

УДК 621.039.73:542.61

## ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ РАДИОКОЛЛОИДОВ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ НАТРИЙ-АЛЮМОФOSFATНОЙ СТЕКЛОМАТРИЦЫ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© 2018 г. А. М. Первухина

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия.  
E-mail: Pervukhinaa@hotmail.com*

Поступила в редакцию 6.04.2017 г.

Рассмотрено влияние временного хранения натрий-алюмофосфатной стекломатрицы высокорadioактивных отходов (BAO) на ее устойчивость к воздействию подземных вод после окончательного размещения в геологическом хранилище. Исследовано изменение Na-Al-P-стекла с имитаторами BAO в сухом паре при повышенных температурах. В качестве имитаторов радионуклидов в стекло вводились стабильные изотопы Cs, Sr и U, а также Ce и Nd – геохимические аналоги актинидов (Pu, Am, Cm). Суточная выдержка Na-Al-P-стекла в автоклаве при температуре 300°C и влажности 66% приводит к его раскристаллизации. Этим обусловлено существенное снижение устойчивости матрицы к выщелачиванию, в результате чего заметно возрастает содержание элементов в воде. Преобладающая часть Sr, U и PЗЭ-имитаторов актинидов находится в выщелачивающем растворе в коллоидной форме.

**Ключевые слова:** радиоактивные отходы, подземное хранилище, консервирующая матрица, стекло, кристаллизация, выщелачивание, коллоидная форма переноса.

DOI: 10.7868/S0869780318030080

### ВВЕДЕНИЕ

Наиболее перспективной стратегией обращения с высокорadioактивными отходами (BAO) является их захоронение в подземных хранилищах на глубине нескольких сотен метров [7, 10, 11]. Единственная возможность распространения радиоактивного загрязнения из хранилища в биосферу – это вынос радионуклидов подземными водами. Поэтому для ограничения поступления радионуклидов в подземные воды BAO перед захоронением переводят в устойчивые твердые формы или матрицы. Наиболее важная характеристика матрицы BAO – ее устойчивость в подземных водах. Из соображений экономичности, простоты технологической реализации и приемлемой экологической безопасности в качестве матриц BAO используются алюмофосфатные или боросиликатные стекла [1, 6]. В нашей стране [2] иммобилизация жидких BAO в алюмофосфатной стекломатрице с 1987 года осуществляется на производственном объединении (ПО) «Маяк» (Челябинская обл.).

После заполнения отходами и консервации хранилища его свободное поровое пространство

со временем будет заполнено подземными водами. После разрушения металлического контейнера остеклованные BAO вступят в контакт с водой. При этом осуществляется выщелачивание из них элементов, входящих в состав матриц, и поступление радионуклидов в подземные воды, движущиеся от области питания до зоны разгрузки. Если при движении от хранилища до зоны разгрузки подземных вод (биосферы) концентрация в них радионуклидов уменьшится за счет радиоактивного распада до экологически приемлемого уровня, то хранилище BAO можно считать безопасным. Таким образом, безопасность хранилища в существенной мере определяется временем переноса радионуклидов в биосферу. Это время зависит от скорости течения подземных вод и подвижности содержащихся в них радионуклидов. Чем выше сорбционные свойства пород по отношению к загрязняющему веществу, тем меньше его подвижность при переносе подземными водами [13]. Радиационный мониторинг на участках радиоактивных загрязнений показал, что подвижность многих радионуклидов, несмотря на высокие сорбционные свойства пород по отношению к ним, превосходит ожидаемую [9, 14, 15].

**Таблица 1.** Состав Na-Al-P-стекла в масс.% и число ионов в расчете на формулу с 10-ю катионами

Оксид, масс.%	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	SrO	Cs <sub>2</sub> O	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UO <sub>3</sub>	Сумма
	17.3	14.0	51.1	5.5	1.1	2.1	2.5	2.1	2.0	2.3	100.0
Элемент, число катионов и O <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	P <sup>5+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	U <sup>6+</sup>	O <sup>2-</sup>
	3.27	1.61	4.22	0.40	0.09	0.12	0.10	0.07	0.07	0.05	15.76

Это связано с тем, что подземные воды переносят радионуклиды не только в ионной (в виде растворенной компоненты), но и в коллоидной форме (с содержащимися в воде частицами коллоидных размеров от 1 до 1000 нм), подвижность которой выше, чем у радионуклидов в ионной форме [12]. Содержащиеся в подземных водах коллоидные частицы, переносящие радионуклиды, получили название радиоколлоида, одним из существенных компонентов которого является так называемый первичный коллоид, образовавшийся из продуктов выщелачивания консервирующей матрицы ВАО [8].

### ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения практически значимых результатов при исследованиях стабильности консервирующих матриц необходимо учитывать реальные условия их захоронения. Перед окончательным размещением в подземном хранилище остеклованные ВАО в течение нескольких десятков лет находятся во временных хранилищах до тех пор, пока тепловыделение в них не снизится до приемлемого уровня. В течение этого времени вполне реально повышение температуры ВАО до 200°C и более, что может привести к изменению свойств матрицы [4]. Изменения могут существенно усилиться, если находящиеся во временном хранилище остеклованные ВАО вступят в контакт с водяным паром [5]. Так выдержка Na-Al-P-стекла в автоклаве в течение суток при температуре 300°C и влажности более 66% приводит к почти полной раскристаллизации образца [3].

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования первичного радиоколлоида, образующегося при выщелачивании натрий-алюмофосфатных стекол, аналогичных использовавшимся на ПО «Маяк» (табл. 1). В качестве имитаторов радионуклидов в состав стекла вводились их стабильные изотопы Sr, Cs, U и редкоземельные элементы Ce, Nd – в качестве имитаторов актинидов.

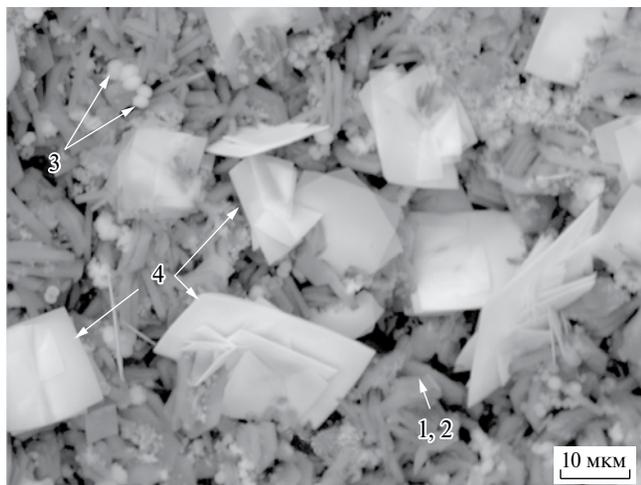
Исследование формирования первичных коллоидов проводилось на двух монолитных образцах с площадью поверхности 480 и 297 мм<sup>2</sup>. Первый образец представлял неизменное стекло. Второй образец был получен из того же стекла, предварительно обработанного в автоклаве паром с температурой 300°C и влажностью 66%, что привело к его кристаллизации. Количество воды в эксперименте по предварительной обработке стекла паром при температуре 300°C (1 мл) задавали так, чтобы свободная жидкая фаза отсутствовала (ненасыщенные условия). Затем эти образцы помещались в автоклавы с 26 мл дистиллированной воды и выдерживались в термостате при температуре 90°C в течение 44 суток. После этого проводилась фильтрация раствора из каждого опыта через мембраны с убывающим диаметром пор: 450, 200, 100 и 25 нм для определения доли элементов, связанной с частицами первичного коллоида определенных размеров. Концентрации элементов, перешедших в раствор в результате выщелачивания неизменного и измененного образцов, определялись в аликвотах фильтратов методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой (ICP MS).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

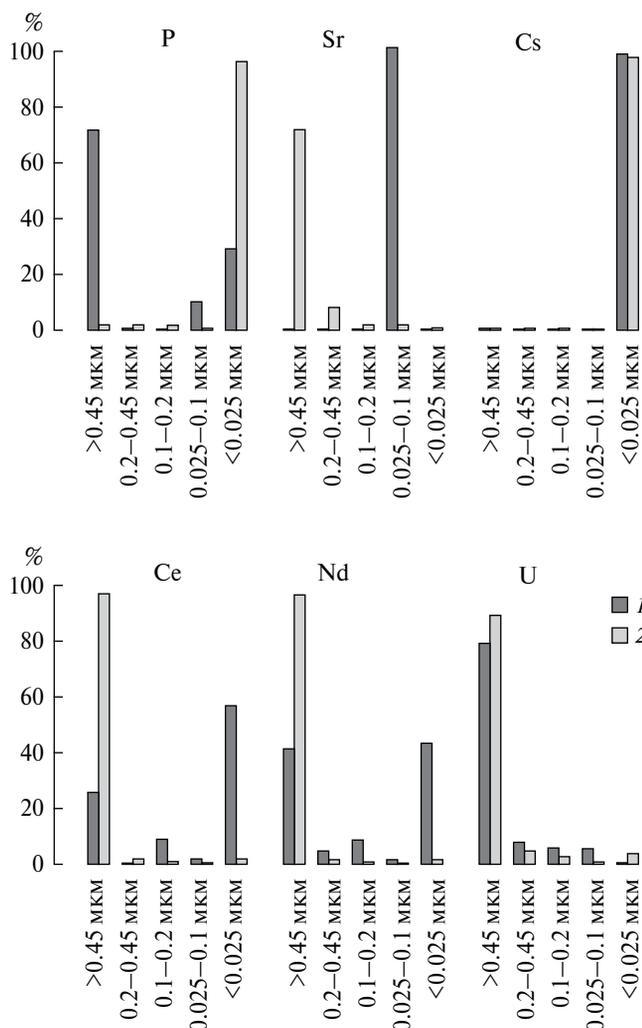
Изучение раскристаллизованного (второго) образца на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) показало, что он трансформировался в совокупность разрозненных кристаллических фаз (рис. 1). Анализ поперечного сечения этого образца показал, что раскристаллизации подверглась не только его поверхность, но практически и весь его объем.

Концентрации элементов в растворах после взаимодействия с образцами (табл. 2) указывают на более высокую интенсивность выщелачивания раскристаллизованного образца по сравнению с неизменным стеклом, особенно по Na, Cs и P.

Подвижность коллоидных частиц зависит от их размера [12]. В связи с этим небезынтересно уста-



**Рис. 1.** СЭМ изображение раскристаллизованного стекла с имитаторами ВАО: 1, 2 – Na-Al-фосфаты, 3 – Sr-Ln-U-фосфат (монацит), 4 – Cs-U-фосфат.

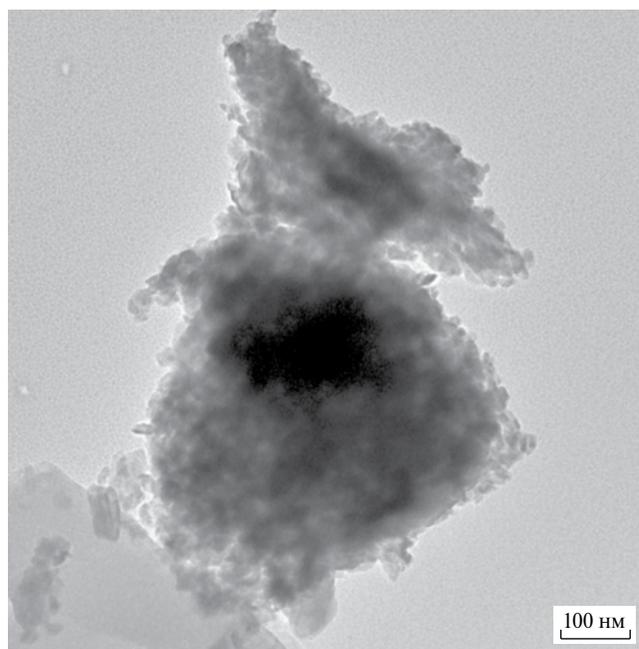


**Рис. 2.** Доли элементов в растворе в виде коллоидов разного размера и в растворенной форме при выщелачивании неизмененного (1) и раскристаллизованного (2) стекла.

новить, какая доля каждого из имитаторов радионуклидов содержится во фракции коллоидных частиц определенного размера. Распределение имитаторов радионуклидов по размеру частиц первичного коллоида приведено на рис. 2. Для анализа выщелачивания элементов, образующих каркас матрицы-консерванта, рассмотрено поведение фосфора.

При выщелачивании неизмененного стекла значительная часть P (около 70%) в растворе связана с коллоидными частицами, Cs и Sr почти полностью находятся в растворенной форме, U – в коллоидной форме. Для Ce и Nd характерно приблизительно равное распределение между коллоидной и растворенной формами.

При выщелачивании раскристаллизованного стекла почти весь фосфор находится в жидкой фазе в виде растворенного компонента. Относительно высокие концентрации фосфора в растворе могут свидетельствовать о том, что кристаллические фазы Na-Al-фосфата характеризуются сравнительно высокой растворимостью. Однако при анализе продуктов выщелачивания на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) с энергодисперсионной приставкой отмечены отдельные частицы (рис. 3) Na-Al-фосфата. Это указывает на то, что в процессе выщелачивания был, по-видимому, достигнут предел растворения этих фаз.



**Рис. 3.** ПЭМ изображение коллоидной частицы Na-Al-P состава, выделенной из раствора после выщелачивания раскристаллизованного стекла. Метка равна 100 нм.

**Таблица 2.** Концентрации элементов в выщелачивающем растворе (продолжительность выщелачивания – 44 сут)

Тип стекла	Концентрация элементов в растворе, ppb								
	Na	Al	P	Ni	Sr	Cs	Ce	Nd	U
Неизмененное	11116	2976	5292	84	148	384	12.8	8.8	124
Измененное	763268	5604	954592	96	864	339444	180	136	1852

Cs присутствует в растворе почти полностью в виде ионов или комплексов. Уран, как и при выщелачивании неизмененного стекла, почти полностью содержится в растворе в коллоидной форме. В отличие от опытов с неизмененным стеклом, Ce и Nd из раскристаллизованного образца переходят в раствор почти полностью в виде первичного коллоида, кроме того более 80% Sr также содержится в растворе в коллоидной форме. Последний результат вполне объясним. При трансформации исходного стекла образуется единственная содержащая стронций фаза – Sr-Ln-U-фосфат со структурой монацита (см. рис. 1), устойчивая в воде при температурах до 150°C [16]. Поскольку уран при выщелачивании переходит в раствор с мельчайшими частицами монацита почти полностью в коллоидной форме, то естественно ожидать, что эти частицы переносят в него и стронций в коллоидной форме.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. Временное хранение остеклованных ВАО в условиях повышенной температуры и влажности приведет к раскристаллизации значительной части матрицы. В результате этого при размещении ВАО в подземных хранилищах может существенно снизиться устойчивость матрицы к выщелачиванию подземными водами. При этом в продуктах выщелачивания уран, стронций и актиниды присутствуют преимущественно в форме первичного коллоида с более высокой миграционной подвижностью в геологической среде по сравнению с растворенными формами этих элементов. Данное обстоятельство необходимо учитывать при оценке долговременного поведения геологического хранилища ВАО и его безопасности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В. и др.* Фосфатные стекла с радиоактивными отходами / А.А. Вашман, А.С. Поляков (ред.). М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. 172 с.
2. *Ремизов М.Б., Козлов П.В., Логунов М.В. и др.* Концептуальные и технические решения по созданию на ПО «Маяк» установок остекловывания текущих и накопленных жидких ВАО // Вопросы радиационной безопасности. 2014. № 3. С. 17–25.
3. *Юдинцев С.В., Первухина А.М., Мохов А.В. и др.* Влияние раскристаллизации фосфатного стекла на устойчивость матрицы отходов к выщелачиванию // ДАН. 2017. Т. 473. № 4. С. 459–465.
4. *Bates J.K., Jardine L.J., Steindler M.J.* Hydration aging of nuclear waste glass // Science. 1982. V. 218. P. 51–54.
5. *Bates J.K., Seitz M.G., Steindler M.J.* The relevance of vapor phase hydration aging to nuclear waste isolation // Nuclear and Chemical Waste Management. 1984. V. 5. P. 63–73.
6. *Boen R.* Glass packages and manufacturing processes // Nuclear Waste Conditioning / Bonin B. et al. (eds). Paris: Éditions du Moniteur, 2009. P. 27–32.
7. IAEA disposal of radioactive Waste. Specific safety Requirements No. SSR-5. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2011. 83 p.
8. *Inagaki Y., Sakata H., Idemitsu K. et al.* Effects of water redox conditions and presence of magnetite on leaching of Pu and Np from HLW glass // Scientific basis for nuclear waste management XXI. V. 506 / McKinley I.G., McCombie C. (eds). Warrendale: Materials Research Society, 1998. P. 177–184.
9. *Kersting A.B., Efurud D.W., Finnegan D.L. et al.* Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site // Nature. 1999. V. 397. P. 56–59.
10. *Krauskopf K.B.* Geology of high-level nuclear waste disposal // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. V. 16. 1988. P. 173–200.
11. *Laverov N.P., Yudin S.V., Kochkin B.T., Malkovsky V.I.* The Russian strategy of using crystalline rock as a repository for nuclear waste // Elements. 2016. V. 12. P. 253–256.
12. *Malkovsky V.* Theoretical analysis of colloid-facilitated transport of radionuclides by groundwater // Actinide nanoparticle research / Kalmykov S.N. and Dennecke M.A. (eds). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. P. 195–243.
13. *de Marsily G.* Quantitative hydrogeology. Orlando, Florida: Academic Press, 1986. 440 p.
14. *McCarthy J., Czerwinski K.R., Sanford W.E. et al.* Mobilization of transuranic radionuclides from disposal

- trenches by natural organic matter // *J. of Contaminant Hydrology*. 1998. V. 30. № 1. P. 49–77.
15. Penrose W.R., Polzer W.L., Essington E.H. et al. Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a semiarid region // *Environmental Science & Technology*. 1990. V. 24. № 2. P. 228–234.
  16. Richard A., Montel J.-M., Leborgne R. et al. Monazite alteration in  $H_2O \pm HCl \pm NaCl \pm CaCl_2$  fluids at  $150^\circ C$  and  $p_{sat}$ : Implications for Uranium Deposits // *Minerals*. 2015. V. 5. P. 693–706.
  7. IAEA disposal of radioactive waste. Specific safety requirements No. SSR-5. Vienna, International Atomic Energy Agency, 2011, 83 p.
  8. Inagaki, Y., Sakata, H., Idemitsu, K. et al. Effects of water redox conditions and presence of magnetite on leaching of Pu and Np from HLW glass. *Scientific basis for nuclear waste management XXI*, vol. 506. McKinley I.G., McCombie C., Eds., Warrendale, Materials Research Society, 1998, pp. 177–184.
  9. Kersting, A.B., Efurud, D.W., Finnegan, D.L. et al. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. *Nature*, 1999, vol. 397, pp. 56–59.
  10. Krauskopf, K.B. Geology of high-level nuclear waste disposal. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* vol. 16, 1988, pp. 173–200.
  11. Laverov, N.P., Yudinsev, S.V., Kochkin, B.T., Malkovsky, V.I. The Russian strategy of using crystalline rock as a repository for nuclear waste. *Elements*, 2016, vol. 12, pp. 253–256.
  12. Malkovsky, V. Theoretical analysis of colloid-facilitated transport of radionuclides by groundwater. *Actinide nanoparticle research*. Kalmykov S.N. and Denecke M.A., Eds. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011, pp. 195–243.
  13. Marsily G., de. Quantitative hydrogeology. Orlando, Florida: Academic Press, 1986. 440 p.
  14. McCarthy, J., Czerwinski, K.R., Sanford, W.E. et al. Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, vol. 30, no 1, pp. 49–77.
  15. Penrose, W.R., Polzer, W.L., Essington, E.H. et al. Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a semiarid region. *Environmental Science & Technology*, 1990, vol. 24, no 2, pp. 228–234.
  16. Richard, A., Montel, J.-M., Leborgne, R. et al. Monazite alteration in  $H_2O \pm HCl \pm NaCl \pm CaCl_2$  fluids at  $150^\circ C$  and  $P_{sat}$ : Implications for Uranium Deposits. *Minerals*, 2015, vol. 5, pp. 693–706.

## REFERENCES

1. Vashman, A.A., Demin, A.V., Krylova, N.V. et al. *Fosfatnye stekla s radioaktivnymi otkhodami* [Phosphate glasses with radioactive wastes]. Vashman, A.A., Polyakov A.S., Eds., Moscow, TsNIIatominform Publ., 1997, 172 p. (in Russian)
2. Remizov, M.B., Kozlov, P.V., Logunov, M.V. et al. *Kontseptualnye i tekhnicheskie resheniya po sozdaniyu na PO "Mayak" ustanovok osteklovyvaniya tekushchikh i nakoplenykh zhidkikh VAO* [Conceptual and Technical Solutions Related to Creation of Facilities for Current and Accumulated HLW vitrification at the Mayak PA]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti*, 2014, no 3, pp.17–25. (in Russian)
3. Yudinsev, S.V., Pervukhina, A.M., Mokhov, A.V. et al. *Vliyaniye raskristallizatsii fosfatnogo stekla na ustoychivost' matritsi otkhodov k vyshchelachivaniyu* [Influence of phosphate glass crystallization on leaching resistance of waste form]. *Doklady Akademii Nauk*, 2017, vol. 473, no 4, pp. 459–465. (in Russian)
4. Bates, J.K., Jardine, L.J., Steindler, M.J. Hydration aging of nuclear waste glass. *Science*, 1982, vol. 218, pp.51–54.
5. Bates, J.K., Seitz, M.G., Steindler, M.J. The relevance of vapor phase hydration aging to nuclear waste isolation. *Nuclear and Chemical Waste Management*, 1984, vol. 5, pp. 63–73.
6. Boen, R. Glass packages and manufacturing processes. *Nuclear Waste Conditioning*. Bonin B. et al., Eds., Paris, Éditions du Moniteur, 2009, pp. 27–32.

## FORMATION OF PRIMARY RADIOCOLLOIDS IN LEACHING OF SODIUM-ALUMOPHOSPHATE GLASS MATRIX OF RADIOACTIVE WASTE

A.M. Pervukhina

*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry,  
Russian Academy of Sciences, Staromonetnyi per. 35, Moscow, 119017 Russia.  
E-mail: Pervukhinaa@hotmail.com*

We considered an effect of provisional storage of sodium-alumophosphate glass matrix of high-level radioactive waste (HLW) on its resistance to the groundwater influence after the final disposal in a geological repository. A transformation of the Na-Al-P-glass with HLW simulators in a dry steam at elevated temperatures is examined. Stable isotopes of Cs, Sr, and U as well as Ce and Nd, as geochemical analogues of actinides (Pu, Am, Cm), were doped to the glass as radionuclide simulators. Ageing of the Na-Al-P-glass in an autoclave for 24 hours at the temperature of  $300^\circ C$  and humidity of 66% leads to its devitrification. This causes a substantial deterioration of leaching resistance of the matrix. Predominant part of Sr, U and REE-simulators of actinides in the leaching solution is in colloidal form.

**Key words:** *radioactive wastes, underground repository, waste form, glass, crystallization, leaching, colloidal form of transport.*