DOI: 10.25283/2587-9707-2023-3-44-64 УДК 621.039.736

СИНТЕЗ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ БОРОСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ ДЛЯ РАО В УСЛОВИЯХ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ

К. В. Мартынов[1], Н. Д. Андрющенко[1], А. Н. Некрасов[2], Е. В. Захарова[1]

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

[2]Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область

Статья поступила в редакцию 4 июля 2023 г.

Синтезированы и охарактеризованы три боросодержащих стекла, два из них — боросиликатные и одно — борофосфатное, содержащие имитаторы элементов РАО (Se, Sr, Mo, Cs, La, U и др.) и радионуклиды (^{99}Tc, ^{239}Pu, ^{241}Am). Изучено выщелачивание стеклообразующих элементов (Li, B, Na, Si, P и др.), имитаторов РАО и радионуклидов из синтезированных стекол в модельной подземной воде в присутствии барьерного бентонита при температурах 25 °C, 90 °C и 150 °C. Установлены изменения элементного состава и плотности выщелоченного слоя, образующегося при инконгруэнтном растворении стекол, и определены изменения концентраций элементов в выщелатах для разных температур в зависимости от времени. Оценены концентрации насыщения выщелатов стеклообразующими элементами и элементами РАО в условиях глубинного захоронения боросодержащих стекол. Полученные результаты могут быть использованы для экспериментального и расчетного моделирования миграции радионуклидов в условиях глубинного захоронения РАО.

Ключевые слова: *радиоактивные отходы, матрица РАО, боросиликатное стекло, борофосфатное стекло, глубинное захоронение, тепловыделение, подземная вода, барьер безопасности, бентонит, выщелоченный слой, выщелат, концентрация насыщения.*

До сих пор в нашей стране жидкие радиоактивные отходы (РАО) 1-го класса образовывались в результате переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) на Радиохимическом заводе РТ-1 ФГУП «ПО «Маяк». Для отверждения и временного хранения этих отходов была разработана промышленная технология и изготовлено оборудование для включения их в стекломатрицу фосфатного состава [1]. Фосфатное стекло, согласно существующей нормативной базе, является кондиционной матрицей, удовлетворяющей критериям приемлемости для захоронения РАО 1-го класса [2]. Оно рассматривается в качестве основы для размещения в пункте глубинного захоронения РАО (ПГЗРО) [3] в Красноярском крае на Енисейском участке Нижнеканского массива (НКМ) [4].

В настоящее время проходят апробацию две новые технологии переработки ОЯТ разного типа, промышленное внедрение которых будет сопровождаться образованием большого объема РАО 1-го класса, существенно отличающихся от отходов РТ-1 элементным и радионуклидным составами. Как следствие, для кондиционирования этих отходов потребуются другие матрицы, приемлемые для захоронения в ПГЗРО. Одна из них — боросиликатное стекло, созданное в АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (АО «РИ») для жидких РАО, образующихся по базовой технологии переработки ОЯТ ВВЭР-1000/1200 на ОДЦ ФГУП «ГХК» [5]. Другая матрица — боросиликатное стекло, разработанное в АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических

материалов им. академика А. А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ») для отходов от гидрометаллургического аффинажа полезных компонентов отработанного смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) топлива, используемого в реакторе на быстрых нейтронах БРЕСТ-ОД-300 опытно-демонстрационного энергокомплекса (ОДЭК) АО «СХК». Сравнение составов, свойств и вариантов обращения с РАО от переработки ОЯТ реакторов ВВЭР и БРЕСТ сделано в работе [6]. Третья матрица — борофосфатное стекло, разработанное в АО «ВНИИНМ» для включения отработанного электролита, используемого в головном пирохимическом переделе СНУП топлива. Две последние матрицы созданы для РАО от пирогидрометаллургической технологии обращения с ОЯТ, разрабатываемой в рамках проекта «Прорыв» ГК «Росатом» [7].

Боросиликатные стекла для иммобилизации РАО давно изучаются и предлагаются в качестве кондиционных матриц для захоронения высокоактивных отходов за рубежом [8], [9]. Кроме боросиликатных изучались другие боросодержащие, например бор-силикат-алюмофосфатные, составы стекол [10], подобные стеклу АО «ВНИИМ». Интерес к использованию боросиликатных стекол в качестве матриц РАО давно существует и в нашей стране [11], несмотря на отсутствие их промышленного использования.

Устойчивость стекол изучалась как в сухих условиях временного хранилища, так и при контакте с подземной водой (ПВ) при захоронении РАО [12], [13]. Кроме лабораторных опытов боросиликатные стекла подвергались долгосрочным натурным испытаниям [14]. Однако большая часть экспериментов по выщелачиванию проводилась по методикам МСС [15] или РСТ [16], имитирующим динамический (проточный) режим водообмена, а исследователей в основном интересовали деградация матрицы, механизмы выщелачивания ее компонентов и скорость их выхода в раствор [17]—[19]. Боросиликатное стекло АО «РИ» испытывалось на выщелачивание [20], [21] по методике ГОСТ Р 52126-2003 [22], аналогичной методикам МСС и РСТ.

В то же время фактором, определяющим миграцию радионуклидов, выщелоченных из матрицы РАО, в поровом растворе барьерных материалов ПГЗРО и порово-трещинных водах вмещающего горного массива, является не скорость процесса, а концентрация (удельная активность) радионуклидов в выщелате [23]. Для понимания ее уровня для матричных элементов и радионуклидов в выщелатах требуются длительные испытания, проведенные в закрытой системе, аналогичные экспериментам по выщелачиванию фосфатных матриц в статическом режиме [24]. Такие исследования для боросиликатных стекол немногочисленны и выполнены, как правило, в дистиллированной воде [25], [26].

На концентрации элементов в выщелатах матриц РАО влияет как их состав, так и условия захоронения. По этой причине для каждой природно-техногенной системы ПГЗРО эксперименты должны быть выполнены с учетом состава матрицы РАО, барьерных материалов, вмещающих горных пород и подземной воды (ПВ) при физико-химических параметрах (температура, давление, окислительно-восстановительный потенциал), прогнозируемых после закрытия объекта. Учитывая, что тепловыделение ОЯТ ВВЭР и БРЕСТ может быть достаточно высоким [6], можно предположить, что при любой стратегии их переработки боросодержащие стекла с отходами этих ОЯТ будут иметь тепловыделение выше, чем у фосфатных стекол ФГУП «ПО «Маяк». Вероятно, оценка предельных температур в ПГЗРО при захоронении боросодержащих стекол с РАО должна быть выше, чем сделанная для фосфатных стекол [27].

Состав и значения pH подземной воды в ПГЗРО, которая может растворять матрицу РАО и переводить радионуклиды в мобильную форму, зависит от состава ПВ массива вмещающих пород и материалов инженерных барьеров безопасности, с которыми она будет взаимодействовать в пределах ближней зоны ПГЗРО. Из этих материалов максимальную массу составляет глинистый барьерный материал, в качестве модели которого можно использовать природный бентонит [28].

Таким образом, задачами проведенных исследований были уточнение и при необходимости коррекция элементного и радионуклидного составов модельных боросодержащих стекол АО «РИ» и АО «ВНИИНМ», определение устойчивости стеклообразующих расплавов к кристаллизации при многократной переплавке и медленном охлаждении, длительное выщелачивание стекол модельной ПВ в присутствии бентонита в статическом режиме водообмена при температурах до 150 °C, определение динамики выхода в жидкую фазу матричных компонентов, имитаторов элементов РАО и радионуклидов, оценка предельных концентраций насыщения выщелатов модельных боросодержащих стекол в условиях ПГЗРО. Целью работы было получение численных данных для экспериментального и расчетного моделирования миграции радионуклидов в условиях глубинного захоронения РАО.

Материалы и методика экспериментов

Стеклофритта базовых составов была получена от АО «РИ» (образец БС-1) и от АО «ВНИИНМ» (образцы БС-2 и БФ). Стекло БС-1 представляло собой почти черный, просвечивающий в тонком сколе однородный рентгеноаморфный материал с раковистым изломом (рис. 1) плотностью (2,76±0,01) г/см³. Элементный состав материала БС-1, по данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) АО «РИ» (кроме содержаний лития и бора), представлен в табл. 1. Суммарное содержание оксидов имитаторов РАО в нем — 20% мас. Матрицей

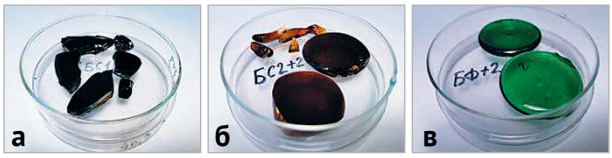

Рис. 1. Внешний вид синтезированных стекол с имитаторами элементов РАО для экспериментов по выщелачиванию: а — БС-1, б — БС-2+, в — БФ+

являлось литий-натрий-боросиликатное стекло. Составы материалов БС-2 (табл. 2) и БФ (табл. 3) были расчетными. Суммарное содержание оксидов имитаторов РАО в стеклофритте БС-2 предполагалось на уровне 3% мас.

Таблица 1. Компонентный (в оксидах) состав стеклофритты БС-1, приведенный к 100% мас.

Оксид	Li_2O	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Cr_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	NiO	Rb_2O	SrO	Y_2O_3	ZrO_2	MoO_3	Cs_2O	BaO	La_2O_3	Ce_2O_3	Nd_2O_3
По результатам РСМА, АО «РИ»																				
Среднее	2,80[1]	14,40[1]	12,88	1,77	47,47	1,99	0,58	2,02	0,28	0,11	0,08	0,85	0,35	1,91	0,26	1,71	1,29	5,94	0,33	0,87
Станд. откл.	–	–	0,36	0,13	1,50	0,11	0,20	0,20	0,13	0,11	0,08	0,10	0,20	0,18	0,10	0,15	0,34	0,50	0,20	0,30
По результатам РСМА, ИЭМ РАН																				
Среднее	2,80[1]	16,57[2]	11,20[3]	1,63	47,13	2,22	0,65	2,20	0,26	0,14	0,062	1,392	0,44	1,91	0,32[2]	1,72[2]	1,86	6,33[2]	0,08	1,08
Станд. откл.	–	0,52	0,55	0,09	1,97	0,15	0,03	0,16	0,10	0,08	0,01	0,28	0,13	0,24	0,24	0,17	0,11	0,44	0,04	0,26
По результатам ИСП-АЭС/МС, ИПТМ РАН																				
Содержание	2,66	15,54	14,20	2,00	55,61	2,19	0,60	1,96	0,33	0,10	0,065	0,63	0,005[4]	1,41	0,21	1,44	1,01	0,030[4]	0,007[4]	0,008[4]

[1]теоретическое содержание, [2]анализы на ВС, [3]с поправкой на термодиффузию, [4]содержания занижены из-за неполного растворения при вскрытии пробы.

Таблица 2. Компонентный (в оксидах) состав стеклофритты БС-2, приведенный к 100% мас.

Расчетный состав, АО «ВНИИНМ»																		
Оксид	B_2O_3	Na_2O	MgO+CaO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	Fe_2O_3	SrO	ZrO_2	MoO_3	RuO_2	Rh_2O_3	PdO	Cs_2O	BaO	La_2O_3	UO_2
Содержание	15,0	24,0	3,5	9,5	41,0	0,2	1,5	3,2	0,03	0,21	0,28	0,23	0,07	0,17	0,24	0,10	0,68	0,002

По результатам РСМА, ИЭМ РАН													
Оксид	B_2O_3	Na_2O	MgO	Al_2O3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	Cr_2O_3	FeO	MoO_3	Cs_2O	La_2O_3
Среднее	16,90[1]	23,93[2]	3,19	9,63	34.47	1,59	0,32	1,05	2,30	0,19	4,24	0,36	0,75[1]	1,09
Станд. откл.	0,22	0,60	0,05	0,10	0,28	0,10	0,20	0,03	0,09	0,06	0,09	0,16	0,02	0,08

[1]анализы на ВС, [2]с поправкой на термодиффузию.

Таблица 3. Элементный состав стеклофритты БФ, приведенный к 100% мас.

Расчетный состав, АО «ВНИИНМ»											
Элемент	Li	B	O	Na	Al	P	Cl	K	Sr	Cs	Ba
Содержание	0,52	0,93	44,34	16,69	7,41	23,13	4,53	1,92	0,04	0,36	0,13
По результатам РСМА, ИЭМ РАН											
Элемент	Li	B	O	Na	Al	P	Cl	K	Cr	Fe	Sr
Среднее	–	2,32[1]	44,21[2]	20,64[3]	7,94	22,82	0,69	0,10	0,07	0,19	1,02
Станд. откл.	–	0,04	0,35	0,31	0,20	0,42	0,05	0,01	0,04	0,04	0,06

[1]анализы на ВС, [2]по стехиометрии, [3]с поправкой на термодиффузию.

Матрица —натрий-боросиликатное стекло. Материал БФ должен был включать 7,5 % мас. хлоридного электролита, содержащего литий, калий, стронций, цезий и барий, в натрий-борофосфатной стекломатрице.

Структура, фазовый и элементный составы твердых форм изучались в ИЭМ РАН (г. Черноголовка) на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) *Tescan Vega II XMU* (Tescan, Чехия) с детекторами вторичных и обратнорассеянных (отраженных) электронов для получения изображений и энергодисперсионном спектрометре *INCA Energy 450* с полупроводниковым Si(Li)-детектором *INCA x-sight* и волнодисперсионном (волновом) спектрометре *INCA Wave 700* (Oxford Instruments, Великобритания) для проведения элементного рентгеноспектрального микроанализа. В качестве препаратов использовались плоскополированные срезы измельченных стекол, запрессованных в эпоксидной смоле.

Анализ выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе поглощенных электронов 56 нА в режиме *Energy+*, при котором на энергодисперсионном спектрометре (ЭДС) определялись содержания элементов: O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Y, Zr, La, Ce, Nd, а на волновом спектрометре (ВС) одновременно определялись содержания элементов: B, Se, Rb, Sr, Mo, Cs, Ba, U. Время набора энергодисперсионных спектров — 70—100 секунд, набора данных на ВС — 40—100 секунд для каждого элемента. В качестве образцов сравнения использовались чистые природные минералы, металлы и синтетические кристаллические соединения класса чистоты «осч»: для B — $YAl_3(BO_3)_4$, для Se — PbSe, для Rb — Rb_2ReCl_6, для Sr — $SrSO_4$, для Mo — MoO_2, для Cs — Cs_2ReCl_6, для Ba — $BaSO_4$, для U — UO_2. Расчеты результатов анализов выполнялись с помощью пакета программ *The Microanalysis Suite Issue 18d +SP3 (INCA Suite version 4.15)*.

Содержания сверхлегких элементов (H, Li) методами РСМА не определяются. Концентрация кислорода в большинстве случаев рассчитывалась по стехиометрии соответствующих оксидов. При анализе составов стекол, содержащих хлоридные компоненты, кислород определялся по ЭДС спектрам. В качестве образца сравнения для кислорода использовался кварц SiO_2. Состав твердых фаз представлен в массовых процентах (% мас.) элементов или компонентов (оксидов). Результаты по необходимости приводились в сумме к 100 % или представлены в исходном виде. При их обработке использовались стандартные статистические методы.

Элементный анализ фаз выполнялся методом сканирования участков разной формы и размера для минимизации искажений при определении состава из-за термодиффузии легких элементов из зоны возбуждения электронного пучка, особенно сильно проявляющейся для некристаллических фаз (стекол) и при более высоких значениях тока поглощенных электронов на образце, используемых при наборе волновых спектров. Этот эффект учитывался при расчете содержания натрия в образцах посредством введения поправочных коэффициентов, определенных в условиях минимальной термодиффузии: при сканировании площадок с использованием минимальных значений тока при наборе спектров ЭДС.

Исследование образцов стеклофритты на СЭМ показало, что все они являются однородными некристаллическими материалами. Состав стеклофритты БС-1 совпал с результатами РСМА, полученными в АО «РИ» (табл. 1). Она содержала в достаточном количестве имитаторы РАО, кроме селена и урана. Этот материал был использован для экспериментов по выщелачиванию в исходном виде.

Результаты РСМА были подтверждены анализом растворенного образца методами масс- и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС/АЭС) на приборах Elan-6100 и Optima-4300 DV (Perkin-Elmer, США) в ИПТМ РАН (г. Черноголовка). Вскрытие навески проводилось в тефлоновой выпарной чашке в минимальном количестве плавиковой кислоты, к которой затем добавлялась 3М HNO_3 до полного растворения навески. Прозрачный раствор без включения твердых частиц переносился в полипропиленовую пробирку. Тефлоновая чашка промывалась небольшим количеством кислоты. Смыв объединялся с раствором в пробирке. Как показали результаты анализа ИСП МС/АЭС, при вскрытии пробы редкоземельные элементы переходили в раствор не полностью.

Состав стеклофритты БС-2 по данным РСМА соответствовал теоретическому (табл. 2). Из элементов РАО она содержала молибден, цезий и лантан, поэтому нужно было добавить селен, стронций и уран в необходимых количествах. Состав стеклофритты БФ не вполне соответствовал расчетному (табл. 3). Она содержала гораздо меньше (вплоть до практически полного отсутствия) элементов электролита (калий, цезий, барий), кроме стронция. Низкое содержание катионов сопровождалось сильным дефицитом хлора. Количества матричных элементов также не вполне соответствовали расчетным. Особенно сильно (более чем в два раза) отличалось в большую сторону от теоретического содержание бора. Матричный состав материала БФ было

решено не корректировать, но добавить к числу имитаторов РАО цезий.

Синтез боросодержащих стекол с дополнительными имитаторами РАО (БС-2+ и БФ+) проводился из расплавов измельченной стеклофритты базовых составов БС-2 и БФ, в которую добавлялись твердые соединения Na_2SeO_3, $Sr(NO_3)_2$, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — для стекла БС-2+ и $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, CsCl — для стекла БФ+. Поскольку шихта содержала кристаллогидраты и нитраты, перед плавкой проводилось ее обезвоживание и денитрация путем ступенчатого повышения температуры до 500 °С в течение суток с ее периодическим перетиранием.

Плавка обезвоженной и денитрированной шихты (по 25 г) проводилась в закрытых корундовых тиглях в муфельной печи с программируемым терморегулятором при 1 050 °С. Выдержка расплавов при максимальной температуре осуществлялась в течение 1 часа. Затем расплавы сливались в изложницы из стеклоуглерода. После остывания дискообразный слиток толщиной 4—6 мм (рис. 1) легко извлекался из формы и механически измельчался для исследования материала и дальнейших экспериментов.

Синтез стекол с радионуклидами, обозначенных далее «+рн», проводился из измельченных стекол с имитаторами РАО БС-1, БС-2+ и БФ+, в которые добавлялись азотнокислые водные растворы (1 мл $3 \cdot 10^5$ Бк/мл ^{99}Tc, 0,5 мл $2{,}4 \cdot 10^4$ Бк/мл ^{239}Pu и 0,5 мл $2{,}9 \cdot 10^4$ Бк/мл ^{241}Am на 2 г шихты). Шихта сушилась и денитрировалась в том же режиме, что для стекол БС-2+ и БФ+, но без перетирания. После часовой выдержки в печи при температуре 1050 °С расплавы с радионуклидами (по 2 г) охлаждались на воздухе в корундовых тиглях, вынутых из печи. Стекло из них извлекалось после механического измельчения. Параллельно проводился холостой (без радионуклидов) синтез с каждым составом шихты («+0») для изучения фазового и элементного составов синтезированных стекол. После получения образцов, включающих радионуклиды, был проведен радиохимический анализ для контроля их содержания, что было особенно важно в случае технеция, так как для этого элемента возможен унос при нагреве до температуры плавления фритты. Твердые пробы вскрывались по описанной выше методике.

В качестве глинистого барьерного материала использовался сухой дисперсный глинистый материал ХБГП, полученный из бентонита месторождения «10-й Хутор», предоставленного ООО «Бентонит Хакасии» (г. Черногорск). Его минеральный состав был определен методом количественного рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра *X'Pert PRO MPD* (PANalytical, Нидерланды) в ФГБУ «ВИМС» (г. Москва) в % мас.: монтмориллонит — 71, каолинит — 4, кварц — 12, калиевый полевой шпат — 4, плагиоклаз — 5, иллит — 1, кальцит — 3, пирит — следы. По результатам РСМА состав монтмориллонита соответствовал кристаллохимической формуле

$$(Na_{0.10}K_{0.05}Mg_{0.08}Ca_{0.10})_{0.33}(Mg_{0.25}Fe_{0.21}Ti_{0.03}Al_{1.51})_{2.00}(Al_{0.06}Si_{3.94})O_{10}(OH)_2.$$

Растворы модельной ПВ для экспериментов по выщелачиванию боросодержащих стекол с имитаторами РАО и радионуклидами были приготовлены из реагентов $CaCl_2$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $NaHCO_3$ и дистиллированной воды в соответствии с составом ПВ на Енисейском участке НКМ [24]. Величина pH доводилась до необходимого значения добавлением 0,1 моль/л раствора соляной кислоты. Анализ ИСП МС/АЭС состава и значения pH модельной ПВ, использованной для экспериментов по выщелачиванию, представлен в табл. 4.

Таблица 4. Элементный состав и значения pH модельных растворов ПВ и БВ по данным анализов ИСП АЭС/МС, мг/л

мг/л	Li	B	Na	Mg	Al	Si	S	K
ПВ	0,0001	0,012	73	8,4	0,003	0,10	11,2	0,04
БВ	0,014	0,038	102	2,4	0,09	4,1	14,3	6,7
мг/л	Ca	Fe	Rb	Sr	Mo	Ba	U	pH
ПВ	22,1	0,005	0,0003	0,01	0,0003	0,0002	0,00002	8,1
БВ	5,4	0,022	0,005	0,21	0,015	0,016	0,0013	8,92

Бентонитовая вода (БВ) готовилась из модельной ПВ и бентонита ХБГП при отношении глины к модельной воде, равном 20 г/л. Модельная подземная вода контактировала с барьерным материалом в течение 4 недель при периодическом перемешивании раствора. По истечении 28 суток раствор центрифугировался со скоростью 6600 об./мин в течение 20 минут. Анализ ИСП МС/АЭС состава и значения pH модельного раствора БВ, использованного для экспериментов по выщелачиванию, представлен в табл. 4. При взаимодействии с бентонитом раствор насыщался Na, Si, S, K, Sr, Ba, содержание Mg, Ca уменьшалось, значение pH увеличивалось.

Выщелачивание модельных боросодержащих стекол с имитаторами РАО и радионуклидами проводилось в условиях, аналогичных ПГЗРО, что выражалось в отсутствии при этом водообмена, главным следствием чего было максимальное насыщение выщелатов матричными компонентами и элементами РАО. Это достигалось увеличением продолжительности экспериментов без смены раствора до тех пор, пока

концентрации (удельные активности) элементов (радионуклидов) в нем не стабилизировались. Для определения равновесных уровней насыщения выщелачивающих растворов компонентами модельных матриц были поставлены серии экспериментов при 25 °С, 90 °С и 150 °С продолжительностью 5—7 календарных месяцев (в зависимости от температуры).

В качестве исходных материалов использовались: модельная ПВ и бентонит, как постоянно присутствующая в ПГЗРО буферная фаза, или БВ, и измельченные образцы синтезированных стекол с имитаторами РАО (БС-1, БС-2+, БФ+) и радионуклидами (БС-1+рн, БС-2+рн, БФ+рн).

При изучении выщелачивания стекол с имитаторами РАО все исходные материалы загружались вместе: для опытов при температуре 25 °С — в герметичные полипропиленовые пробирки объемом 50 см^3, для опытов при температуре 90 °С — в стеклянные колбы с притертой пробкой объемом 250 см^3, для опытов при температуре 150 °С — в тефлоновые вкладыши для автоклавов объемом 60 см^3 в соотношениях стекло : бентонит : модельная ПВ — 1 г : 1 г : 40 см^3 (25 °С), 2 г : 2 г : 200 см^3 (90 °С) и 1 г : 1 г : 40 см^3 (150 °С).

Эксперименты при повышенных температурах проводились в сушильном шкафу с автоматическим терморегулятором. В процессе опытов гетерофазные экспериментальные системы периодически взбалтывались для перемешивания фаз и выравнивания концентраций элементов в объеме раствора.

С периодичностью один раз в месяц из опытов при 25 °С и 90 °С отбирались пробы растворов от 5 до 1 см^3 в зависимости от температуры и продолжительности опытов для определения значения pH и концентрации матричных элементов и имитаторов РАО. Отбор проб из автоклавов при 150 °С был невозможен без нарушения целостности экспериментальных систем, поэтому эти опыты ставились сериями по 5 одинаково снаряженных автоклавов, по одному опыту из каждой серии завершали с периодичностью примерно в один месяц. После охлаждения до комнатной температуры жидкая фаза отделялась фильтрованием, из нее отбирались пробы для анализов. Все измерения и исследования для растворов проводились при комнатной температуре. Твердые продукты перед подготовкой образцов для электронной микроскопии сушились при 95 °С.

Эксперименты по выщелачиванию радионуклидов из стекломатриц также проводились при комнатной температуре. В пластиковом флаконе навеска измельченного стекла (примерно 1 г) приводилась в контакт с БВ (50 см^3). Отбор проб выщелатов производился раз в две недели. Для технеция аликвота составляла 1 мл, для систем, содержащих актиниды, — 4 мл. Полученные образцы выщелатов анализировались на содержание радионуклидов: для ^{99}Tc — прямым измерением методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии на автоматическом жидко-сцинтилляционном низкофоновом альфа-бета-спектрометре *Tri-Carb 3180TR/SL* (Perkin Elmer, США) с использованием сцинтиллятора *Optiphase Hisafe 3* (Perkin Elmer, США) при соотношении сцинтиллятор : аликвота = 10 : 1, для актинидов — методом альфа-спектрометрии после разделения проб экстракционной хроматографией. Счетный образец получался путем электролитического осаждения радионуклидов из этих образцов на стальную подложку. Измерение активности трансурановых элементов проводилось с использованием альфа-спектрометра многоканального с полупроводниковым детектором *Alpha Aria* («АМЕТЕК», торговая марка «ORTEC», США).

Введение дополнительных имитаторов элементов РАО и радионуклидов в состав стекол

Внешний вид стекол БС-1, БС-2+ и БФ+ с дополнительно введенными в их состав имитаторами элементов РАО (селен, стронций, уран в БС-2+ и цезий в БФ+) показан на рис. 1. Стекло БС-2+ было темно-коричневым полупрозрачным, стекло БФ+ — зеленым прозрачным. СЭМ-исследования стекол после их переплавки (рис. 2) показали отсутствие кристаллических фаз и ликвации. В более вязких боросиликатных стеклах сохранились газовые пузырьки. Даже в случаях двух- и трехкратной переплавки, а также при медленном остывании расплавов с минимальной скоростью до 5 °С/час кристаллизации ни в одном случае не наблюдалось. Все составы показали в этом отношении высокую устойчивость.

Результаты РСМА и ИСП МС/АЭС элементного состава стекол, синтезированных из стеклофритты базовых составов БС-2 и БФ с добавлением имитаторов радионуклидов, представлены в табл. 5 и 6. Эти стекла были проанализированы более тщательно, чем исходная стеклофритта: наличие всех имитаторов РАО было определено на волновом спектрометре. Содержания матричных элементов и имитаторов РАО в стекле БС-2+ незначительно отличались от их содержаний в стеклофритте БС-2, определенных на ЭДС (табл. 5). Добавки селена, стронция и урана соответствовали предварительному расчету. Концентрации всех элементов, кроме лантана, находились в хорошем согласии с их определением методом ИСП-АЭС/МС в растворах вскрытых проб стекла.

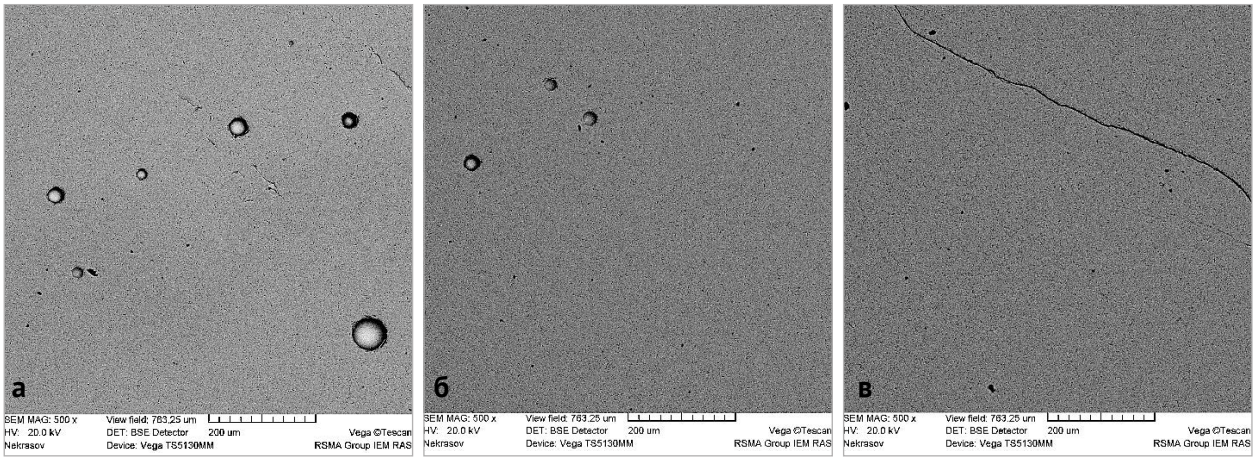

Рис. 2. СЭМ-изображения в отраженных электронах образцов стекол с имитаторами элементов РАО, синтезированных параллельно с добавлением в стекла радионуклидов: а — БС-1+0, б — БС-2+0, в — БФ+0

Таблица 5. Компонентный (в оксидах) состав стекла БС-2+ с добавками имитаторов элементов РАО, приведенный к 100 % мас.

Оксид	B_2O_3	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	Cr_2O_3	FeO
По результатам РСМА, ИЭМ РАН											
Среднее	15,76[1]	23,20[2]	3,01	9,99	33,41	1,49	0,30	1,29	2,49	0,21	4,13
Станд. откл.	0,28	0,55	0,10	0,08	0,38	0,11	0,16	0,09	0,13	0,12	0,11
По результатам ИСП-АЭС/МС, ИПТМ РАН											
Содержание	11,69	25,91	2,86	10,33	38,65	1,33	0,30	1,24	1,82	0,13	3,56
Оксид	**SeO_2**	**SrO**	**ZrO_2**	**MoO_3**	**RuO_2**	**Rh_2O_3**	**PdO**	**Cs_2O**	**BaO**	**La_2O_3**	**UO_2**
По результатам РСМА, ИЭМ РАН											
Среднее	0,581	0,62[1]	0,21	0,39[1]	0,03	0,13	0,08	0,68[1]	0,08[1]	1,19	0,74[1]
Станд. откл.	0,03	0,03	0,17	0,02	0,04	0,09	0,02	0,04	0,02	0,14	0,01
По результатам ИСП-АЭС/МС, ИПТМ РАН											
Содержание	0,43	0,41	0,14	0,20	НО[3]	НО[3]	НО[3]	0,52	0,061	0,010[4]	0,39

[1]анализы на ВС, [2]с поправкой на термодиффузию, [3]не определялись, [4]содержание занижено из-за неполного растворения при вскрытии пробы.

Таблица 6. Элементный состав стекла БФ+ с добавками имитаторов элементов РАО, приведенный к 100 % мас.

Элемент	Li	B	O	Na	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Sr	Cs	Ba
По результатам РСМА, ИЭМ РАН															
Среднее	0,52[1]	1,25[2]	45,75[3]	20,20[4]	8,12	–	22,33	0,73	0,09	–	0,06[2]	0,18[2]	0,22	0,54[2]	0,02[2]
Станд. откл.	–	0,09	0,59	0,29	0,46	–	0,82	0,05	0,05	–	0,02	0,02	0,02	0,04	0,01
По результатам ИСП-АЭС/МС, ИПТМ РАН															
Содержание	0,14	2,33	47,47[5]	18,68	7,90	3,82	18,65	НО[6]	0,11	0,09	0,04	0,20	0,14	0,41	0,04

[1]теоретическое содержание, [2]анализы на ВС, [3]по результатам анализа, [4]с поправкой на термодиффузию, [5]по стехиометрии, [6]не определялся.

Состав стекла БФ+ представлен в табл. 6 в массовых процентах элементов, а не компонентов, как для других стекол, а содержание кислорода взято по результатам анализа. Это обусловлено тем, что при дефиците хлора, наблюдавшемся в стекле БФ+ и в исходной стеклофритте БФ, корректно связать с ним какие-то конкретные катионы целиком или частично невозможно.

Несмотря на то, что к стеклофритте БФ был добавлен хлорид цезия из расчета, чтобы содержание цезия в стекле составило не менее 0,5 % мас., в стекле БФ+ концентрация хлора по сравнению с исходной стеклофриттой БФ практически не изменилась, а содержание бора уменьшилось почти вдвое. Это может быть следствием уноса анионов (бора и хлора) из бор-хлор-фосфатного расплава при температуре 1050 °С даже за непродолжительное время (1 час) из закрытых тиглей. Количество стронция также уменьшилось по сравнению с анализом исходной стеклофритты БФ (табл. 3). Однако это может быть связано с более точным определением концентрации

стронция на волновом спектрометре по сравнению с ЭДС. Содержание остальных элементов в стекле БФ+ практически не изменилось. Присутствие лития в стекле БФ+, хоть и в меньшем количестве, чем это предполагалось по расчетам АО «ВНИИНМ», подтверждено анализом ИСП АЭС.

Стекла с добавлением радионуклидов были приготовлены из стеклофритты БС-1 и стекол БС-2+ и БФ+. Об их структуре можно судить по результатам параллельных холостых (без радионуклидов) опытов по синтезу (рис. 2). Все они были гомогенные, без присутствия кристаллических фаз. Содержание радионуклидов в образцах стекол приведено в табл. 7. Соотношение удельной активности америция и плутония как во вносимой метке, так и во всех полученных образцах стекла составило 1,2. Однако их суммарное содержание оказалось на 30—70 % ниже теоретического. Наибольшая разница наблюдалась для борофосфатного стекла БФ+, наименьшая — для боросиликатного стекла БС-2+. Потеря технеция при варке боросиликатных стекол была такой же, как для актинидов: 30 % — для стекла БС-2+, 80 % — для стекла БС-1. Для борофосфатного стекла БФ она была более ощутима — в 4,2 раза по сравнению с расчетным содержанием.

Таблица 7. Содержание радионуклидов (рн) в образцах синтезированных стекол, Бк/г

Радионуклид	^{99}Tc	^{239}Pu	^{241}Am
БС-1+рн	$8{,}53\cdot10^{4}$	$7{,}98\cdot10^{3}$	$9{,}58\cdot10^{3}$
БС-2+рн	$1{,}19\cdot10^{5}$	$9{,}18\cdot10^{3}$	$1{,}10\cdot10^{4}$
БФ+рн	$3{,}60\cdot10^{4}$	$6{,}97\cdot10^{3}$	$8{,}36\cdot10^{3}$

Изменение элементного состава и структуры стекол при выщелачивании

Образование выщелоченного слоя на образцах боросодержащих стекол при их длительном взаимодействии с модельной ПВ в присутствии бентонита показано на примере результатов экспериментов при температуре 150 °С, при которой достигался максимальный эффект выщелачивания. Стекло БС-1 испытывало минимальные изменения, локализованные на внешней поверхности зерен (рис. 3). Состав этих участков отличался от внутренней части зерен пониженным содержанием B, Na, Sr, Mo, Cs и повышенным Al, Ca, Zr и редкоземельных элементов (табл. 8).

Сумма содержаний (элементов) стеклофазы образцов всегда была близка к 100 %. Для того чтобы было удобнее сравнивать состав стеклофазы после выщелачивания из табл. 8—10 со значениями исходных составов в табл. 1—3, 5 и 6,

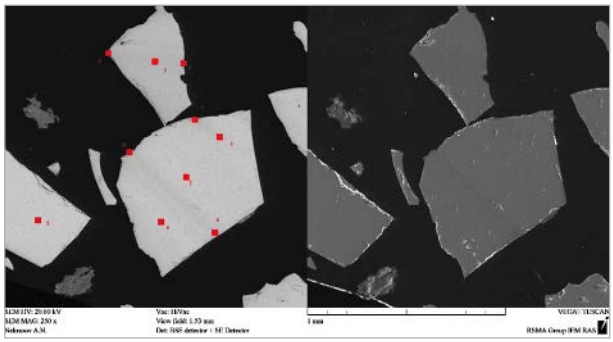

Рис. 3. СЭМ-изображения в отраженных электронах с точками анализов (слева) и вторичных электронах (справа) образца стекла БС-1 после выщелачивания в модельной ПВ в присутствии бентонита при температуре 150 °С в течение 78 суток

содержания были приведены в сумме к 100 %. Анализы выщелоченного слоя не приведены к 100 % для того, чтобы видеть реальное изменение плотности образцов, которое приводит к понижению суммы. Данный показатель для выщелоченного слоя БС-1 понизился относительно фазы стекла на 26 %. Изменение состава образцов при выщелачивании более точно отражают диаграммы отношения исходных, не приведенных к сумме 100 %, содержаний компонентов (элементов) в выщелоченном слое и стекле. Для стекла БС-1 такая диаграмма показана на рис. 4.

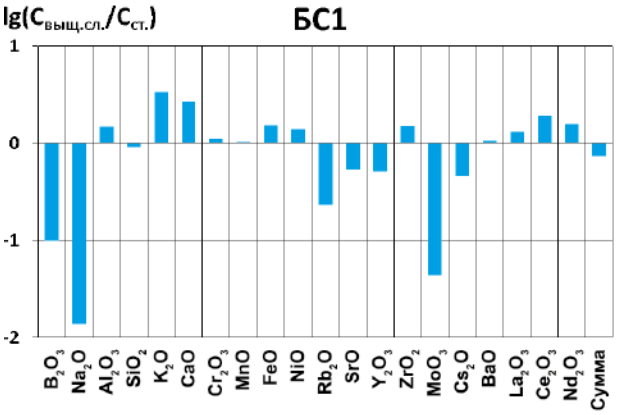

Рис. 4. Распределение элементов между выщелоченным слоем и стеклом образца БС-1 после выщелачивания в модельной ПВ в присутствии бентонита при температуре 150 °С в течение 78 суток

Стекло БС-2+ при температуре 150 °С выщелачивалось более интенсивно. За те же 78 суток толщина его выщелоченного слоя стала заметно больше, чем у стекла БС-1 (рис. 5). Из стекла в раствор переходили элементы B, Na, Al, P, K, Se, Mo, Cs, а Mg, Ca, Fe и La накапливались в выщелоченном слое (табл. 9, рис. 6), плотность которого понизилась относительно стекла БС-2+ на 33 %.

Таблица 8. Компонентный (в оксидах) состав стекла и выщелоченного слоя зерен образца БС-1 после выщелачивания в модельной ПВ в присутствии бентонита при температуре 150 °С в течение 78 суток по результатам РСМА, % мас.

Оксид	Li_2O	B_2O_3[1]	Na_2O[2]	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Cr_2O_3	MnO	FeO	NiO	Rb_2O[1]	SrO[1]	Y_2O_3	ZrO_2	MoO_3[1]	Cs_2O[1]	BaO[1]	La_2O_3[1]	Ce_2O_3	Nd_2O_3	Сумма
Стекло																						
Среднее	2,80[3]	16,20	12,41	1,75	48,94	0,07	1,81	0,59	1,94	0,23	0,11	0,05	0,85	0,54	1,75	0,21	1,44	1,14	6,11	0,28	0,79	100,00[4]
Станд. откл.	–	0,83	0,21	0,21	2,28	0,03	0,15	0,06	0,19	0,08	0,08	0,01	0,07	0,14	0,39	0,03	0,12	0,09	0,48	0,24	0,18	–
Выщелоченный слой																						
Среднее	–	1,60	0,17	2,60	44,60	0,23	4,80	0,66	1,98	0,35	0,16	0,01	0,46	0,28	2,64	0,01	0,66	1,22	8,13	0,53	1,25	72,35[5]
Станд. откл.	–	0,60	0,10	0,24	3,57	0,05	0,36	0,15	0,51	0,08	0,09	0,01	0,12	0,24	0,43	0,01	0,06	0,28	0,86	0,29	0,32	–

[1]анализы на ВС, [2]с поправкой на термодиффузию, [3]теоретическое содержание, [4]сумма приведена к 100 %, [5]исходная сумма.

Таблица 9. Компонентный (в оксидах) состав стекла и выщелоченного слоя зерен образца БС-2+ после выщелачивания в модельной ПВ в присутствии бентонита при температуре 150 °С в течение 78 суток по результатам РСМА, % мас.

Оксид	B_2O_3[1]	Na_2O[2]	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	Cr_2O_3	FeO
Стекло											
Среднее	15,58	23,82	3,26	9,77	34,31	1,41	0,31	1,16	2,06	0,23	3,69
Станд. откл.	0,33	0,17	0,17	0,13	0,25	0,13	0,19	0,05	0,15	0,10	0,10
Выщелоченный слой											
Среднее	0,67	0,49	9,28	1,98	39,46	0,28	0,13	0,24	3,17	0,09	7,19
Станд. откл.	–	0,24	0,35	0,16	0,91	0,08	0,10	0,07	0,14	0,06	0,36
Оксид	**SeO_2**[1]	**SrO[1]**	**ZrO_2**	**MoO_3[1]**	**RuO_2**	**PdO**	**Cs_2O[1]**	**BaO[1]**	**La_2O_3[1]**	**UO_2[1]**	**Сумма**
Стекло											
Среднее	0,50	0,56	0,22	0,28	0,10	0,11	0,72	0,08	1,33	0,46	99,99[3]
Станд. откл.	0,04	0,01	0,17	0,01	0,04	–	0,01	0,01	0,02	0,02	–
Выщелоченный слой											
Среднее	0,02	0,46	0,23	0,01	0,12	0,16	0,04	0,08	3,95	0,40	68,45[4]
Станд. откл.	0,02	0,08	0,17	–	–	0,16	0,03	0,02	0,09	0,03	–

[1]анализы на ВС, [2]с поправкой на термодиффузию, [3]сумма приведена к 100 %, [4]исходная сумма.

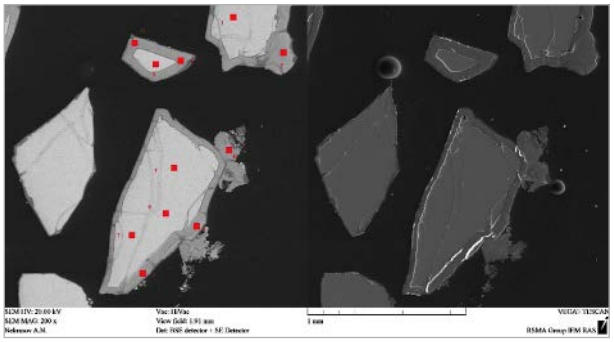

Рис. 5. СЭМ-изображения в отраженных электронах с точками анализов (слева) и вторичных электронах (справа) образца стекла БС-2+ после выщелачивания в модельной ПВ в присутствии бентонита при температуре 150 °С в течение 78 суток

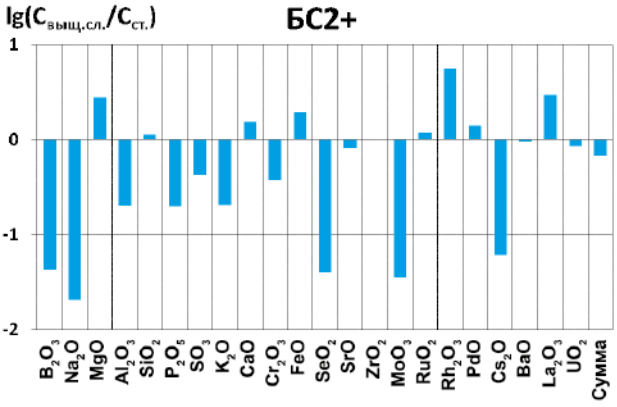

Рис. 6. Распределение элементов между выщелоченным слоем и стеклом образца БС-2+ после выщелачивания в модельной ПВ в присутствии бентонита при температуре 150 °С в течение 78 суток

Таблица 10. Элементный состав стекла и выщелоченного слоя зерен образца БФ+ после выщелачивания в модельной ПВ в присутствии бентонита при температуре 150 °С в течение 78 суток по результатам РСМА, % мас.

Элемент	Li	B[1]	O[2]	Na[3]	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Sr[1]	Cs[1]	Ba[1]	Сумма
Стекло																
Среднее	0,52[4]	1,46	47,09	18,63	9,58	0,26	20,61	0,58	0,13	0,10	0,08	0,26	0,20	0,49	0,01	100,00[5]
Станд. откл.	–	0,11	0,67	0,46	0,44	0,03	0,51	0,03	0,04	0,05	0,07	0,02	0,02	0,02	0,01	–
Выщелоченный слой																
Среднее	–	–	30,15	3,43	10,29	0,36	13,73	0,08	0,12	0,46	0,05	0,41	0,25	0,07	0,02	59,4[6]
Станд. откл.	–	–	2,54	0,76	0,63	0,01	0,76	0,01	0,02	0,07	0,001	0,01	0,01	0,01	0,001	–

[1]анализы на ВС, [2]по результатам анализа, [3]с поправкой на термодиффузию, [4]теоретическое содержание, [5]сумма приведена к 100 %, [6]исходная сумма.

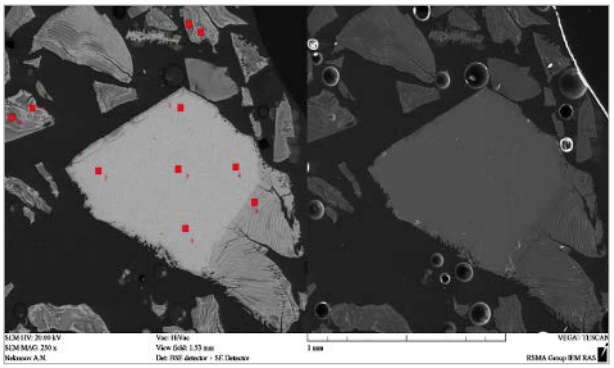

Рис. 7. СЭМ-изображения в отраженных электронах с точками анализов (слева) и вторичных электронах (справа) образца стекла БФ+ после выщелачивания в модельной ПВ в присутствии бентонита при температуре 150 °С в течение 78 суток

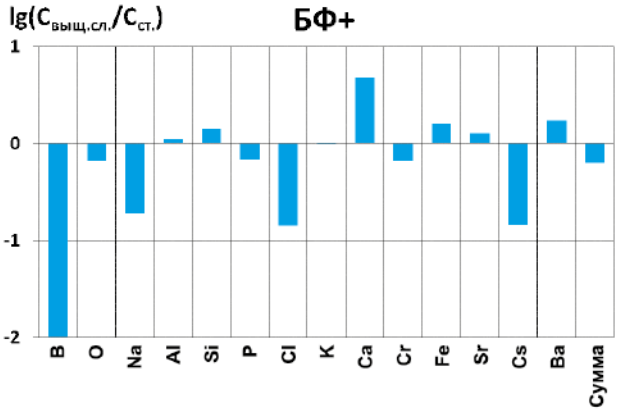

Рис. 8. Распределение элементов между выщелоченным слоем и стеклом образца БФ+ после выщелачивания в модельной ПВ в присутствии бентонита при температуре 150 °С в течение 78 суток

Самую низкую устойчивость к выщелачиванию при 150 °С из исследованных имело стекло БФ+. Его мелкие зерна переходили в раствор практически целиком, крупные — имели широкую, но неравномерную окантовку выщелоченным слоем (рис. 7). Также обращает на себя внимание послойная (полосчатая) структура формирования выщелоченного слоя, при том что смены выщелата не производилось и связанная с этим слоистость [20], [21] не могла образоваться. Из стекла БФ+ активно переходили в раствор элементы B, Na, P, Cl и Cs, в то время как Ca и Fe накапливались в выщелоченном слое (табл. 10, рис. 8), плотность которого понизилась относительно стекла БФ+ на 36 %.

Элементный состав и pH выщелатов

Результаты выщелачивания стекол с имитаторами РАО БС-1, БС-2+ и БФ+ модельной ПВ в присутствии бентонита при комнатной температуре показаны на рис. 9. На этом и следующих рисунках отражены результаты по главным матричным элементам (B, Na, Si) и имитаторам РАО (Sr, Mo, Cs, La), которые присутствовали во всех изученных стеклах.

Значения pH выщелатов достаточно быстро стабилизировались на уровне 10 единиц для боросиликатных стекол и 8,5 единиц — для борофосфатного. Таким образом, именно состав стекла, а не присутствие бентонита, определял кислотность выщелатов. Выщелачивание матричных элементов и имитаторов РАО во всех экспериментальных системах увеличивалось со временем и достигло состояния, близкого к насыщению выщелатов. Концентрации главных матричных элементов в выщелатах составили от нескольких десятков до нескольких сотен мг/л, а имитаторов РАО — от долей до нескольких мг/л. Натрий из всех стекол переходил в раствор примерно одинаково, но для большинства элементов его концентрация в выщелатах уменьшалась в ряду БС-1 > БС-2+ > БФ+. Достигнутые концентрации элементов в выщелатах не находились в какой-либо зависимости от их содержания в стеклах, а определялись растворимостью соединений элементов в каждой из модельных техногенно-геохимических систем.

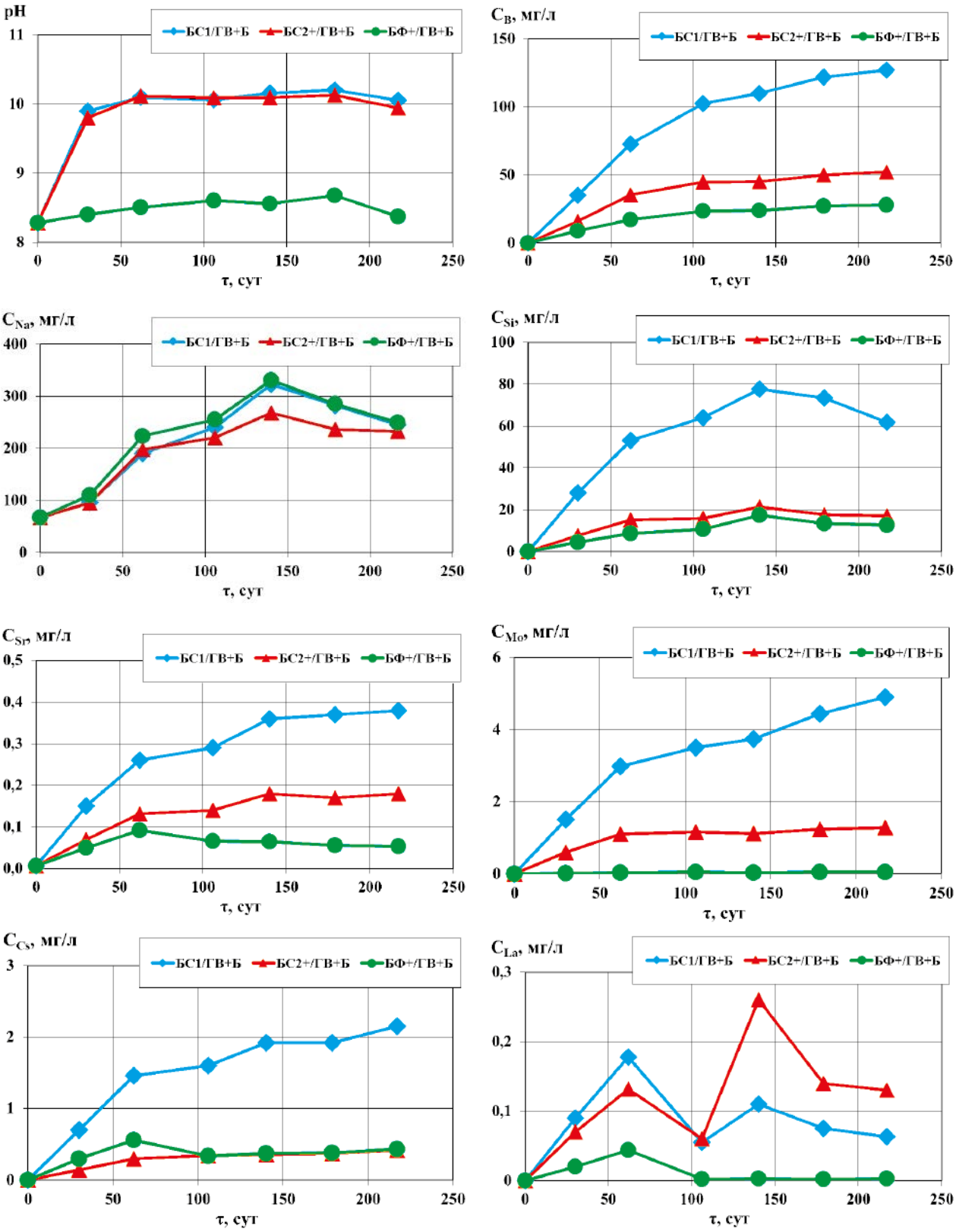

Рис. 9. Изменение величины pH и концентрации матричных элементов и имитаторов РАО в выщелатах боросодержащих стекол модельной ПВ в присутствии бентонита при температуре 25 °С

То же самое наблюдение относится к результатам выщелачивания радионуклидов ^{99}Tc, ^{239}Pu, ^{241}Am из боросодержащих стекол в БВ (рис. 10). Для технеция происходило слабое повышение удельной активности выщелатов до 2 Бк/мл для боросиликатного стекла БС-2+Тс и до 4 Бк/мл — для борофосфатного стекла БФ+Тс. Для боросиликатного стекла БС-1+Тс наблюдалось значительное увеличение концентрации радионуклида в выщелате в течение 8 месяцев, поэтому

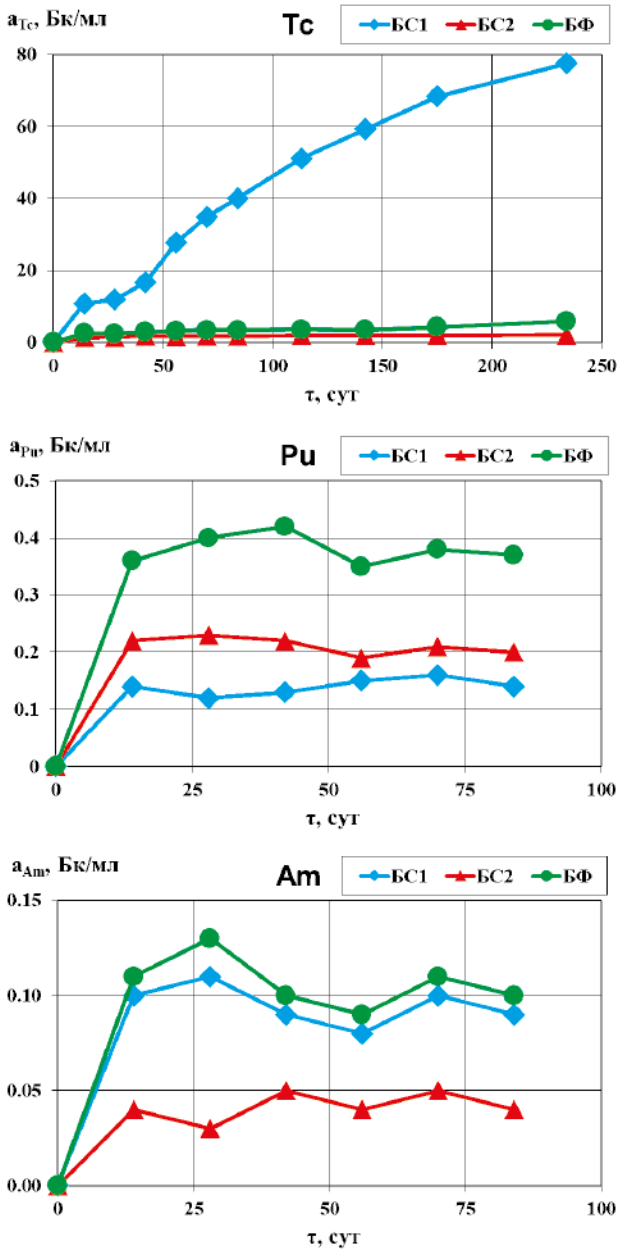

Рис. 10. Изменение удельной активности радионуклидов в выщелатах боросодержащих стекол БВ при температуре 25 °С

полученная предельная величина удельной активности (около 80 Бк/мл) не является равновесной и может быть использована только как предельно низкая оценка концентрации насыщения.

Выщелачивание актинидов было очень невелико, и радиоактивность выщелата оставалась практически неизменной на протяжении всего процесса. Для плутония средняя удельная активность в выщелатах разных стекол составила 0,14—0,38 Бк/мл, для америция — 0,04—0,11 Бк/мл.

Увеличение температуры до 90 °С привело к небольшой коррекции значений pH и существенным изменениям концентраций элементов в выщелатах стекол (рис. 11). Значение pH выщелатов осталось неизменным для боросиликатных стекол БС-1 и БС-2+, но понизилось до 7,8 для борофосфатного стекла БФ+. Концентрация бора незначительно увеличилась в выщелате стекла БС-1, более заметно (в 2 раза) — в выщелате БС-2+, а в выщелате БФ+ — в 10 раз (до 250—300 мг/л). Концентрация натрия так же значительно (в 5 раз) увеличилась только в выщелате стекла БФ+ и достигла 1,8 г/л. Кремний более активно по сравнению с комнатной температурой выщелачивался из стекла БС-2+ (концентрация увеличилась почти в 10 раз), чем из БС-1 (увеличение в 3 раза), но при этом его максимальное значение было по-прежнему выше в выщелате стекла БС-1 (260 г/л).

Выщелачивание Sr и Mo из всех стекол изменилось незначительно, однако скорость достижения равновесных концентраций для этих элементов увеличилась больше, чем для других, что хорошо видно из сравнения рис. 9 и 11. Эту тенденцию подтверждают содержания цезия и лантана с той разницей, что они значительно выросли по сравнению с комнатной температурой. Концентрация цезия максимально увеличилась для выщелата стекла БФ+ (в 30 раз), а лантана — для выщелата БС-2+ (в 5 раз).

Ряд стекол по степени выщелачивания Si, Sr и Mo остался прежним (БС-1 > БС-2+ > БФ+), как при комнатной температуре, при уменьшении амплитуды различий. Элементы B, Na и Cs максимально выщелачивались из борофосфатного стекла, а из боросиликатных — немного больше из стекла БС-1. Лантан, содержавшийся в них, значительно сильнее выщелачивался из БС-2+. Количество в выщелатах главных матричных элементов и имитаторов РАО, за исключением Sr и Mo, с ростом температуры до 90 °С сильно повысилось, и их общая соленость увеличилась до нескольких грамм на литр. Некоторое влияние на рост концентрации отдельных элементов в выщелатах с повышением температуры оказало уменьшение их сорбции на бентоните, но главную роль сыграли понижение устойчивости стекол к выщелачиванию (скорость достижения равновесия) и увеличение растворимости соединений матричных элементов и имитаторов РАО.

Эта тенденция еще более усилилась при повышении температуры выщелачивания до 150 °С (рис. 12). Особенно сильно увеличилось значение pH выщелата стекла БС-2+ (до 11,5), что свидетельствует о существенной потере им устойчивости к выщелачиванию. В выщелатах борофосфатного стекла и боросиликатного стекла БС-2+ значительно выросли концентрации

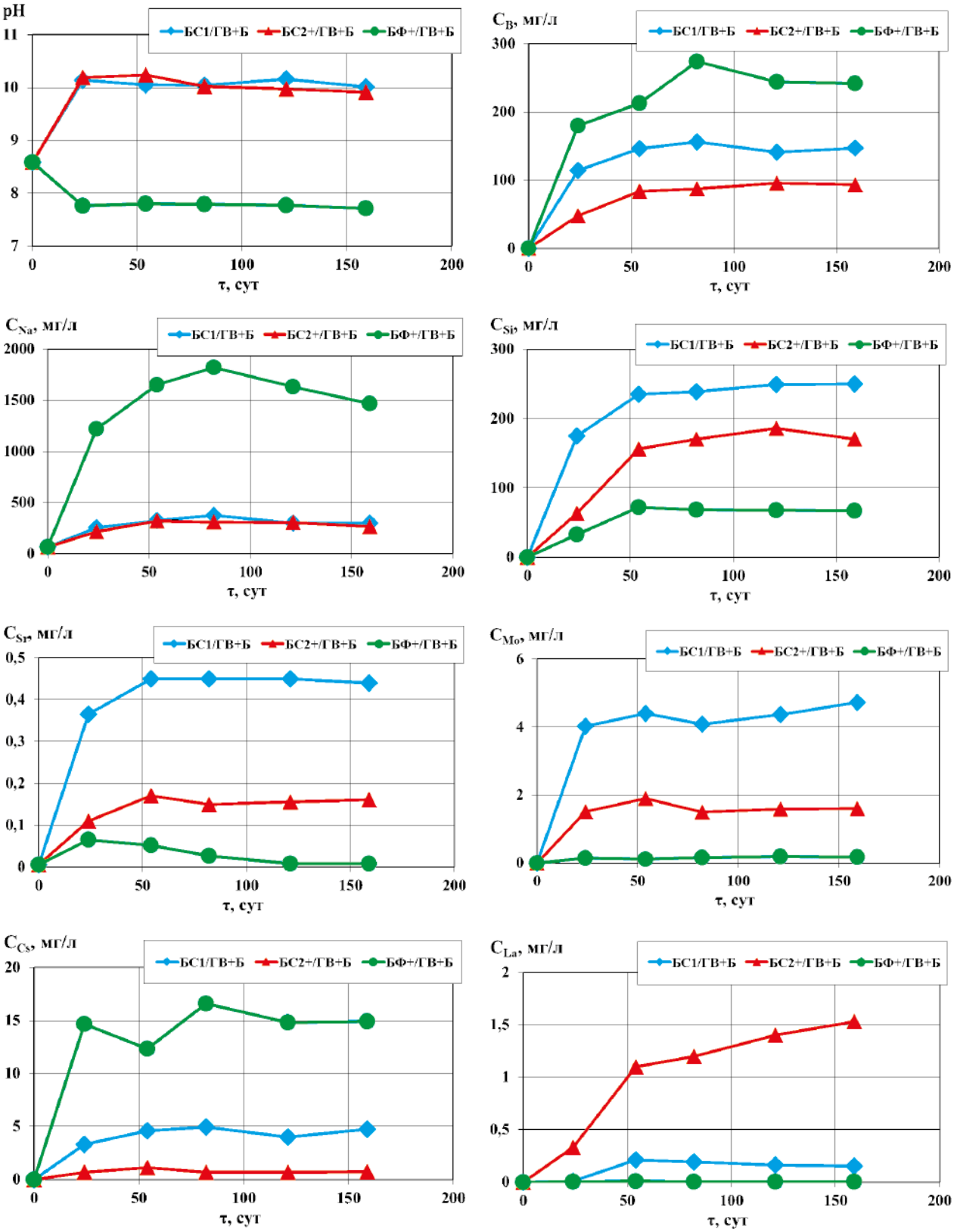

Рис. 11. Изменение величины pH и концентрации матричных элементов и имитаторов РАО в выщелатах боросодержащих стекол модельной ПВ в присутствии бентонита при температуре 90 °С

матричных элементов. Соленость выщелатов этих стекол при температуре 150 °С приблизилась к 8 и 5 г/л соответственно. Главными элементами раствора, определявшими солевую нагрузку, были B, Na, Si, P, имевшие в выщелатах концентрации до нескольких г/л. Меньше других стекол температура повлияла на боросиликатное стекло БС-1, которое при 150 °С оказалось самым устойчивым. Его выщелат оказался наименее соленым (< 1 г/л).

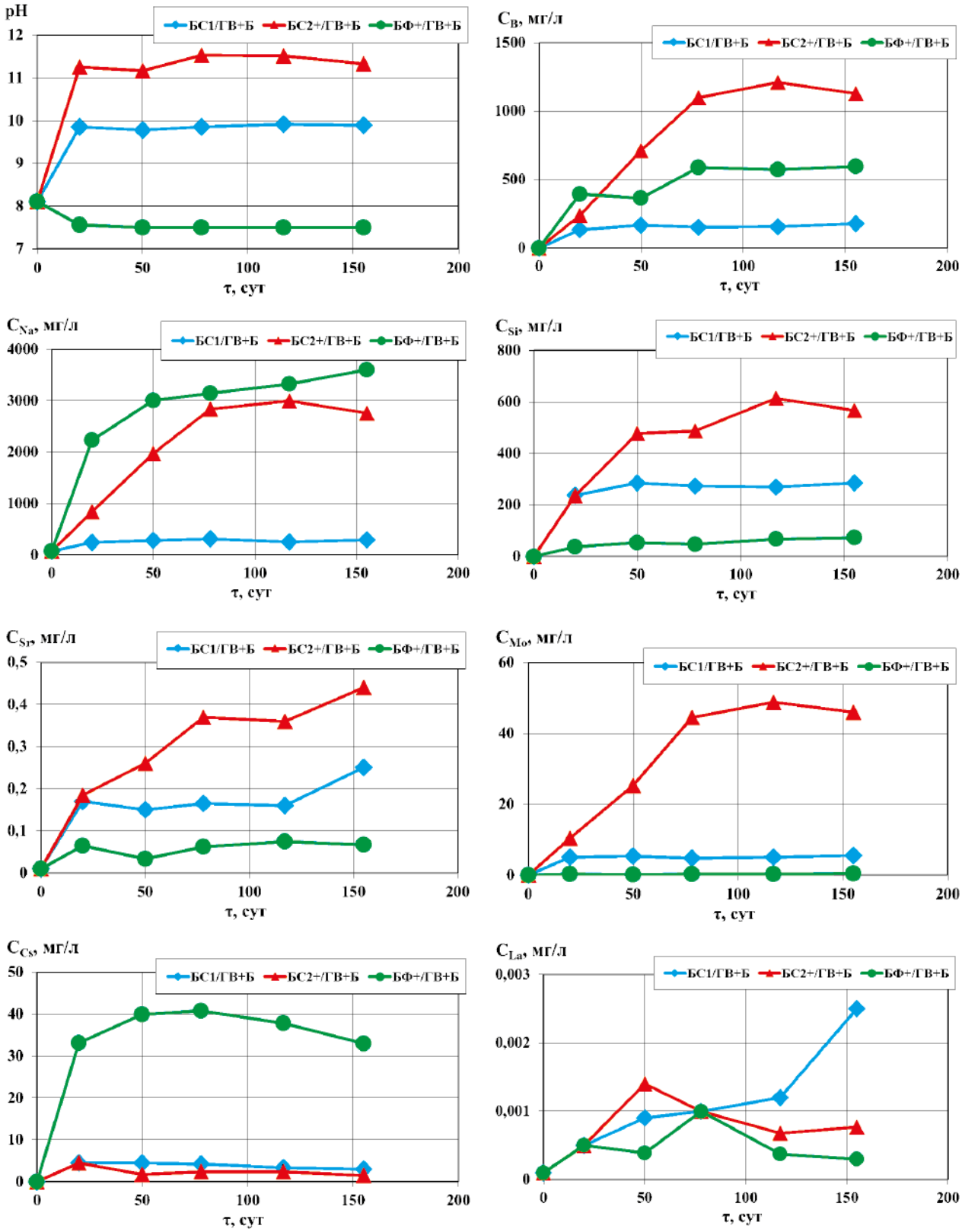

Рис. 12. Изменение величины pH и концентрации матричных элементов и имитаторов РАО в выщелатах боросодержащих стекол модельной ПВ в присутствии бентонита при температуре 150 °С

Концентрации имитаторов РАО в выщелатах стекол изменились по-разному. Для стронция их уровень остался прежним, но он больше других выходил в выщелат из стекла БС-2+. Концентрации молибдена и цезия увеличились (молибдена — в выщелате стекла БС-2+, цезия — в БФ+), а концентрация лантана понизилась во всех выщелатах.

Ряды выщелачивания разных элементов из различных по составу стекол проявили большую вариативность. Однако ряд БС-1 > БС-2+ > БФ+,

характерный для комнатной температуры, и ряд БФ+ > БС-1 > БС-2+, характерный для температуры 90 °С, не наблюдались для выщелатов при 150 °С ни для одного из описанных элементов. Стекла БФ+ и БС-2+ для всех элементов показали самую низкую устойчивость, а стекло БС-1 — наиболее высокую.

Таким образом, повышение температуры от комнатной до 150 °С по-разному повлияло на стабильность изученных стекол к выщелачиванию подземной водой в присутствии бентонита в статических условиях. Борофосфатное стекло БФ+ при всех температурах обладало минимальной или средней устойчивостью. Боросиликатное стекло БС-1, наименее стабильное при комнатной температуре, с ее повышением превратилось в самое устойчивое стекло относительно остальных. Противоположное изменение произошло с боросиликатным стеклом БС-2+. Оно было наиболее устойчивым при низкой температуре, но стало одним из самых нестабильных при ее повышении. Инверсия устойчивости боросиликатных стекол произошла при температуре около 100 °С.

Обсуждение результатов

Синтез и термические испытания боросиликатных и борофосфатных стекол показали, что их расплавы очень устойчивы к кристаллизации в отличие от алюмофосфатных составов [24], [29]. Это свойство боросодержащих расплавов благоприятно для получения требуемой по критериям приемлемости [2] степени гомогенности стекол при разных режимах их охлаждения. Проведенные эксперименты по выщелачиванию боросодержащих стекол с радионуклидами и имитаторами РАО также выявили их высокую стабильность, при этом различную для разных составов в зависимости от температуры, что обеспечивает возможность выбора, особенно важную из-за высокого тепловыделения целевых отверждаемых РАО. Были получены данные по химическому и радионуклидному составам насыщенных растворов после выщелачивания боросодержащих стекол в присутствии бентонита, необходимые для исследования процессов миграции радионуклидов в поровых водах материалов глиняных защитных барьеров и в трещинно-поровых ПВ вмещающих горных пород методами лабораторных, макетных и натурных экспериментов и модельных расчетов в целях обоснования безопасности ПГЗРО.

Эти данные обобщены на рис. 13, на котором показаны достигнутые в проведенных экспериментах предельные концентрации матричных элементов и имитаторов РАО при выщелачивании боросодержащих стекол. В логарифмическом масштабе, использованном на графиках, разница в содержаниях элементов в выщелатах стекол не так заметна, как в линейном выражении, но позволяет охватить диапазон концентраций для всех важных элементов. Для удобства восприятия элементы разбиты на две группы: на левых диаграммах показаны породообразующие и матричные, на правых — элементы РАО. Разница содержаний для этих групп составляет примерно два десятичных порядка.

Концентрации насыщения растворов элементами первой группы для боросодержащих техногенно-геохимических систем находятся в тех же диапазонах, которые были установлены для выщелатов фосфатных матриц РАО [24], то есть их общий солевой фон в этих системах будет совпадать, за исключением присутствия элементов, специфических для разных матриц (Li, B, P).

Концентрации насыщения растворов элементами второй группы для боросодержащих систем в целом на один-два десятичных порядка ниже, чем для фосфатной системы. Однако для элементов РАО это правило не всегда выполняется. Так, селен в выщелате боросиликатного стекла БС-2+ при температуре 150 °С имеет концентрацию на порядок выше, чем в выщелате фосфатного стекла при 120 °С [24]. Стронций, цезий и уран в выщелатах обеих систем имеют примерно равные содержания при всех температурах.

В долгосрочных (более 12 лет) экспериментах по выщелачиванию двух модельных боросиликатных стекол (SON68, Франция и MW, Великобритания) в дистиллированной воде при 90 °С в растворах были достигнуты следующие концентрации матричных элементов: бор — 100 и 700 мг/л, литий — 20 и 200 мг/л соответственно, кремний — около 100 мг/л для обоих стекол [25]. В тех же условиях в течение 8 лет, по данным [26], в выщелате стекла SON68 концентрация достигла: для натрия — 390, бора — 280, кремния — 130, лития — 40 мг/л. Максимальные концентрации этих элементов в выщелатах по результатам, показанным на рис. 13, при той же температуре составляют: натрий — 330 (БС-1) и 1 640 (БФ+), бор — 150 (БС-1) и 250 (БФ+), кремний — 250 (БС-1), литий — 25 (БС-1) мг/л, то есть имеют те же порядки (кроме натрия для выщелата борофосфатного стекла), несмотря на отличающийся исходный состав выщелачивающего раствора и присутствие буферной фазы бентонита.

В рамках основного сценария эволюции инженерных барьеров ПГЗРО при проведении модельных расчетов и экспериментов следует

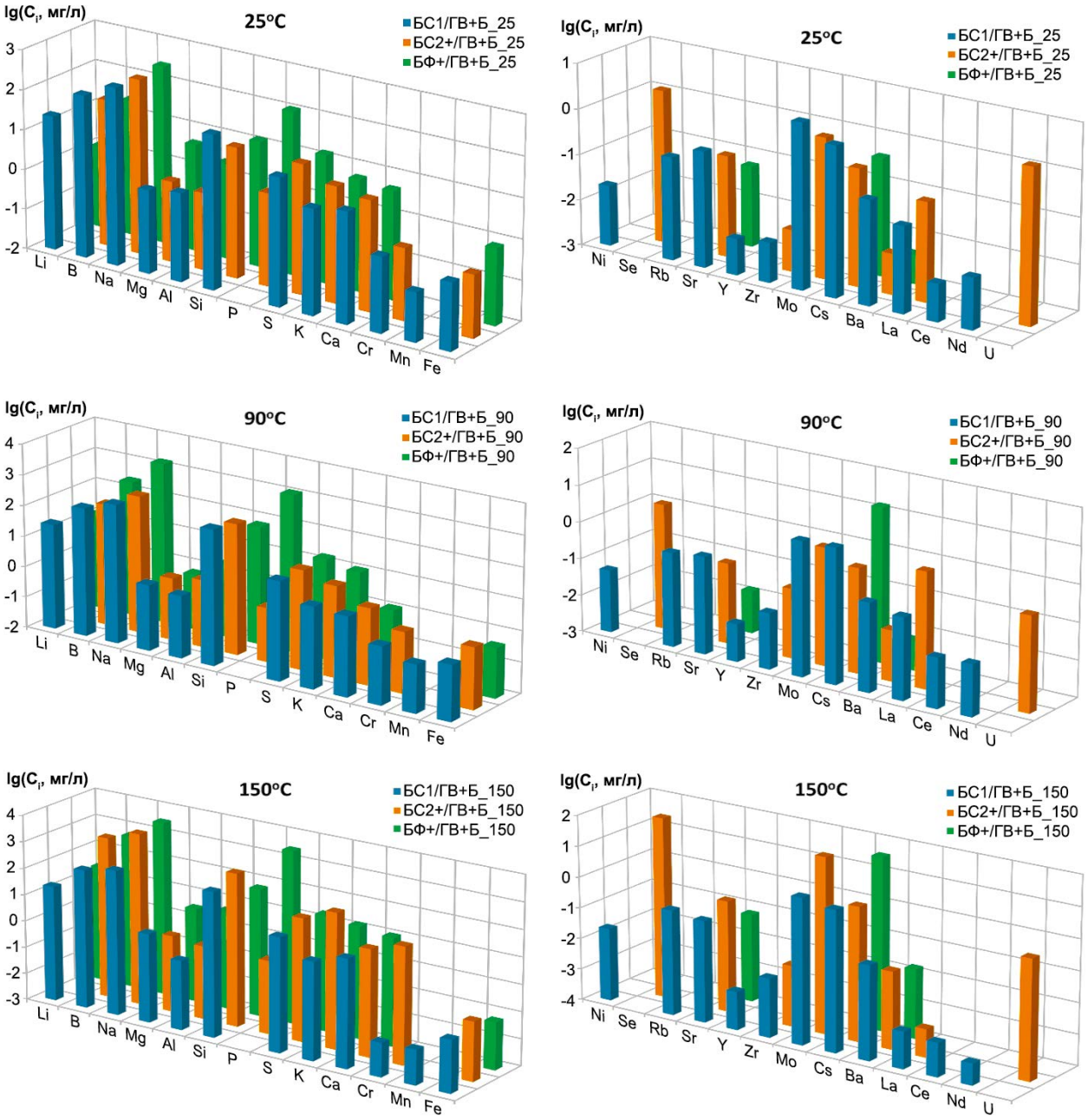

Рис. 13. Концентрации насыщения матричных элементов и имитаторов РАО в выщелатах боросодержащих стекол в модельной ПВ в присутствии бентонита при разных температурах

рассматривать процессы, происходящие при температуре, приближенной к комнатной. Главными формами переноса радионуклидов при этом являются: диффузия в поровом растворе глиняных защитных барьеров и конвекция при фильтрации порово-трещинных ПВ во вмещающем ПГЗРО массиве горных пород. Исходные концентрации элементов в растворах для обоих процессов должны быть одинаковыми, но начальное время конвективного переноса сдвинуто на время, необходимое для продвижения диффузионного фронта через глиняный барьер. Важнейшее значение при конвективном переносе имеет дисперсия (разбавление).

При рассмотрении альтернативных (аварийных) сценариев эволюции инженерных барьеров ПГЗРО могут быть использованы данные по концентрациям элементов в выщелатах боросодержащих стекол при повышенных температурах, а также иные соотношения диффузионного и конвективного массопереноса радионуклидов, зависящие от конкретного модельного сценария.

Основные результаты

Результаты проведенных исследований показали, что боросодержащие стекла всех составов являлись гомогенными, без кристаллических

включений. Боросиликатные стекла отвечали своим теоретическим составам и включали все введенные в них элементы, в том числе имитаторы РАО и радионуклиды. В стеклофритте борофосфатного состава наблюдался дефицит элементов электролита: Cl, K, Cs, Ba. Содержание бора, напротив, превышало расчетное. Добавка CsCl и переварка стекла позволили получить стекломатрицу с достаточным количеством цезия, однако в отношении хлора наблюдался унос при температуре варки стекла 1050 °C. При переварке стекол с радионуклидами потери технеция и актинидов составили 1,3—1,8 раз, кроме потери технеция в борофосфатном стекле — 4,2 раза по сравнению с расчетом. Медленное (с минимальной скоростью 5 °C/ч) охлаждение стеклообразующих расплавов не вызвало кристаллизации или других неоднородностей в синтезированных стеклах.

При выщелачивании боросодержащих стекол с имитаторами РАО модельной ПВ в присутствии бентонита в условиях закрытой системы, соответствующей процессам в ПГЗРО, при комнатной температуре образовались растворы с солесодержанием до 0,5 г/л, определяемым стеклообразующими элементами: B, Na, Si, P. Содержание в выщелатах матричных элементов и имитаторов РАО убывало в ряду БС-1 > БС-2+ > БФ+. Имитаторы РАО выщелачивались в максимальных концентрациях от десятых долей до единиц мг/л.

Выщелачивание радионуклидов показало, что для актинидов удельная активность выщелатов оставалась практически неизменной на протяжении всего времени экспериментов: для плутония — 0,14—0,4 Бк/мл для разных стекол, для америция — 0,04—0,11 Бк/мл. Для технеция наблюдалось медленное увеличение удельной активности выщелатов до 2 Бк/мл для боросиликатного стекла БС-2 + Tc и до 4 Бк/мл — для борофосфатного стекла БФ + Tc. Для БС-1 + Tc происходило равномерное увеличение удельной активности технеция в выщелате до 80 Бк/мл, которая не достигла равновесия за 8 месяцев проведения эксперимента.

При повышении температуры выщелачивания до 90 °C достижение равновесных концентраций заметно ускорилось, а солесодержание выщелатов увеличилось до первых грамм на литр. Максимальные содержания имитаторов РАО в выщелатах по сравнению с комнатной температурой для стронция и молибдена не изменились, а для остальных элементов увеличились до пяти раз. Ряд стекол по степени выщелачивания Si, Sr и Mo остался прежним, как при комнатной температуре, при уменьшении амплитуды различий. Элементы B, Na и Cs максимально выщелачивались из борофосфатного стекла, а из двух боросиликатных — немного больше для БС-1.

Солесодержание выщелатов при температуре 150 °C приблизилось к 8 г/л (для стекла БФ+). Самым малосолевым (менее 1 г/л) оказался выщелат у стекла БС-1. Во всех выщелатах уровень концентраций для стронция остался прежним, у лантана понизился, содержания молибдена и цезия увеличились: молибдена — в стекле БС-2+, а цезия — в БФ+. Ряды выщелачивания разных элементов из отличных по составу стекол проявили большую вариативность, причем ряды выщелачивания, характерные для температур 25 °C и 90 °C, не наблюдались при температуре 150 °C ни для одного из описанных элементов. Выщелаты стекол БФ+ и БС-2+ для всех элементов показали самые высокие концентрации насыщения, а стекла БС-1 — самые низкие.

Таким образом, повышение температуры привело к инверсии устойчивости к выщелачиванию для изученных составов боросиликатных стекол, которая произошла при температуре около 100 °C. Боросиликатное стекло БС-1, наименее стабильное при комнатной температуре, с ее повышением превратилось в самое устойчивое стекло относительно остальных. Противоположное изменение произошло с боросиликатным стеклом БС-2+. Борофосфатное стекло БФ+ при всех температурах обладало минимальной или средней устойчивостью.

Полученные результаты могут быть использованы для экспериментов и расчетов по миграции радионуклидов в защитных барьерах и вмещающих горных породах ПГЗРО.

Благодарности

Авторы благодарят А. С. Алоя (АО «РИ») и В. А. Кащеева (АО «ВНИИНМ») за образцы стеклофритты, предоставленные для проведения экспериментов.

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

Литература

1. *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.

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

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

4. *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.

5. *Алой А. С., Трофименко А. В., Кольцова Т. И., Никандрова М. В.* Физико-химические характеристики остеклованных модельных ВАО ОДЦ ГХК // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 67—75.

6. *Кащеев В. А., Логунов М. В., Шадрин А. Ю., Рыкунова А. А., Шмидт О. В.* Стратегия фракционирования ВАО от переработки ОЯТ // Радиоактивные отходы. 2022. № 2 (19). С. 6—16. DOI: 10.25283/2587-9707-2022-2-6-16.

7. *Шадрин А. Ю., Двоеглазов К. Н., Масленников А. Г. и др.* РН-процесс — технология переработки смешанного уран-плутониевого топлива реактора БРЕСТ-ОД-300 // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 234—241.

8. *Donald I. W.* Waste immobilization in glass and ceramic based hosts: radioactive, toxic, and hazardous wastes. — Chichester, UK, John Wiley & Sons Ltd, 2010. 507 p.

9. *Jantzen C. M.* Development of Glass Matrices for High Level Radioactive Wastes // In: Handbook of advanced radioactive waste conditioning technologies / Ed. M. I. Ojovan. — Oxford, UK, Woodhead Publishing Limited, 2011. Pp. 230—292.

10. Lee K. R., Riley B. J., Park H.-S. et al. Investigation of physical and chemical properties for upgraded SAP (SiO2-Al2O3-P2O5) waste form to immobilize radioactive waste salt // Journal of Nuclear Materials. 2019. Vol. 515. Pp. 382—391. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2019.01.004.

11. *Соболев И. А., Ожован М. И., Щербатова Т. Д., Батюхнова О. Г.* Стекла для радиоактивных отходов. — М. : Энергоатомиздат, 1999. 240 с.

12. *Grambow B.* Nuclear Waste Glasses — How Durable? // Elements. 2006. Vol. 2. Pp. 357—364.

13. *Vienna J. D., Ryan J. V., Gin S., Inagaki Y.* Current Understanding and Remaining Challenges in Modeling Long-Term Degradation of Borosilicate Nuclear Waste Glasses // International Journal of Applied Glass Science. 2013. Vol. 4. No. 4. Pp. 283—294. DOI: 10.1111/ijag.12050.

14. *Jantzen C. M., Kaplan D. I., Bibler N. E. et al.* Performance of a Buried Radioactive High Level Waste (HLW) Glass after 24 Years // Journal of Nuclear Materials. 2008. Vol. 378. Pp. 244—256. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.06.040.

15. MCC 1981. Material Characterization Center. Nuclear Waste Materials Handbook. DOE/TIC 11400. — Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, USA. 1981.

16. ASTM C1285-02. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear, Hazardous, and Mixed Waste Glasses and Multiphase Glass Ceramics: The Product Consistency Test (PCT). American Society for Testing and Materials (ASTM), West Conshohocken, PA. 2002.

17. *Ojovan M. I., Pankov A., Lee W. E.* The ion exchange phase in corrosion of nuclear waste glasses // Journal of Nuclear Materials. 2006. Vol. 358. Pp. 57—68. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2006.06.016.

18. *Farid O. M., Ojovan M. I., Massoud A., Rahman R. O. A.* An Assessment of Initial Leaching Characteristics of Alkali-Borosilicate Glasses for Nuclear Waste Immobilization // Materials. 2019. No. 12. Art. 1462. DOI: 10.3390/ma12091462.

19. *Gin S., Guo X., Delaye J.-M. et al.* Insights into the mechanisms controlling the residual corrosion rate of borosilicate glasses // Materials Degradation. 2020. Vol. 4. Art. 41. DOI: 10.1038/s41529-020-00145-2.

20. *Алой А. С., Трофименко А. В., Кольцова Т. И., Никандрова М. В.* Образование поверхностных слоев при выщелачивании боросиликатных стекол с разным включением модельных ВАО // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 3. С. 267—273.

21. *Алой А. С., Никандрова М. В.* Выщелачивание боросиликатных стекол, содержащих модельные ВАО ОДЦ ГХК, в минерализованной воде гранитоидной формации // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 5. С. 466—470.

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

23. *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.

24. *Мартынов К. В., Захарова Е. В.* Факторы выщелачивания фосфатной матрицы РАО в условиях глубинного захоронения // Радиоактивные отходы. 2023. № 2 (23). С. 63—81. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-1-63-81.

25. *Curti E., Crovisier J. L., Morvan G., Karpof A. M.* Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): A kinetic and mineral alteration study // Applied Geochemistry. 2006. Vol. 21. Pp. 1152—1168. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2006.03.010.

26. *Frugier P., Chave T., Gin S., Lartigue J.-E.* Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 nuclear glass in initially pure water // Journal of Nuclear Materials. 2009. Vol. 392. Pp. 552—567. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.04.024.

27. *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. 66—75.
28. *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. DOI: 10.25283/2587-9707-2022-2-68-84.
29. *Мартынов К. В., Захарова Е. В.* Выщелачивание частично закристаллизованной фосфатной матрицы РАО в статическом режиме // Вопросы радиационной безопасности. 2020. № 3. С. 21—32.

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-т, д. 31, корп. 4), e-mail: mark0s@mail.ru.

Андрющенко Наталья Дмитриевна, научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (119071, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4), e-mail: nataliarchem@gmail.com.

Некрасов Алексей Николаевич, старший научный сотрудник, Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН (142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 4), e-mail: alex@iem.ac.ru.

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

Библиографическое описание статьи

Мартынов К. В., Андрющенко Н. Д., Некрасов А. Н., Захарова Е. В. Синтез и выщелачивание боросодержащих стекол для РАО в условиях глубинного захоронения // Радиоактивные отходы. 2023. № 3 (24). С. 44—64. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-3-44-64.

SYNTHESIS AND LEACHING OF BORON-CONTAINING RW GLASSES UNDER DEEP DISPOSAL CONDITIONS

Martynov K. V.[1], Andryushchenko N. D.[1], Nekrasov A. N.[2], Zakharova E. V.[1]

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

[2]D. S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russia

Article received on July 4, 2023

The study focuses on the synthesis and characterization of three boron-containing glasses, namely, two borosilicate glasses and one borophosphate glass containing mockup RW elements (Se, Sr, Mo, Cs, La, U, etc.) and radionuclides (^{99}Tc, ^{239}Pu, ^{241}Am). It explores the glass-forming elements (Li, B, Na, Si, P, etc.), mockup RW and radionuclides and their leaching from the synthesized glasses in model underground water assuming the presence of barrier bentonite at temperatures of 25, 90 and 150 °C. The study evaluates the changes in the elemental composition and density of the leached layer formed upon incongruent dissolution of glasses, as well as the time-dependent changes in the element concentrations of the leachates assuming different temperatures. For boron-containing glasses, it presents the evaluated concentrations of leachate saturation with glass-forming and RW elements under deep disposal conditions. These findings can be used in experimental and computational modeling of radionuclide transport under deep RW disposal conditions.

Keywords: *radioactive waste, radioactive waste form, boron-containing glass, deep disposal, heat release, underground water, safety barrier, bentonite, leached layer, leachate, saturation concentration.*

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge A. S. Aloy (JSC RI) and V. A. Kashcheyev (JSC VNIINM) for the glass frit samples provided for the study.

The study was sponsored by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

References

1. 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, 1997. 172 p.

2. 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. Radioactive Waste Acceptance Criteria for Disposal].

3. 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.

4. Kochkin B. T., Malkovsky 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.

5. Aloy A. S., Trofimenko A. V., Koltsova T. I., Nikandrova M. V. Fiziko-khimicheskie kharakteristiki osteklovannykh model'nykh VAO ODTS GKHK [Physico-chemical characteristics of the vitrified simulated HLW at EDC MCC]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste,* 2018, no. 4 (5), pp. 67—75.

6. Kashcheev V. A., Logunov M. V., Shadrin A. Yu., Rykunova A. A., Shmidt O. V. Strategiya fraktsionirovaniya VAO ot pererabotki OYAT [Strategy for the fractionation of HLW from SNF reprocessing]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste,* 2022, no. 2 (19), pp. 6—16. DOI: 10.25283/2587-9707-2022-2-6-16.

7. Shadrin A. Yu., Dvoyeglazov K. N., Maslennikov A. G. et al. RN-protsess — tekhnologiya pererabotki smeshannogo uran-plutoniyevogo topliva reaktora BREST-OD-300 [PH Process as a Technology for Reprocessing Mixed Uranium–Plutonium Fuel from BREST-OD-300 reactor]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2016, vol. 58, no. 3, pp. 234—241. DOI: 10.1134/S1066362216030085.

8. Donald I. W. Waste immobilization in glass and ceramic based hosts: radioactive, toxic, and hazardous wastes. — Chichester, UK, John Wiley & Sons Ltd, 2010. 507 p.

9. Jantzen C. M. Development of Glass Matrices for High Level Radioactive Wastes. In: Handbook of advanced radioactive waste conditioning technologies. Ed. M. I. Ojovan. — Oxford, UK, Woodhead Publishing Limited, 2011. Pp. 230—292.

10. Lee K. R., Riley B. J., Park H.-S. et al. Investigation of physical and chemical properties for upgraded SAP (SiO2-Al2O3-P2O5) waste form to immobilize radioactive waste salt. *Journal of Nuclear Materials,* 2019, vol. 515, pp. 382—391. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2019.01.004.

11. Sobolev I. A., Ojovan M. I., Shcherbatova T. D., Batyukhnova O. G. *Stekla dlya radioaktivnykh otkhodov* [Glasses for radioactive waste immobilization]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1999. 240 p.

12. Grambow B. Nuclear Waste Glasses — How Durable? *Elements,* 2006, vol. 2, pp. 357—364.

13. Vienna J. D., Ryan J. V., Gin S., Inagaki Y. Current Understanding and Remaining Challenges in Modeling Long-Term Degradation of Borosilicate Nuclear Waste Glasses. *International Journal of Applied Glass Science,* 2013, vol. 4, no. 4, pp. 283—294. DOI: 10.1111/ijag.12050.

14. Jantzen C. M., Kaplan D. I., Bibler N. E., et al. Performance of a Buried Radioactive High Level Waste (HLW) Glass after 24 Years. *Journal of Nuclear Materials,* 2008, vol. 378, pp. 244—256. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.06.040.

15. MCC 1981. Material Characterization Center. Nuclear Waste Materials Handbook. DOE/TIC 11400. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, USA. 1981.

16. ASTM C1285-02. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear, Hazardous, and Mixed Waste Glasses and Multiphase Glass Ceramics: The Product Consistency Test (PCT). American Society for Testing and Materials (ASTM), West Conshohocken, PA. 2002.

17. Ojovan M. I., Pankov A., Lee W. E. The ion exchange phase in corrosion of nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials,* 2006, vol. 358, pp. 57—68. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2006.06.016.

18. Farid O. M., Ojovan M. I., Massoud A., Rahman R. O. A. An Assessment of Initial Leaching Characteristics of Alkali-Borosilicate Glasses for Nuclear Waste Immobilization. *Materials,* 2019, no. 12, art. 1462. DOI: 10.3390/ma12091462.

19. Gin S., Guo X., Delaye J.-M. et al. Insights into the mechanisms controlling the residual corrosion rate of borosilicate glasses. *Materials Degradation,* 2020, vol. 4, art. 41. DOI: 10.1038/s41529-020-00145-2.20.

20. Aloy A. S., Trofimenko A. V., Kol'tsova T. I., Nikandrova M. V. Obrazovaniye poverkhnostnykh sloyev pri vyshchelachivanii borosilikatnykh stekol s

raznym vklyucheniyem model'nykh VAO [Formation of Surface Layers in Leaching of Borosilicate Glasses Incorporating Different Amounts of Simulated HLW]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2012, vol. 54, no. 3, pp. 267—273. DOI: 10.1134/S1066362212030137.
21. Aloy A. S., Nikandrova M. V. Vyshchelachivaniye borosilikatnykh stekol, soderzhashchikh model'nyye VAO ODTS GKHK, v mineralizovannoy vode granitoidnoy formatsii [Leaching of borosilicate glasses containing simulated high-level waste from the experimental and demonstration center of the mining and chemical combine in mineralized water of a granitoid formation]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2015, vol. 57, no. 5, pp. 466—470. DOI: 10.1134/S1066362215050173.
22. GOST R 52126-2003. Otkhody radioaktivnye. Opredelenie khimicheskoi ustoichivosti otverzhdennykh vysokoaktivnykh otkhodov metodom dlitel'nogo vyshchelachivaniya [Radioactive Waste. Chemical Stability of Solidified High-Level Waste Evaluated via the Long-Term Leaching Method].
23. Martynov K. V., Zakharova E. V. Vyshchelachivaniye matrits s radioaktivnymi otkhodami v usloviyakh zakhoroneniya na primere model'nogo fosfatnogo stekla [Leaching of radioactive waste forms under disposal conditions based on the case study of a model phosphate glass]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2021, vol. 63, no. 1, pp. 80—92. DOI: 10.31857/S0033831121010123.
24. Martynov K. V., Zakharova E. V. Leaching Factors for a Phosphate Radioactive Waste Form Under Deep Disposal Conditions. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste,* 2023, no. 2 (23), pp. 63—81. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-1-63-81.
25. Curti E., Crovisier J. L., Morvan G., Karpof A. M. Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): A kinetic and mineral alteration study. *Applied Geochemistry,* 2006, vol. 21, pp. 1152—1168. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2006.03.010.
26. Frugier P., Chave T., Gin S., Lartigue J.-E. Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 nuclear glass in initially pure water. *Journal of Nuclear Materials,* 2009, vol. 392, pp. 552—567. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.04.024.
27. 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. 66—75.
28. 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.
29. Martynov K. V., Zakharova E. V. Vyshchelachivaniye chastichno zakristallizovannoy fosfatnoy matritsy RAO v staticheskom rezhime [Static leaching of a partially crystallized phosphate waste form]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Radiation Safety Issues,* 2020, no. 3, pp. 21—32.

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 prosp., Moscow, 119071, Russia), e-mail: mark0s@mail.ru.

Andryushchenko Natalia Dmitrievna, researcher, A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (31, bld. 4, Leninsky prosp., Moscow, 119071, Russia), e-mail: nataliarchem@gmail.com.

Nekrasov Aleksey Nikolaevich, senior researcher, D. S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences (4, Academica Osypyana ul., Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia), e-mail: alex@iem.ac.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 prosp., Moscow, 119071, Russia), e-mail: zakharova@ipc.rssi.ru.

Bibliographic description

Martynov K. V., Andryushchenko N. D., Nekrasov A. N., Zakharova E. V. Synthesis and Leaching of Boron-containing RW Glasses under Deep Disposal Conditions. *Radioactive Waste,* 2023, no. 3 (24), pp. 44—64. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-3-44-64. (In Russian).