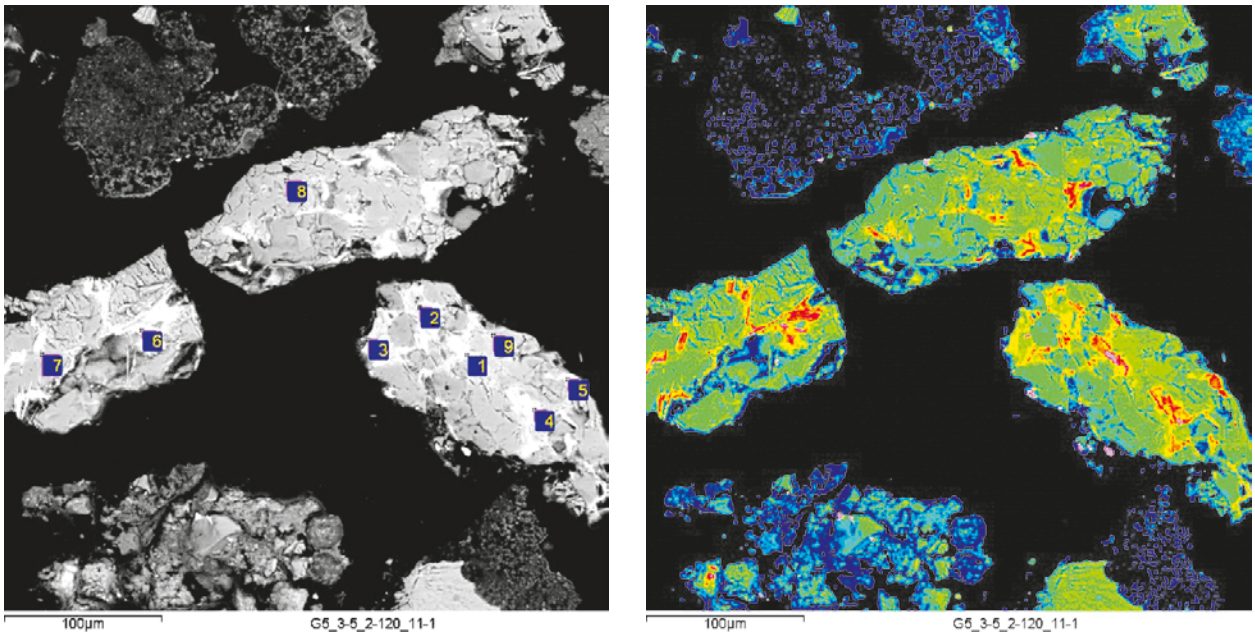


*Рис. 7. СЭМ-изображения образца СКМ-матрицы после выщелачивания в течение 117 суток при температуре 120 °С в модельной подземной воде в присутствии бентонита: серый и зеленый цвета — Na-Al-P кристаллы, светло-серый и красно-желтый — стекло, белый и малиновый — монацит, темно-серый и синий — глинистый материал, черный — эпоксидная матрица СЭМ-образца*

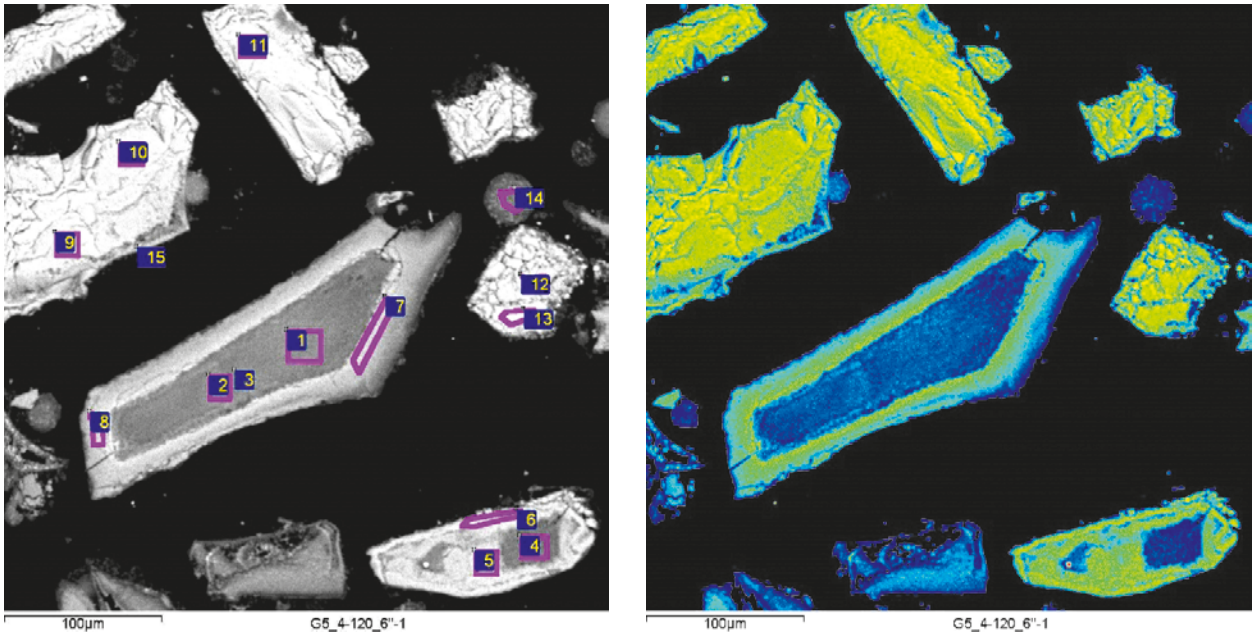


*Рис. 8. СЭМ-изображения образца СМ матрицы после выщелачивания в течение 101 суток при температуре 120 °С в модельной подземной воде в присутствии бентонита: светло-серый и зеленый цвета — неизмененное стекло, серый и синий — измененное стекло, глинистый и обломочный материал, черный — эпоксидная матрица СЭМ-образца*

Sr, La, Ce, Nd, Th и U. Следует повториться, что речь идет об относительных содержаниях элементов, в то время как абсолютные содержания большинства из них в выщелоченных стеклах понижались.

Такой важный элемент-имитатор РАО, как селен, в этом разделе не рассматривался, так как его содержание в модельных матрицах находилось ниже предела обнаружения использованным методом РСМА. Как будет показано далее, селен в матрицах присутствовал и переходил в раствор при их выщелачивании.

## Элементный состав и pH выщелатов

Значения pH и концентраций матричных элементов и имитаторов РАО в исходных растворах и выщелатах фосфатных матриц для

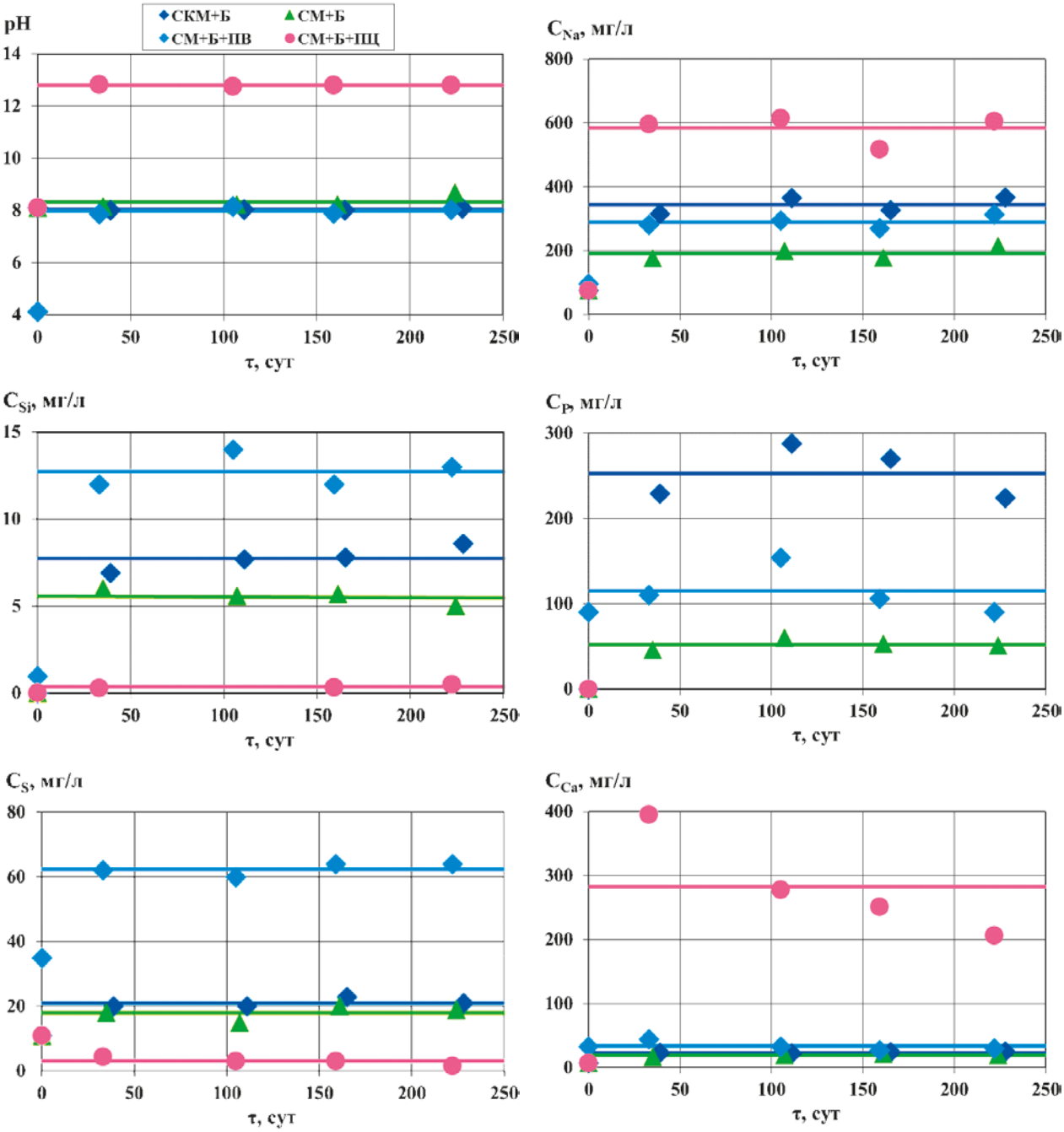


*Рис. 9. Изменение величины pH и концентрации главных элементов в выщелатах фосфатных матриц в модельной подземной воде при температуре 25 °C в присутствии бентонита (Б), портландцемента (ПЦ) и с добавкой пероксида водорода (ПВ). Здесь и далее линии отражают усредненные равновесные концентрации*

проведенных экспериментов в зависимости от продолжительности выщелачивания представлены на приведенных ниже рисунках. При температуре 25 °C равновесные значения pH выщелатов для всех проведенных серий экспериментов повышались относительно стартовых значений и устанавливались не дольше чем за 1 месяц (рис. 9). Они находились на уровне 8—8,5 для всех серий, кроме серии с портландцементом (12,5—13).

Так же быстро после сильного повышения относительно исходных значений устанавливалась в выщелатах концентрация натрия. Для большинства экспериментальных систем она варьировала в диапазоне 200—400 мг/л, а для серии с портландцементом достигала более высоких значений — 500—600 мг/л. Натрий выщелачивался преимущественно из матричных материалов.

Содержания кремния в выщелатах варьировали от десятых долей в серии с портландцементом до 15 мг/л при добавлении к выщелачивающему раствору пероксида водорода. Без этих добавок они для обеих матриц (СМ и СКМ)

составляли 5—8 мг/л. Источником кремния в выщелатах был бентонит, как и для магния, соотношения концентраций которого в разных сериях экспериментов были очень похожи на кремний, но примерно вдвое выше по абсолютным значениям.

Максимальные концентрации фосфора, выщелачивавшегося из фосфатных матриц, наблюдались для выщелатов СКМ-матрицы (200—300 мг/л), несколько ниже (50—150 мг/л) — для СМ матрицы, в том числе в системе с добавкой пероксида водорода, а с портландцементом — не превышали предела обнаружения (0,1 мг/л).

Сера, выщелачивавшаяся как из стекла, так и из бентонита, содержавшего примесь пирита ($FeS_2$), по соотношению концентраций в разных экспериментальных системах была близка к кремнию. Абсолютные концентрации серы в выщелатах понижались относительно исходной только для системы с портландцементом (до 3—5 мг/л), в остальных случаях — повышались: для систем без дополнительных добавок — до 20 мг/л, для системы с пероксидом водорода — до 60 мг/л.

Кальций по содержанию в выщелатах резко контрастировал с остальными элементами: для системы с портландцементом, в которой этот материал является основным источником кальция, его концентрация составляла 250—400 мг/л и сильно превышала его количество во всех остальных системах (10—50 мг/л). При этом концентрация кальция в выщелатах для всех систем была выше, чем в исходных растворах. Таким же образом, но с содержанием несколько ниже (150—180 мг/л для системы с ПЦ и 3—20 мг/л для других систем), вел себя калий, основным источником которого также являлся портландцемент.

Концентрации в выщелатах остальных матричных и конструкционных элементов (Al, Cr, Fe, Co, Ni) были невысокими и на солесодержание влияния не оказывали. Из имитаторов РАО удалось изучить выщелачивание Se, Sr, Mo, Cs и U. Концентрации Zr, La, Ce, Nd и Th в выщелатах находились ниже предела обнаружения (0,0001 мг/л).

Содержания селена и молибдена в выщелатах показали идентичное поведение. Их колебания в пределах серий были незначительны: для большинства систем они характеризуются диапазонами 0,2–0,4 мг/л для селена и 0,5—2 мг/л для молибдена (рис. 10). Резко отличалось от

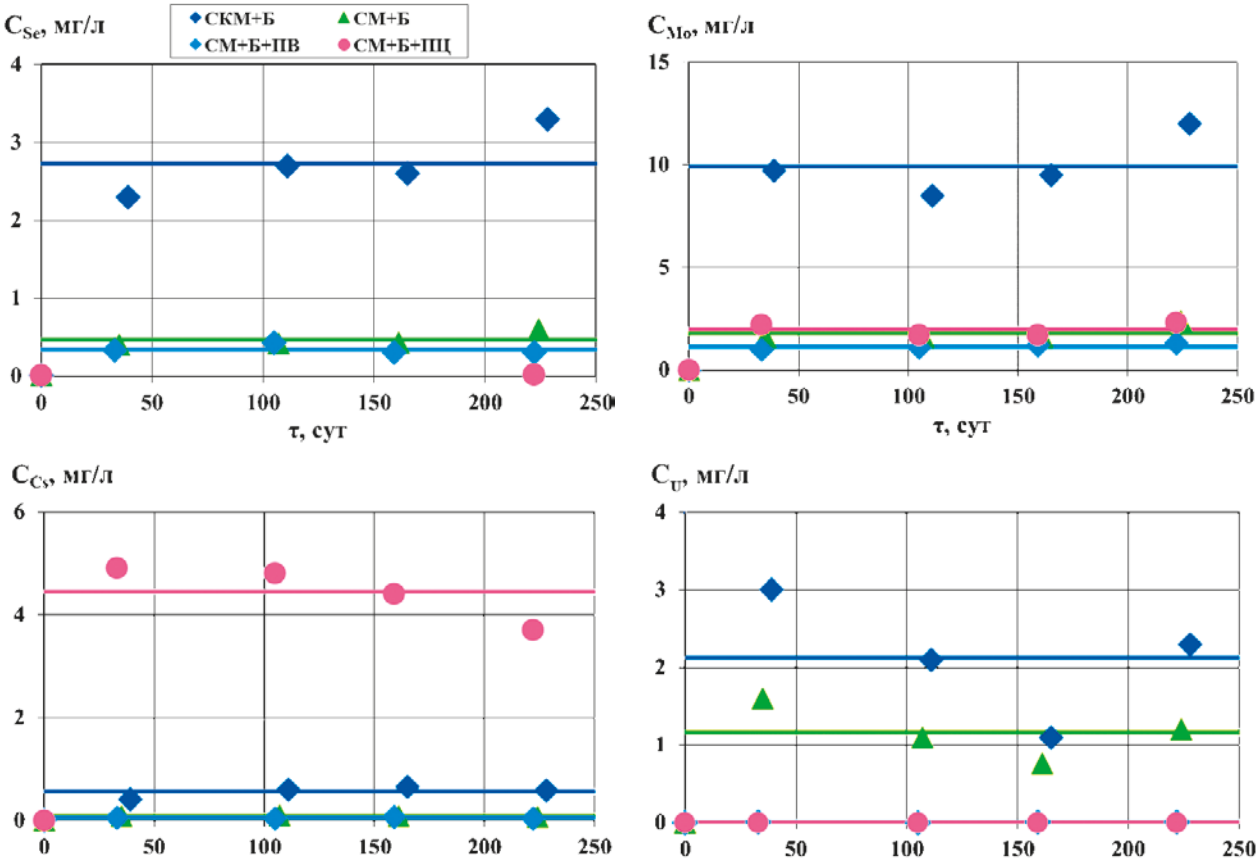


*Рис. 10. Изменение концентрации элементов-имитаторов РАО в выщелатах фосфатных матриц в модельной подземной воде при температуре 25 °С в присутствии бентонита (Б), портландцемента (ПЦ) и с добавкой пероксида водорода (ПВ)*

остальных систем выщелачивание СКМ-матрицы. Для нее концентрация селена составляла примерно 2,8 мг/л, а молибдена — 10 мг/л. По всей вероятности, это связано с образованием при кристаллизации фосфатного расплава легкорастворимых фаз. В то же время, как отмечалось выше, не только фаз, содержащих селен, но и его самого в образцах модельных матричных материалов на ЭДС установить не удалось из-за низкого (ниже предела обнаружения) содержания. Единственным отличием поведения селена от молибдена является то, что в выщелатах серии с портландцементом его концентрация была ниже предела обнаружения (0,01 мг/л).

Концентрации стронция в выщелатах изменялись так же, как и у кальция, только имели другие значения: они уменьшались от 14 до 9 мг/л по мере увеличения продолжительности выщелачивания для серии с портландцементом и варьировали в диапазоне 0,1—0,5 мг/л для остальных серий.

Соотношение концентраций цезия в выщелатах различных систем было подобно другим щелочным и щелочноземельным металлам. Его максимальное содержание наблюдалось для системы с портландцементом — 4—5 мг/л, несколько повышенная концентрация была в серии с СКМ-матрицей — 0,4—0,7 мг/л, в остальных сериях она не

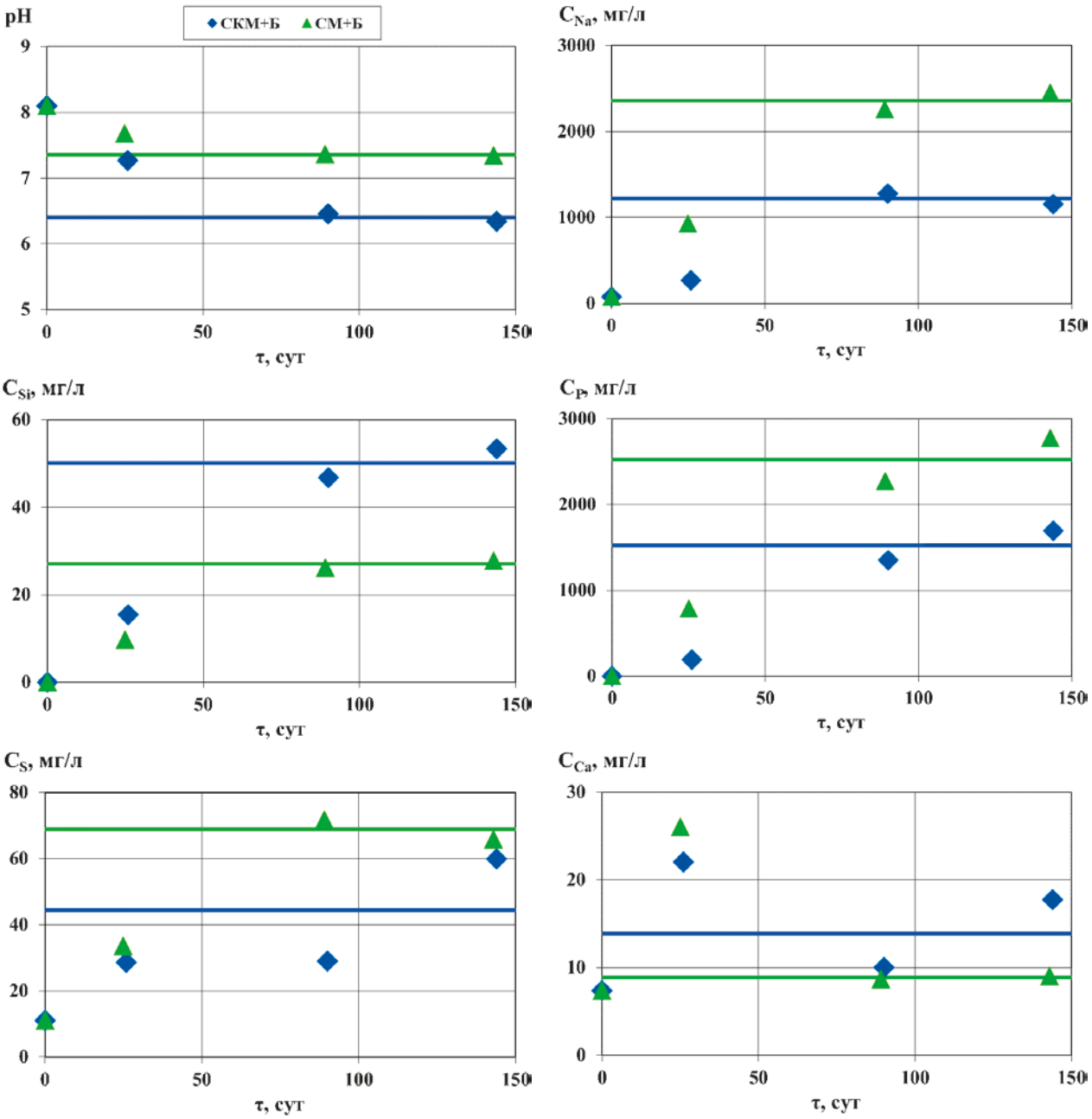


*Рис. 11. Изменение величины pH и концентрации главных элементов в выщелатах фосфатных матриц в модельной подземной воде при температуре 90 °С в присутствии бентонита (Б)*

превышала 0,1 мг/л. Можно предположить, что в присутствии портландцемента сорбционное (катионообменное) взаимодействие цезия и стронция в выщелатах с бентонитом, которое в остальных случаях определяло их концентрацию, было в значительной мере подавлено.

Для урана наблюдался очень большой разброс концентраций в выщелатах разных серий: от минимальных значений порядка 0,001 мг/л для серии с портландцементом и 0,01 мг/л с раствором пероксида водорода до 1—2 мг/л для серий по выщелачиванию СМ и СКМ-матриц в системах без добавок.

Общей чертой при выщелачивании фосфатных матриц при температуре 25 °С было быстрое (в течение 1 месяца) достижение выщелатами насыщения по всем элементам во всех экспериментальных системах, после чего их содержание незначительно колебалось, поэтому за концентрации насыщения были приняты средние значения по всем экспериментам, которые отражены на рисунках горизонтальными линиями.

При выщелачивании фосфатных матриц в присутствии бентонита при температуре 90 °С значения pH выщелатов в обеих сериях понижались относительно исходных растворов (рис. 11). Стабилизация изменений pH происходила после примерно 3 месяцев выщелачивания на уровне 6,4—7,3 для разных экспериментальных систем, что на одну единицу ниже, чем при комнатной температуре. Такое же время требовалось для стабилизации содержаний натрия в выщелатах в интервале 1,2—2,3 г/л, что примерно на один порядок превышает его концентрации в аналогичных системах при комнатной температуре.

Концентрации кремния и фосфора в выщелатах поступательно повышались с увеличением времени опытов, и о стабилизации к моменту их максимальной продолжительности можно говорить только условно. В результате значения концентраций достигли величин 27—52 мг/л для кремния и 1,6—2,8 г/л для фосфора, превысив содержания в выщелатах при комнатной температуре на порядок и более. Кремний, который выщелачивался преимущественно из бентонита, для различных по фазовому составу фосфатных матриц выщелачивался по-разному. Концентрации фосфора немного превысили содержание натрия в обеих сериях, при этом в их соотношениях произошла инверсия относительно данного показателя в выщелатах тех же серий при комнатной температуре.

Концентрация серы в выщелатах после 5 месяцев выщелачивания выросла до 55—60 мг/л

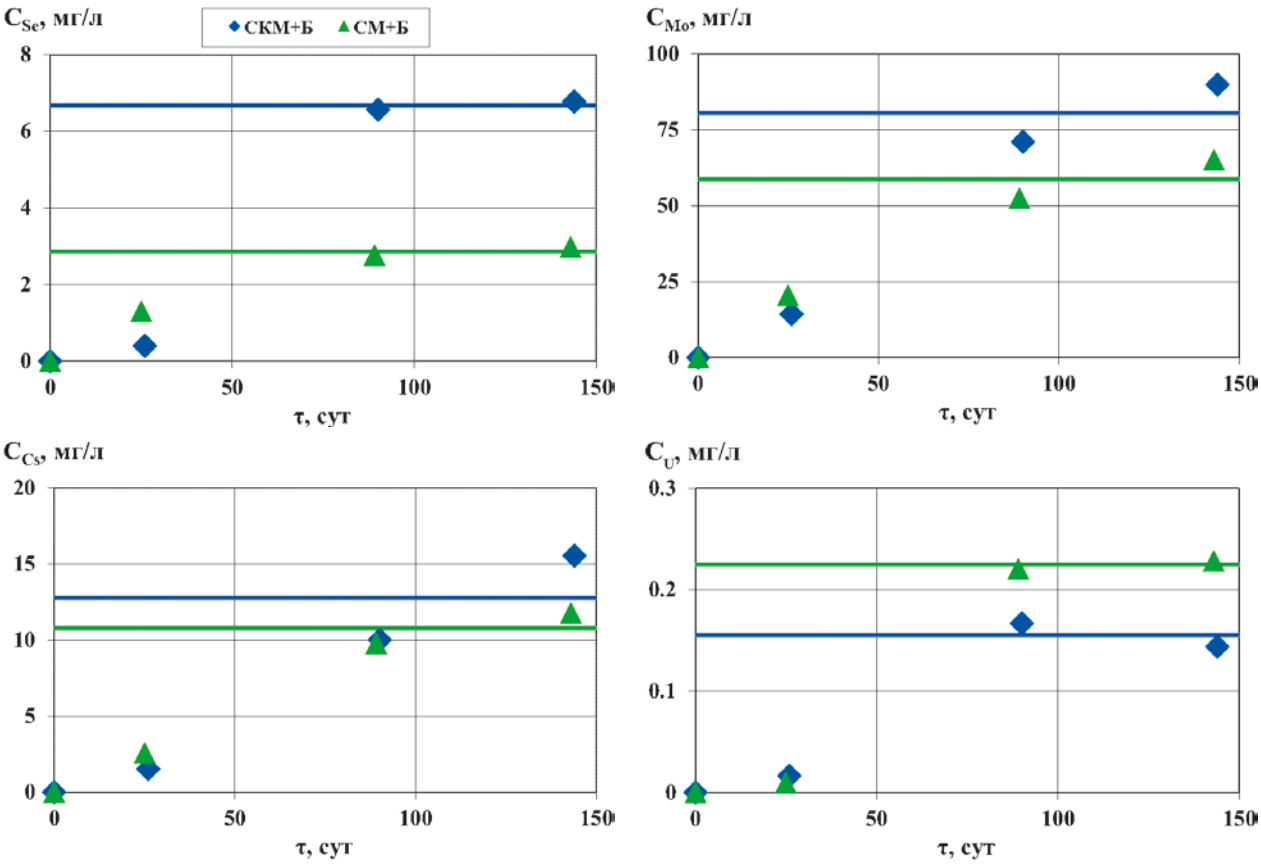


*Рис. 12. Изменение концентрации элементов-имитаторов РАО в выщелатах фосфатных матриц в модельной подземной воде при температуре 90 °С в присутствии бентонита (Б)*

(это превышает содержания в тех же экспериментальных системах при комнатной температуре в 4—5 раз), но не достигла стабилизации для обеих серий. Для кальция концентрации в выщелатах разнотемпературных серий были сопоставимы, и для высокой температуры они варьировали в интервале 9—18 мг/л, не проявляя явных тенденций к росту или снижению при дальнейшем увеличении продолжительности процесса.

Из элементов-имитаторов РАО стабилизацию концентраций в выщелатах после повышения демонстрировали селен — 3—7 мг/л и уран — 0,15—0,22 мг/л (рис. 12). Для селена превышение содержания относительно низкотемпературного выщелачивания составило от 2 до 5 раз, а для урана, при продолжительности экспериментов 5 месяцев, концентрация осталась в 5—10 раз ниже, чем в экспериментах при комнатной температуре. Содержание молибдена и цезия в одних системах стабилизировалось, в других — продолжало возрастать с увеличением времени выщелачивания. Колебания концентраций для этих элементов небольшие как внутри каждой серии (с учетом трендов), так и для разных экспериментальных систем. Интервал концентраций составил для молибдена 50—90 мг/л, для цезия — 10—15 мг/л. Для них превышение концентраций относительно низкотемпературного выщелачивания составило от одного до двух порядков.

Тенденции выщелачивания фосфатных матриц, наметившиеся при повышении температуры от комнатной до 90 °С, в целом продолжили развиваться при ее дальнейшем увеличении до 120 °С. При этом для большинства элементов (Na, Si, P, S, Se, Mo, Cs) концентрации в выщелатах повышались. Изменение температуры слабо влияло на часть элементов (Mg, K, Ca, Sr), которые реагировали разнонаправленно для отличающихся по фазовому составу матриц. Концентрация урана в выщелатах с ростом температуры сильно уменьшилась. Как правило, при этом наблюдалось увеличение времени стабилизации содержания элементов в выщелатах, поэтому для высокотемпературных опытов за концентрацию насыщения были приняты средние значения для двух самых продолжительных экспериментов в каждой серии либо максимальное достигнутое значение концентрации.

В выщелатах высокотемпературных экспериментов (90 и 120 °С), как и для комнатной температуры, не удалось проанализировать изменение концентраций Zr, La, Ce, Nd и Th, Cr и Fe, так как в большинстве растворов содержания этих элементов оказались ниже предела обнаружения.

## Обсуждение результатов

Концентрации насыщения для рассмотренных и всех остальных изученных элементов при разных температурах с учетом замечаний об их достижении, сделанных выше, представлены на рис. 13.

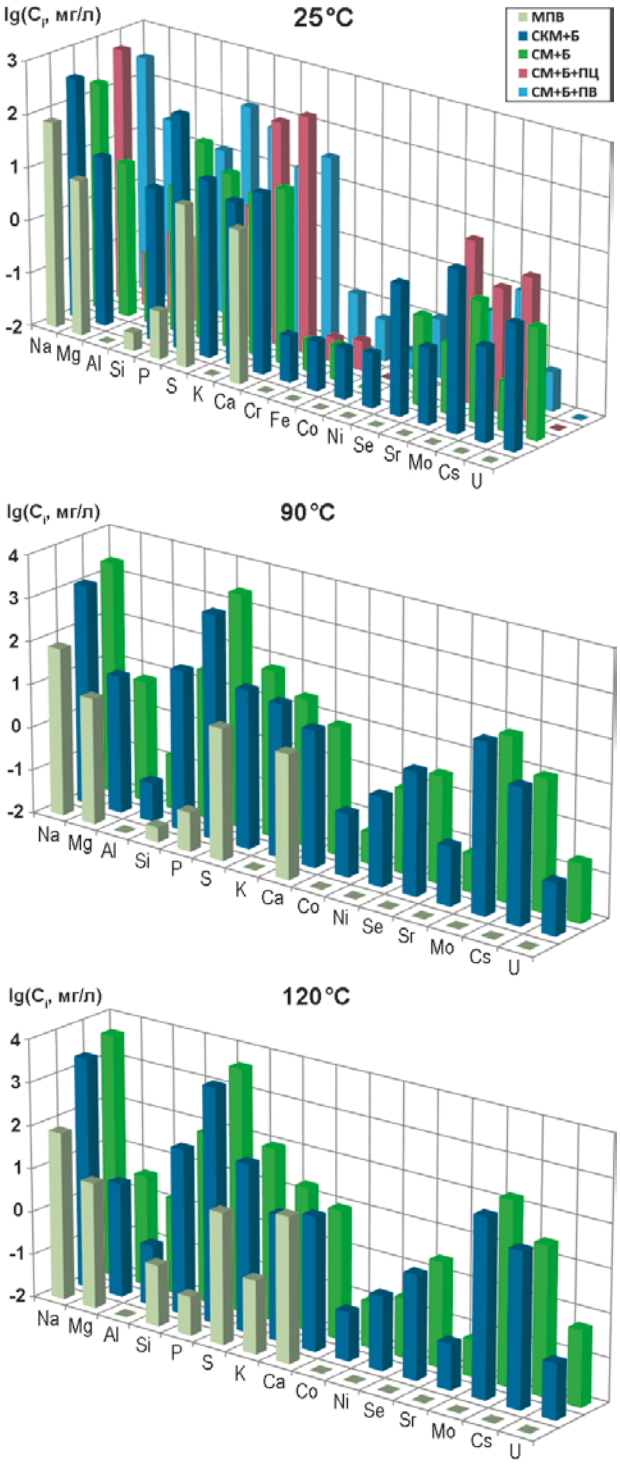


*Рис. 13. Концентрации элементов в модельной подземной воде (МПВ) и концентрации насыщения матричных элементов и имитаторов РАО в выщелатах фосфатных матриц в присутствии бентонита (Б), портландцемента (ПЦ) и с добавкой пероксида водорода (ПВ) при температурах 25, 90 и 120 °С*

Вместе с ними показаны значения в исходном выщелачивающем растворе — модельной подземной воде.

При выщелачивании фосфатных матриц модельной подземной водой при комнатной температуре концентрации насыщения всех изученных элементов для СКМ-матрицы были выше, чем для СМ матрицы, причем разница концентраций по фосфору, кобальту, селену, молибдену, цезию достигала одного порядка.

Присутствие портландцемента (цементный шлейф) при комнатной температуре сильно повышало в выщелатах концентрации Na, K, Ca, Sr и Cs (двух последних — на полтора-два порядка) и понижало концентрации Mg, P, S и U (последнего — на три порядка). Кроме того, портландцемент очень сильно (от 8 до 13) смещал значение pH в выщелатах (рис. 9).

Добавка к выщелачивающему раствору пероксида водорода, моделировавшая последствия радиолиза воды, увеличивала концентрации элементов в выщелатах примерно в два раза. Особняком в ряду элементов в этом случае стоял уран. Его содержание в растворах с пероксидом водорода понижалось в 200 раз.

Повышение температуры выщелачивания приводило к увеличению концентраций Na, Si, P, S, Co, Ni, Se, Mo, Cs. Элементы Mg, K, Ca, Sr разнонаправлено, но слабо реагировали на изменение температуры. Содержание урана с повышением температуры заметно уменьшалось. По элементам Na, Al, P и U тенденции изменения концентраций насыщения в высокотемпературных выщелатах были противоположны выщелачиванию при комнатной температуре: значения концентраций этих элементов при повышенных температурах были более высокими для СМ матрицы по сравнению с СКМ-матрицей.

Тренды изменения состава выщелатов во всех сериях экспериментов при разных температурах хорошо коррелировали с изменением состава стеклофазы матричных материалов.

## Заключение и выводы

Проведенные экспериментальные исследования позволили получить уникальные данные по изменению структуры, фазового и элементного составов фаз модельных фосфатных стекломатриц и стеклокристаллических материалов, содержащих имитаторы элементов РАО, при их выщелачивании растворами, аналогичными подземной воде, в присутствии глинистого барьерного материала с учетом возможных флуктуаций, связанных с влиянием цементного шлейфа и радиолиза воды, в условиях ПГЗРО при температурах 25—120 °C.

Для многокомпонентных экспериментальных систем: фосфатная матрица РАО — модельная подземная вода — глинистый барьерный материал — источник флуктуаций состава раствора (пероксид водорода, портландцемент) при температурах 25, 90 и 120 °C определены тенденции изменения значений pH и концентраций матричных элементов и имитаторов РАО от продолжительности выщелачивания, а также равновесные концентрации насыщения для исследованных условий в экспериментальных модельных системах.

Основные выводы из проведенных исследований заключаются в следующем:

- благодаря отличиям в структуре материалов, СМ и СКМ-матрицы различаются локализацией процесса выщелачивания: в СМ матрицах преобладает поверхностное, в СКМ-матрицах наблюдается объемное выщелачивание внутренней поровой поверхности;
- скорость выщелачивания матриц, понимаемая как скорость перехода матричных компонентов в раствор и как скорость роста коррозионного слоя (скорость деградации матрицы), — это связанные, но не идентичные понятия;
- при выщелачивании модельных фосфатных матриц растворяется преимущественно фаза стекла, концентрирующая большинство элементов РАО и замещаемая малоплотным агрегатом новообразованных псевдокристаллических соединений;
- основными тенденциями изменения состава стекла при выщелачивании являются понижение концентрации Na, S, Mo, Cs и повышение относительного содержания P, Al и суммы многовалентных металлов: Mg, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Sr, La, Ce, Nd, Th и U; при этом абсолютные содержания большинства элементов уменьшаются;
- при выщелачивании фосфатных матриц грунтовой водой в присутствии бентонита при комнатной температуре концентрации насыщения для Na, Al, P и U меньше для СМ матрицы, а при повышенных температурах — для СКМ-матрицы; для остальных элементов при всех температурах они меньше для СМ матрицы;
- присутствие портландцемента при комнатной температуре сильно повышает в выщелатах концентрации Na, K, Ca, Sr и Cs и понижает концентрации Mg, P, S и U;
- добавка к выщелачивающему раствору 20 моль/л пероксида водорода увеличивает концентрации всех элементов в выщелатах примерно в два раза, кроме концентрации урана, которая, напротив, понижается в 200 раз;

- повышение температуры выщелачивания фосфатных матриц приводит к увеличению концентраций Na, Si, P, S, Co, Ni, Se, Mo, Cs; концентрации Mg, K, Ca, Sr изменяются разнонаправленно, но незначительно, а концентрация урана сильно уменьшается.

Полученные данные по концентрациям насыщения выщелачивающих растворов барьерными и матричными компонентами, а также элементами-имитаторами РАО могут быть использованы для расчетов и экспериментов по изучению диффузионного переноса радионуклидов в поровом растворе барьерных материалов ПГЗРО.

## Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## Литература

1. *Крюков О. В.* Стратегия создания пункта глубинного захоронения РАО // Радиоактивные отходы. 2018. № 2 (3). С. 114—120.

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. НП-093-14. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения.

4. *Вашман А. А., Демин А. В., Крылова Н. В. и др.* Фосфатные стекла с радиоактивными отходами / Под ред. А. А. Вашмана, А. С. Полякова. — М. : ЦНИИатоминформ, 1997. 172 с.

5. НП-019-15. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности.

6. *Мартынов К. В., Некрасов А. Н., Котельников А. Р. и др.* Субликвидусные фазовые соотношения в малоглиноземистой части системы $Na_2O–Al_2O_3–P_2O_5$ и остекловывание РАО // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 2. С. 137—151. DOI: 10.1134/S0132665119020094.

7. *Козлов П. В., Ремизов М. Б., Беланова Е. А. и др.* Модификация состава алюмофосфатных стекол с имитаторами ВАО для повышения их устойчивости. 1. Влияние модификаторов на вязкость и кристаллизационную способность расплавов // Вопросы радиационной безопасности. 2019. № 1. С. 3—15.

8. *Martynov K., Zakharova E., Stefanovsky S., Myasoedov B.* The effect of phosphate melt cooling rate on phase composition and leach resistance of final waste form // MRS Advances. 2018. Vol. 3 (20). Pp. 1085—1091.

9. *Мартынов К. В., Захарова Е. В.* Выщелачивание матриц с радиоактивными отходами в условиях захоронения на примере модельного фосфатного стекла // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 1. С. 80—92. DOI: 10.31857/S0033831121010123.

10. *Дробышевский Н. И., Моисеенко Е. В., Бутов Р. А., Токарев Ю. Н.* Трехмерное численное моделирование теплового состояния пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве горных пород // Радиоактивные отходы. 2017. № 1. С. 64—73.

11. *Мартынов К. В., Захарова Е. В.* Анализ локализации и сценария эволюции ПГЗРО на участке Енисейский (Красноярский край) // Радиоактивные отходы. 2018. № 2 (3). С. 52—62.

12. *Foundry C., Aarrachi H., Latrille C. et al.* Water radiolysis in exchanged-montmorillonites: the $H_2$ production mechanisms // Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47. Pp. 9530—9537.

13. *Chartier D., Sanchez-Canet J., Bessette L. et al.* Influence of formulation parameters of cement based materials towards gas production under gamma irradiation // Journal of Nuclear Materials. 2018. Vol. 511. Pp. 183—190.

14. *Мартынов К. В., Захарова Е. В., Кулюхин С. А.* Альтернативная концепция устройства защитных барьеров при глубинном захоронении РАО класса 1 на Енисейском участке Нижнеканского массива // Радиоактивные отходы. 2022. № 2 (19). С. 68—84.

15. *Мартынов К. В., Константинова Л. И., Захарова Е. В.* Влияние температуры на выщелачивание модельного фосфатного стекла с имитаторами радиоактивных отходов. // Вопросы радиационной безопасности. 2015. № 4. С. 10—21.

16. *Мартынов К. В., Захарова Е. В.* Взаимодействие подземной воды с барьерным бентонитом и фосфатным стеклом, содержащим имитаторы РАО. // Вопросы радиационной безопасности. 2019. № 3. С. 23—39.

17. *Мартынов К. В., Захарова Е. В.* Выщелачивание частично закристаллизованной фосфатной матрицы РАО в статическом режиме // Вопросы радиационной безопасности. 2020. № 3. С. 21—32.

18. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания.

19. *Алой А. С., Никандрова М. В.* Выщелачивание боросиликатных стекол, содержащих модельные ВАО, в растворах перекиси водорода как

имитатора продуктов радиолиза // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 6. С. 540—544.
20. Геологическое доизучение (оценочная стадия) горного массива участка «Енисейский» для обоснования расширения интервала захоронения радиоактивных отходов до глубин 450—525 метров (+5—–70 м БС) объектов окончательной изоляции радиоактивных отходов (Красноярский край, Нижне-Канский массив) : Отчет по Договору между ФГУП «НО РАО» и ОАО «Красноярскгеология» № 319/576-Д от 09.04.2015. — Красноярск, 2015.

## Информация об авторах

*Мартынов Константин Валентинович,* кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им А. Н. Фрумкина РАН (119071, Москва, Ленинский пр-кт, д. 31, корп. 4), e-mail: mark0s@mail.ru.

*Захарова Елена Васильевна,* кандидат химических наук, заведующая лабораторией, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (119071, Москва, Ленинский пр-кт, д. 31, корп. 4), e-mail: zakharova@ipc.rssi.ru.

## Библиографическое описание статьи

*Мартынов К. В., Захарова Е. В.* Факторы выщелачивания фосфатной матрицы РАО в условиях глубинного захоронения // Радиоактивные отходы. 2023. № 2 (23). С. 63—81. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-2-63-81.

# LEACHING FACTORS FOR A PHOSPHATE RADIOACTIVE WASTE FORM UNDER DEEP DISPOSAL CONDITIONS

**Martynov K. V., Zakharova E. V.**

**A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia**

Article received on December 28, 2022

*The article presents the results of experiments on the interaction of model phosphate waste form materials of various phase compositions containing simulators of RW elements with leaching solutions simulating groundwater and changes in its composition due to the impact produced by bentonite barrier material, radiolysis and alkaline plume from Portland cement concrete at temperatures of 25, 90 and 120 °C under static water mode considered typical for deep RW disposal facilities. It provides numerical data on the equilibrium saturation concentrations of leaching solutions saturated with barrier and waste form components and simulators of RW elements during phosphate waste form leaching. The paper also discusses the degree of influence produced by the main leaching factors (the phase waste form composition, elevated temperature, the consequences of radiolysis and groundwater interaction with barrier and structural materials) on the concentrations of elements in RW phosphate waste form leachates under the disposal conditions.*

**Keywords:** *radioactive waste disposal, phosphate radioactive waste form, heat release, host rock, underground water, radiolysis, structural materials, engineered safety barriers, clay material, bentonite, Portland cement, physical and chemical interaction, alkali plume, radioactive waste form leaching, saturation concentration, radioactive waste.*

## Acknowledgments

The study was financially supported by the Russian Ministry of Science and Higher Education.

## References

1. Kryukov O. V. Strategiya sozdaniya punkta glubinnogo zakhoroneniya RAO [Strategy for the development of RW deep disposal facility]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste,* 2018, no. 3 (4), pp. 114—120.
2. Kochkin B. T., Mal'kovskiy V. I., Yudintsev S. V. *Nauchnyye osnovy otsenki bezopasnosti geologicheskoy izolyatsii dolgozhivushchikh radioaktivnykh otkhodov (Yeniseyskiy proyekt)* [Scientific basis for the safety assessment of long-lived radioactive waste disposal in geological formations (Yeniseiskiy project)]. Moscow, IGEM RAN Publ., 2017. 384 p.
3. NP-093-14. *Federal'nye normy i pravila v oblasti ispol'zovaniya atomnoi ehnergii. Kriterii priemlemosti radioaktivnykh otkhodov dlya zakhoroneniya* [Federal Norms and Rules in the Field of Atomic Energy Use. Acceptance Criteria for Radioactive Waste Disposal].
4. Vashman A. A., Demin A. V., Krylova N. V. et al. *Fosfatnyye stekla s radioaktivnymi otkhodami* [Phosphate glasses with radioactive waste]. Edt. by A. A. Vashman, A. S. Polyakov. Moscow, TSNIIatominform Publ., 1997. 172 p.
5. NP-019-15. *Federal'nye normy i pravila v oblasti ispol'zovaniya atomnoi ehnergii. Sbor, pererabotka, khranenie i konditsionirovanie zhidkikh radioaktivnykh otkhodov. Trebovaniya bezopasnosti* [Federal Norms and Rules in the Field of Atomic Energy Collection, Processing, Storage and Conditioning of Liquid Radioactive Waste. Safety Requirements].
6. Martynov K. V., Nekrasov A. N., Kotel'nikov A. R. et al. Sublikvidusnyye fazovyye sootnosheniya v maloglinozemistoy chasti sistemy $Na_2O–Al_2O_3–P_2O_5$ i osteklovyvaniye RAO [Subquidus phase relationships in the low-alumina part of the $Na_2O–Al_2O_3–P_2O_5$ system and RW vitrification]. *Fizika i khimiya stekla — Glass Physics and Chemistry,* 2019, vol. 45, no. 2, pp. 137—151. DOI: 10.1134/S0132665119020094.
7. Kozlov P. V., Remizov M. B., Belanova Ye. A. et al. Modifikatsiya sostava alyumofosfatnykh stekol s imitatorami VAO dlya povysheniya ikh ustoychivosti. 1. Vliyaniye modifikatorov na vyazkost' i kristallizatsionnuyu sposobnost' rasplavov [Modification in the composition of aluminophosphate glasses with mockup HLW aimed at increasing their stability. 1. Influence of modifiers on the viscosity and crystallization capacity of melts]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Radiation Safety Issues,* 2019, no. 1, pp. 3—15.
8. Martynov K., Zakharova E., Stefanovsky S., Myasoedov B. The effect of phosphate melt cooling rate on phase composition and leach resistance of final waste form. *MRS Advances,* 2018, vol. 3 (20), pp. 1085—1091.
9. Martynov K. V., Zakharova E. V. Vyshchelachivaniye matrits s radioaktivnymi otkhodami v usloviyakh zakhoroneniya na primere model'nogo fosfatnogo stekla [Leaching of the Matrix with Radioactive Waste under Disposal Conditions on the Example of Model Phosphate Glass]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2021, vol. 63, no. 1, pp. 80—92. DOI: 10.31857/S0033831121010123.
10. Drobyshevsky N. I., Moiseenko E. V., Butov R. A., Tokarev Yu. N. Trekhmernoe chislennoe modelirovanie teplovogo sostoyaniya punkta glubinnogo zakhoroneniya radioaktivnykh otkhodov v Nizhnekanskom massive gornykh porod [Three-dimensional numerical modelling of the thermal state of the deep radioactive waste disposal facility in the Nizhnekansk granitoid massif]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste,* 2017, no. 1, pp. 64—73.
11. Martynov K. V., Zakharova E. V. Analiz lokalizatsii i stsenariya ehvolyutsii PGZRO na uchastke Eniseiskii (Krasnoyarskii krai) [The Analysis of Localization and the Scenario of Evolution of DGDF for RW at the Yeniseisky Site (Krasnoyarsk Region)]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste,* 2018, no. 2 (3), pp. 52—62.
12. Foundry C., Aarrachi H., Latrille C. et al. Water radiolysis in exchanged-montmorillonites: the $H_2$ production mechanisms. *Environ. Sci. Technol.,* 2013, vol. 47, pp. 9530—9537.
13. Chartier D., Sanchez-Canet J., Bessette L. et al. Influence of formulation parameters of cement-based materials towards gas production under gamma irradiation. *Journal of Nuclear Materials,* 2018, vol. 511, pp. 183—190.
14. Martynov K. V., Zakharova E. V., Kulyukhin S. A. Al'ternativnaya kontseptsiya ustroistva zashchitnykh bar'erov pri glubinnom zakhoronenii RAO klassa 1 na Eniseiskom uchastke Nizhnekanskogo massiva [Alternative Conceptual Designs of Safety Barriers Proposed for Deep RW Class 1 Disposal at the Yeniseiskiy Site in the Nizhnekanskiy Rock Mass]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste,* 2022, no. 2 (19), pp. 68—84. DOI: 10.25283/2587-9707-2022-2-68-84.
15. Martynov K. V., Konstantinova L. I., Zakharova E. V. Vliyaniye temperatury na vyshchelachivaniye model'nogo fosfatnogo stekla s imitatorami radioaktivnykh otkhodov [Temperature Effects on the Leaching of Simulated Phosphate Glass Containing Radioactive Waste Simulants]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Radiation Safety Issues,* 2015, no. 4, pp. 10—21.

16. Martynov K. V., Zakharova E. V. Vzaimodeystviye podzemnoy vody s bar'yernym bentonitom i fosfatnym steklom, soderzhashchim imitatory RAO [Interaction of underground water with barrier bentonite and phosphate glass containing radioactive waste simulators]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Radiation Safety Issues,* 2019, no. 3, pp. 23—39.
17. Martynov K. V., Zakharova E. V. Vyshchelachivaniye chastichno zakristallizovannoy fosfatnoy matritsy RAO v staticheskom rezhime [Leaching of partially crystallized RW phosphate waste form in a static mode]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Radiation Safety Issues,* 2020, no. 3, pp. 21—32.
18. GOST R 52126-2003. *Otkhody radioaktivnye. Opredelenie khimicheskoi ustoichivosti otverzhdennykh vysokoaktivnykh otkhodov metodom dlitel'nogo vyshchelachivaniya* [Radioactive Waste. Assessing chemical stability of solidified high-level waste by the long-term leaching method].
19. Aloy A. S., Nikandrova M. V. Vyshchelachivaniye borosilikatnykh stekol, soderzhashchikh model'nyye VAO, v rastvorakh perekisi vodoroda kak imitatora produktov radioliza [Leaching of borosilicate glasses containing model HLW in hydrogen peroxide solutions simulating radiolysis products]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2014, vol. 56, no. 6, pp. 540—544.
20. *Geologicheskoe doizuchenie (otsenochnaya stadiya) gornogo massiva uchastka «EniseiskiI» dlya obosnovaniya rasshireniya intervala zakhoroneniya radioaktivnykh otkhodov do glubin 450—525 metrov (+5— –70 m BS) ob"ektov okonchatel'noi izolyatsii radioaktivnykh otkhodov (Krasnoyarskii krai, Nizhne-Kanskii massiv)* [Additional geological study (assessment stage) of rock mass at the Yeniseisky site supporting the extension of the radioactive waste disposal interval to depths of 450—525 meters (+5— –70 m BS) proposed for the final radioactive waste disposal facilities (Krasnoyarsk Territory, Nizhnekansky rock mass]. Report under Contract No. 319/576-D of April 9, 2015 between FSUE NO RAO and JSC Krasnoyarskgeologia. Krasnoyarsk, 2015.

## Information about the authors

*Martynov Konstantin Valentinovich,* Ph.D., leading researcher, A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (31, bld. 4, Leninsky prospect, Moscow, 119071, Russia), e-mail: mark0s@mail.ru.

*Zakharova Elena Vasilievna,* Ph.D., head of laboratory, A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (31, bld. 4, Leninsky prospect, Moscow, 119071, Russia), e-mail: zakharova@ipc.rssi.ru.

## Bibliographic description

Martynov K. V., Zakharova E. V. Leaching Factors for a Phosphate Radioactive Waste form Under Deep Disposal Conditions. *Radioactive Waste,* 2023, no. 2 (23), pp. 63—81. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-2-63-81. (In Russian).