

ПЕРВИЧНЫЕ КОЛЛОИДЫ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ИЗМЕНЕНИИ АЛЮМОФОСФАТНОГО СТЕКЛА С ИМИТАТОРАМИ РАДИОНУКЛИДОВ

© 2020 г. С. В. Юдинцев^{a,b,*}, В. И. Мальковский^{a,c}, Е. В. Александрова^a

^a Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

^b Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

^c Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9
*e-mail: yudintsevsv@gmail.com

Получена 12.04.2019, после доработки 24.05.2019, принята к публикации 31.05.2019

В России высокоактивные отходы ядерной энергетики (ВАО) включают в Na–Al–P стекло (матрицу) для окончательного размещения в геологическом хранилище на глубине порядка 500 м. Надежность такого хранилища в значительной степени определяется устойчивостью матрицы ВАО в подземных водах – ее способностью прочно удерживать радионуклиды в течение всего времени их опасности. С помощью электронной микроскопии изучены состав и строение коллоидных частиц, образующихся при взаимодействии воды со стеклом и продуктами его кристаллизации при 95°C. Для выделения частиц растворы после опыта пропускали через фильтры с размером пор, уменьшающимся от 450 до 25 нм. Коллоиды представлены фосфатами Na и Al или Sr, Ln и U, их размер в основном превышает 200 нм. Миграция коллоидов из хранилища может быть ограничена за счет барьера на основе уплотненного бентонита и механической задержки частиц вследствие низкой проницаемости пород.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, стекломатрица, кристаллизация, коллоиды, миграция

DOI: 10.31857/S0033831120030119

Перенос радионуклидов подземными водами, в том числе актинидов, во многих случаях осуществляется с участием коллоидных частиц (см., например, [1–4]). К коллоидным относятся частицы с размером от 1 до 1000 нм [5, 6]. Они способны переносить на большие расстояния элементы природного и техногенного происхождения, включая радионуклиды. Коллоидные частицы содержатся в природных водах в количестве 10^8 – 10^{17} частиц/л или 0.1–5000 мкг/л [3, 7]. Они образуются при разрушении пород, по которым движутся подземные воды, и сложены глинистыми минералами, оксидами и гидроксидами Si, Al, Mn, Fe, Ti, карбонатами, силикатами и органическими веществами, представленными преимущественно гуминовыми и фульвокислотами и микроорганизмами [2, 8, 9]. Нередко органические вещества оседают на бо-

лее крупных неорганических частицах, формируя внешние зоны сложных коллоидов.

Изучение коллоидной миграции радионуклидов является одной из ключевых проблем при обосновании безопасности подземного могильника радиоактивных отходов (ВАО). Среди радиоколлоидов выделяют первичные коллоиды, истинные коллоиды и псевдоколлоиды [2, 3]. Первичные коллоиды связаны с разрушением матрицы радиоактивных отходов (ОЯТ, стекло, цемент) и других инженерных барьеров хранилища – контейнера или бентонитового буфера. При гидролизе катионов актинидов и коагуляции возникают истинные радиоколлоиды, в основном представленные гидроксидами, например $Pu(OH)_4$. К появлению псевдоколлоидов приводит сорбция радионукли-

дов на частицах коллоидных размеров, уже существовавших в природных водах. Наряду с образованием радиоколлоида может также протекать и обратный процесс его разрушения, в частности в связи с изменением состава подземных вод.

Изучение образцов пород и подземных вод с участков подземных ядерных испытаний в 1956–1992 гг. на полигоне в штате Невада, США [10] и в 1961–1990 гг. на Семипалатинском полигоне, Казахстан [11] показало, что нелетучие радионуклиды (все актиниды, кроме урана) преимущественно находятся в стеклообразной массе в нижней части полости подземного взрыва. На различном расстоянии от мест ядерных взрывов взяты пробы подземной воды объемом по 200 л [10]. Эту воду фильтровали через поры 1000, 50 и 7 нм с последующим анализом на содержание плутония. Установлено, что более 99% количества Pu, определенного в воде до фильтрования, связано с коллоидными частицами, а данные по соотношению изотопов Pu показали, что его источником является участок испытаний ядерного оружия в 1.3 км от места отбора воды. Поэтому модели миграции, которые учитывают лишь растворенное состояние плутония в воде, недооценивают его более высокую подвижность в виде коллоидов. В работе [12] при изучении коллоидов подземных вод того же полигона показано, что редкие земли и Th связаны с монацитом, цезий и уран находятся в фазе, богатой Si и Fe. Изотоп ^{60}Co входит в коллоиды на основе оксидов Fe, Ni, Mo и Cr, а Pu ассоциирует с оксидами Mn и Fe.

Роль коллоидов в переносе ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{239/240}\text{Pu}$ подземными и поверхностными водами показана для Семипалатинского полигона ядерных испытаний, причем основная часть Pu переносится с частицами размером от 7 до 450 нм [13]. В большом числе работ [11–17] показана возможность коллоидной миграции радионуклидов актинидов и продуктов деления в районах размещения радиохимических производств, например, для ПО «Маяк», Южный Урал.

Много работ посвящено изучению образованию коллоидов радионуклидов в связи с захоронением остеклованных ВАО переработки ОЯТ (см, например, [18–21]). Высокорадиоактивные отходы атомной энергетики и оборонной деятельности необходимо изолировать от биосферы на весь срок

их опасности в миллионы лет. Наиболее обоснованный и реализуемый способ решения этой проблемы – включение ВАО в матрицы и размещение на глубинах от 500 до 1000 м в специальных подземных сооружениях – хранилищах [21–23]. Надежность хранилища помимо массива пород, отделяющих хранилище от биосферы, должна обеспечить система инженерных барьеров: матрица, контейнер, чехол, сорбционный буфер, засыпка щебнем пород, бетонная облицовка хранилища. Для ВАО такими матрицами служат щелочные стекла на боросиликатной или алюмофосфатной основе [21–27].

Остеклованные ВАО термодинамически неустойчивы и со временем деградируют. Их кристаллизация может начаться сразу же после слива расплава из печи в контейнеры [21, 24–28]. Она продолжится во временном хранилище остеклованных ВАО из-за их повышенной температуры вследствие радиоактивного распада, а также после размещения матрицы в могильнике. В безводных условиях этот процесс протекает медленно из-за низкой скорости диффузии элементов. Однако кристаллизация стекла будет ускоряться при доступе паров воды в случае разгерметизации контейнера. После закрытия хранилища ВАО условия в нем эволюционируют, что отражено сменой следующих обстановок или стадий (рис. 1): I – высокая температура, низкая влажность воздуха, высокий окислительный потенциал; II – высокая температура, низкая влажность и окислительный потенциал; III – высокие температура и влажность воздуха, низкий окислительный потенциал; IV – низкий окислительный потенциал, снижение температуры до значений у вмещающей среды, проникновение воды из окружающих пород. Эти стадии условно названы: I – «сухая окислительная», II – «сухая восстановительная», III – «гумидная восстановительная», IV – «водонасыщенная восстановительная» стадии. Длительный период сочетания повышенных температур и ненасыщенного пара ускорит деградацию стекломатрицы в случае разрушения контейнера, например вследствие тектонических процессов и смещений пород в хранилище.

В связи с распадом радионуклидов температура может достигать 80–140°C [29–31], после чего будет снижаться по мере уменьшения их количества,

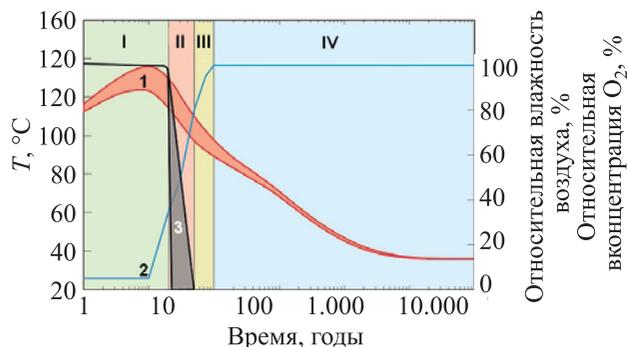


Рис. 1. Изменение условий на поверхности канистры с остеклованными ВАО в подземном хранилище в глинах, Швейцария [29]: 1 – температура, 2 – относительная влажность воздуха, 3 – концентрация O_2 . I–IV – стадии эволюции хранилища, пояснения для цифр даны в тексте.

а также рассеяния (отвода) тепла во вмещающие породы. Высокие температура и влажность воздуха будут сохраняться в хранилище многие десятилетия и даже первые сотни лет (рис. 1). И хотя эти значения относятся к захоронению остеклованных ВАО в Швейцарии, близкие оценки изменения температуры со временем получены для хранилища в нашей стране [30]. Воздействие нагретых паров воды интенсифицирует кристаллизацию стекломатрицы отходов [18, 23, 31–33]. Это повлияет на ее устойчивость в водах, в том числе обусловит появление коллоидов радионуклидов с высокой подвижностью в геологической среде. Данный вопрос требует специального рассмотрения.

В России для иммобилизации жидких ВАО используются стекла, содержащие 24–27 мас% оксидов щелочей (Na_2O), 20–24% Al_2O_3 и Fe_2O_3 , 50–52% P_2O_5 [23, 25, 28]. Содержание радионуклидов продуктов деления и актинидов в них составляет около 3 мас% [34, 35]. С 1987 г. на ПО «Маяк» произведено более 6400 т алюмофосфатной стекломатрицы с общей активностью около 640 млн Ки. С конца 2017 г. здесь эксплуатируется стекловаренная печь ЭП-500/5, на которой предполагается получить еще 3800 т остеклованных отходов с активностью порядка 570 млн Ки [36]. В результате ожидаемое количество остеклованных ВАО превысит 10 000 т, для их размещения предполагается использовать подземное хранилище шахтного типа [31]. Одно из вероятных мест для сооружения такого объекта – это Нижнеканский гранитогнейсовый массив вблизи Горно-химического комбината в Красноярском крае. Окончательное решение о его сооруже-

нии будет принято после изучения этого участка, в том числе экспериментов в подземной исследовательской лаборатории [31, 37].

Цель данной работы состояла в изучении первичных коллоидов, образующихся в воде при контакте с Na–Al–P стеклами или продуктами раскристаллизации остеклованных отходов, для оценки их возможной роли в переносе радионуклидов подземными водами. Для этого проведены эксперименты с двумя стеклами – простого (Ст-1) и сложного (Ст-2) составов, а также с раскристаллизованным стеклом Ст-2 в результате обработки нагретым паром воды.

Составы образцов и методика экспериментов. Имитаторами радионуклидов в образцах (табл. 1) служили U (образец Ст-1) или более сложный набор элементов: U, Cs, Sr, Ni, Ce и Nd (образец Ст-2). Стекла получали плавлением смеси оксидов и метафосфата натрия в алундовых тиглях (4 ч, $1200^\circ C$). Они однородны по строению и имеют постоянный состав в разных участках, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии. Для ускорения кристаллизации образцы стекла Ст-2 кубической формы с размером ребра 1 см выдерживали в автоклаве 1 сут при $300^\circ C$ в среде паров воды с влажностью 66 отн%. За это время они полностью преобразуются в агрегат кристаллических, преимущественно безводных [23, 32, 33], фаз фосфатов (рис. 2). Основная часть U, РЗЭ (имитаторов актинидов) и Sr входит в фосфат со структурой монацита. Еще две водосодержащие фазы обнаружены только на поверхности раскристаллизованного стекла: Cs–U фосфат и гелеобразное вещество, состоящее из Na, P, примеси Cs и Al. Его образование связано, вероятно, с конденсацией (осаждением) элементов из раствора. Можно полагать, что при кристаллизации алюмофосфатного стекла того же состава в безводных условиях будет возникать сходная по набору фаз ассоциация фосфатов. Это предположение базируется на том, что: а) валовой состав образца при этом остается неизменным и б) при объемной кристаллизации образуются безводные фазы фосфатов – а небольшие количества двух водосодержащих фаз наблюдаются только на поверхности образца.

Для исследования процесса коллоидообразования стекло или его закристаллизованный образец

Таблица 1. Составы стекол (в мас%), использованные в экспериментах^a

Оксид	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	NiO	SrO	Cs ₂ O	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	UO ₂
Ст-1	27.2	21.4	–	47.5	–	–	–	–	–	3.9
Ст-2	17.3	14.0	5.5	51.1	1.1	2.1	2.5	2.1	2.0	2.3

^aПрочерк – элемент в образце отсутствует. Точность определений 3–5 отн%.

помещали в автоклав вместе с 26 мл дистиллированной воды и выдерживали 40 сут при 95°C. Объем жидкой фазы определялся размерами автоклава, образец с имитаторами радионуклидов полностью погружался в воду. После завершения опыта образец исследовали в сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV с энергодисперсионным спектрометром INCA-450. Раствор, образующийся после взаимодействия воды со стеклом, последовательно фильтровали через мембраны с уменьшающимся размером пор: 450, 200, 100 и 25 нм. Состав раствора до и после фильтрования определялся методом ICP-MS (XII ICP-MS Thermo Scientific), а твердые частицы, задержанные на фильтрах, изучали в высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 со спектрометром IETEM INCA-350.

Взаимодействие воды и стекла Ст-1 простого состава. При взаимодействии воды и образца Ст-1, содержащего в качестве имитатора уран, происходит гетерогенизация стекла – появление пятен размером от 10 до 100 мкм (рис. 3). В пределах пятен наблюдаются зерна фазы с квадратными сечениями, вероятно, оксида урана. Трещины на поверхности образуются вследствие дегидратации стекла при его хранении на воздухе. Это так называемый «гелевый слой» – продукт изменений стекломатрицы ВАО на поверхности контакта с водой. Измененный (гелевый) слой образуется в силу нескольких процессов: диффузии воды в стекло, при обмене протона на катионы щелочных и щелочноземельных металлов, растворении стекла и осаждения элементов после насыщения раствора: Si и Al для боросиликатных стекол, Al и P – для алюмофосфатных композиций [34, 38–47]. Толщина измененного слоя стекла зависит от его состава, температуры, длительности взаимодействия, состава и скорости обновления контактного раствора и т.д. Для B–Si матриц она меняется от долей микрона до нескольких сотен микрон [24, 40–44], но в большинстве случаев не превышает 30–50 мкм даже в длительных (25.75 лет) экс-

периментах при $T = 90^\circ\text{C}$ и $P = 100$ бар [44]. По сравнению с исходным стеклом в составе гелевого слоя ниже содержания Ca и Na при часто более высокой концентрации Al и Si, содержание воды в нем меняется в интервале от 9 до 17 мас% [45]. Установлено [46], что актиниды (Np, Pu Am) при изменении стекла преимущественно остаются в поверхностном гелевом слое.

Наличие воды в поверхностном измененном слое алюмофосфатного стекла определяет низкую сумму элементов в его анализах, в нем также уменьшается содержание Na (табл. 3). Установлено существенное изменение состава раствора после фильтрования, особенно через поры диаметром 200 нм: содержание U в нем снижается

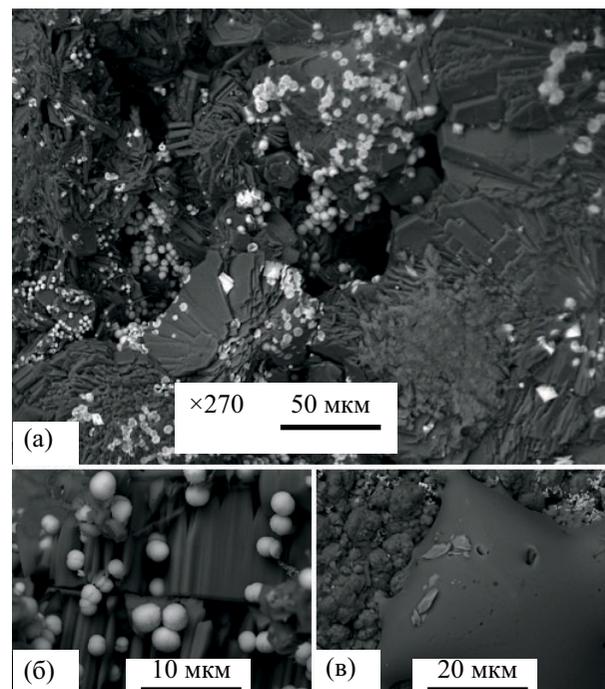


Рис. 2. СЭМ изображение стекла Ст-2 после обработки ненасыщенным паром воды. Серые кристаллы – Na-Al фосфаты, белые квадратные кристаллы (а) – водный фосфат Cs и U; сферы светлого цвета (б) – фосфат Sr-(Ce,Nd)-U. На снимке (в) – аморфные гелеобразные выделения. Составы всех фаз, найденных в раскристаллизованном образце стекла, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Составы фаз образца Ст-2, раскristализованном при обработке нагретым паром^a

Оксид (мас%)	Na–Al фосфаты		Sr–Ln–U фосфат (монацит)	Cs–U фосфат	Аморфный гель
	тип I	тип II			
Na ₂ O	22.9	14.2	–	2.2	30.7
Al ₂ O ₃	19.2	14.4	2.0	1.8	1.4
P ₂ O ₅	53.1	50.4	32.1	18.8	58.6
Fe ₂ O ₃	4.8	10.1	–	1.3	–
NiO	–	7.0	–	–	–
SrO	–	2.8	11.5	–	–
Cs ₂ O	–	1.1	–	15.7	9.3
Ce ₂ O ₃	–	–	20.6	–	–
Nd ₂ O ₃	–	–	17.9	–	–
UO ₂	–	–	15.9	–	–
UO ₃	–	–	–	60.2	–

^a Предполагается, что в Cs–U фосфате уран находится как U(VI), а в фазе монацита – как U(IV). Прочерк – ниже предела обнаружения (0.3–0.5 мас%). Точность измерений равна 3–5 отн%. Анализы Cs–U фосфата и геля приведены в расчете на безводный состав и сумму в 100 мас%.

с 0.008 до 0.001 млн⁻¹ (ppm), а Al – от 0.047 до 0.001 млн⁻¹. Это говорит о том, что основная их часть находится в составе частиц размером 200–450 нм. По данным дифракции электронов (рис. 4) среди них имеются как аморфные агрегаты, так и частицы с кристаллической структурой.

Взаимодействие стекломатрицы сложного состава (Ст-2) с водой. Состав раствора в опыте со стеклом Ст-2 существенно меняется после фильтрования через поры диаметром 450 нм. Содержания P и Al снижаются с 5.29 до 2.1 и с 2.98 до 2.57 млн⁻¹ (табл. 4), что указывает на нахождение элементов в составе коллоидов. Концентрация Ni падает в 2 раза

(с 0.084 до 0.044 млн⁻¹), U – почти в 4 раза (с 0.124 до 0.028 млн⁻¹). Частицы, задержанные на фильтре, имеют округлую форму (рис. 5) и состоят из Na, P и небольших количеств Cs и Al. Они содержат воду, на что указывают низкие суммы в анализах и вскипание под электронным пучком. Средний состав по 5 определений, приведенный к 100 мас%, характеризуется значениями: 37% Na₂O, 1% Al₂O₃, 57% P₂O₅, 5% Cs₂O, что близко к составу аморфного вещества (геля) на поверхности раскristализованного стекла Ст-2 (рис. 2б; табл. 2). Из-за неровной поверхности данных выделений и высокого содержания воды точный их

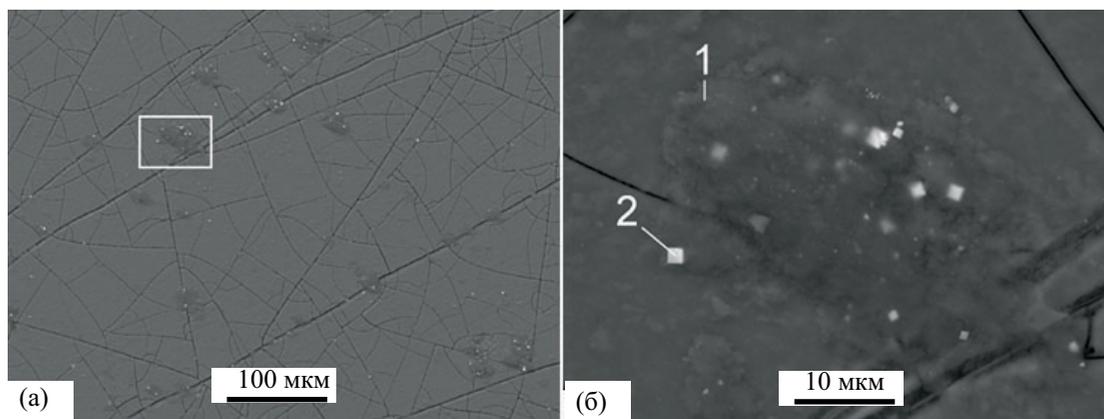


Рис. 3. Поверхность стекла Ст-1 после опыта: общий вид (а) и деталь (б). Видны трещины усыхания гелевого слоя и форма выделения разных фаз (составы точек 1 и 2 даны в табл. 2).

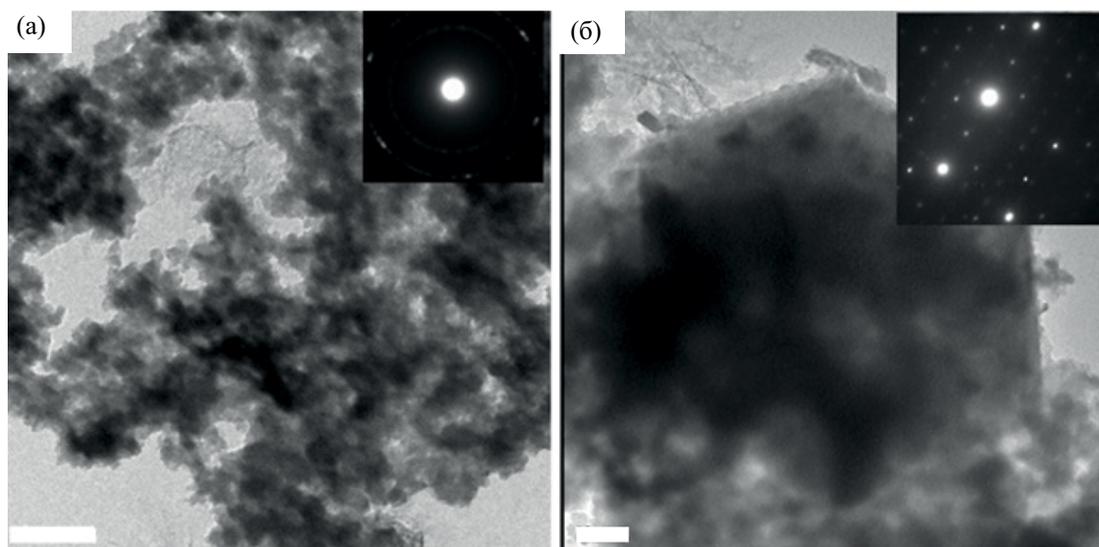


Рис. 4. Изображение частиц раствора в опыте со стеклом Ст-1 (на врезках – микродифракция) в высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе. Метки 500 (а) и 200 (б) нм.

анализ невозможен, и приведенные цифры нужно рассматривать как примерные, полуколичественные, оценки их состава.

Происхождение этого аморфного водосодержащего гелеобразного материала связано, вероятно, с осаждением. Количество таких частиц сравнительно невелико, так как содержание Na и Cs в растворе после фильтрования меняется слабо (табл. 4).

Взаимодействие раствора с закристаллизованным образцом стекла Ст-2. Наиболее заметные изменения состава также отмечаются после прохождения раствора через поры размером 450 нм (табл. 4). Содержания U, Ce, Nd снижаются на порядок (млн^{-1}): с 1.85 до 0.22 (U), с 0.18 и 0.016 (Ce), с 0.136 и 0.012 (Nd), концентрация Sr и Ni падает в 3–4 раза: с 0.864 до 0.252 (Sr) и с 0.096 до 0.038 (Ni), а Al – в 2 раза (с 5.6 до 2.9). Содержание элементов в растворах до фильтро-

вания в опытах с закристаллизованным образцом по сравнению с опытами с первоначально не измененным стеклом почти не отличаются по Ni, больше в 2 раза для Al, в 6 раз для Sr, в 15 – для Ce, Nd и U, примерно в 70 раз для Na, в 190 для P, и сильнее всего (на 3 порядка) оно увеличилось для Cs. Увеличение содержания Na, Cs и P в растворе выше 90°C при давлении насыщенного пара воды отмечено в работе [48]. Оно объясняется образованием в процессе кристаллизации стекла растворимых фосфатов Na и Cs. По изменению состава раствора при фильтровании можно заключить, что в опытах со стеклом на долю коллоидной формы приходится до 15 отн% Al и Ni, около 50% P, Ce и Nd, почти 90% U. Для опыта с закристаллизованным образцом значения близкие, кроме P, доля коллоидной формы которого падает до 10%. В обоих случаях Na и Cs находятся в основном в растворенном состоянии.

Таблица 3. Состав стекла Ст-1 после опыта, суммы в анализах приведены к 100 мас%

Оксид, мас%	Гидратированный гелевый слой	Точка 1	Точка 2 ^б
Na ₂ O	17.6 (27.2) ^а	5.9	4.9
Al ₂ O ₃	26.4 (21.4)	54.5	26.2
P ₂ O ₅	51.5 (47.5)	32.1	37.6
UO ₂	4.5 (3.9)	5.8	31.3

^а Исходное стекло.

^б Наличие Na, Al и P в данном участке связано с захватом окружающего вещества электронным зондом. Положение точек анализа 1 и 2 показано на рис. 3б. Точность определений элементов в образцах 3–5 отн%.

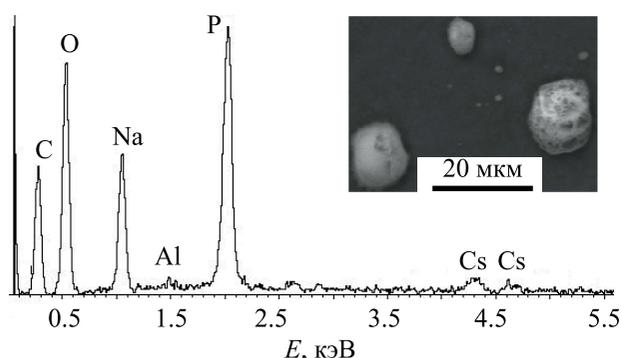


Рис. 5. Состав (EDS спектр) и форма частиц (на врезке) в растворе в опытах со стеклом Ст-2. Пик углерода (С) связан с графитовым напылением образца перед анализом в микроскопе.

Наибольшие изменения содержания элементов происходят после фильтра с порами 450 нм, т.е. основная часть коллоидных частиц обладает размерами более 450 нм. Эти частицы имеют правильные или бесформенные очертания (рис. 6). Первые представлены Na–Al фосфатами с кристаллической структурой, что доказывает электронограмма. Вторые сложены фосфатом Sr, Ln и U, они имеют размеры в десятки нм, но также образуют крупные скопления размером в сотни нм. Составы частиц первого типа, мас%: 7.5 Na₂O, 25.7 Al₂O₃, 66.2 P₂O₅, 0.3 FeO, 0.3 NiO; второго – 3.6 Na₂O, 3.4 Al₂O₃, 45.8 P₂O₅, 0.7 FeO, 2.5 SrO, 15.4 Ce₂O₃, 11.0 Nd₂O₃, 17.6 UO₂. При анализе выделений второго типа весьма вероятен захват соседних частиц фосфата Na и Al, с которыми они тесно связаны.

Таблица 4. Составы (млн⁻¹) раствора и его фильтратов после взаимодействия с образцом Ст-2 при 95°C (с – стекло, к – закристаллизованный образец): 1 – исходный раствор, 2–5 – после его фильтрования через поры диаметром 450 (2), 200 (3), 100 (4) и 25 (5) нм [32]^a

Код образца	Na	Al	P	Ni	Sr	Cs	Ce	Nd	U
с-1	11.1	3.0	5.29	0.08	0.15	0.38	0.013	0.009	0.124
с-2	10.6	2.6	2.1	0.04	0.14	0.42	0.009	0.005	0.028
с-3	11.7	2.7	2.12	0.03	0.16	0.53	0.01	0.005	0.018
с-4	11.9	2.5	2.42	0.06	0.14	0.47	0.008	0.004	0.01
с-5	11.1	2.3	1.54	0.06	0.14	0.44	0.007	0.004	0.002
к-1	763.3	5.6	954.6	0.09	0.86	339.4	0.18	0.136	1.852
к-2	770.5	2.9	937.8	0.04	0.25	343.2	0.016	0.012	0.224
к-3	748.3	2.4	921.3	0.04	0.18	335.3	0.011	0.007	0.14
к-4	742.6	2.6	924.7	0.07	0.16	333.1	0.009	0.005	0.088
к-5	729.6	2.3	894.9	0.06	0.14	331.3	0.008	0.004	0.064

^a Предел обнаружения 0.01 млн⁻¹ для легких элементов по Ni включительно и 0.001 млн⁻¹ для тяжелых, точность определения этих элементов равна 3–10 и 1 отн% соответственно.

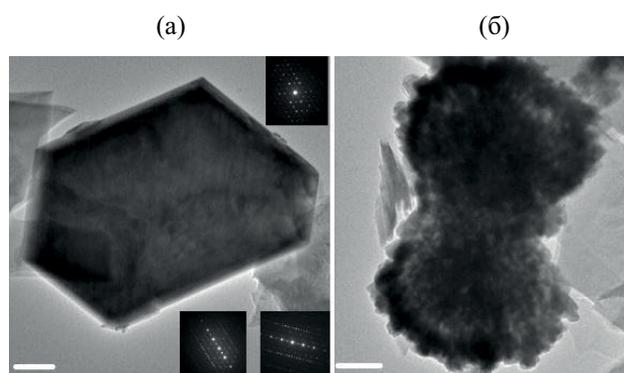


Рис. 6. Частицы в растворе опыта с закристаллизованным образцом Ст-2. Слева: фосфаты Na и Al (на врезках – микродифракция фаз), справа: фосфат Sr, Ln и U. Метка равна 200 нм.

Подобные два типа фаз имеются в закристаллизованном стекле (рис. 2, табл. 3), которое, очевидно, и служит их источником. Некоторое расхождение в составах фаз объяснимо, поскольку для точного количественного анализа фаз СЭМ/ЭДС методом необходима ровная и горизонтальная поверхность образца. В случае коллоидных частиц обеспечить данное требование невозможно. По данным дифракции электронов (рис. 6а) и снимков в высоко-разрешающем электронном микроскопе (рис. 7), они могут иметь как кристаллическое строение, так и аморфную неупорядоченную структуру.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Появление частиц первичных коллоидов связано с изменением стекла на контакте с раствором. По

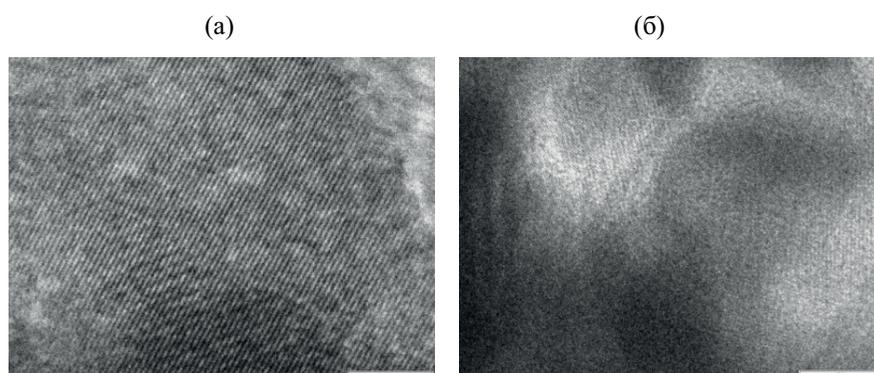


Рис. 7. Кристаллическая (а) и аморфная (б) структура частиц, задержанных на фильтре. Снимки в высокоразрешающем электронном микроскопе. Масштабная метка равна 5 нм.

мере формирования поверхностного слоя (измененного стекла) интенсивность разрушения В–Si стекла в водном растворе резко снижается (рис. 8). Появление гелевого слоя замедляет скорость изменения стекломатрицы уже через несколько недель взаимодействия с водным раствором [41, 45, 49]. Тот же пассивирующий эффект предполагается для Al–P стекла [34]. Этот процесс возобновляется при поступлении новых порций раствора, изменении его состава или появления новых фаз (например, цеолитов для В–Si стекломатрицы).

В опытах с первоначально не измененным (аморфным) стеклом гелевый слой служит источником коллоидных частиц в контактном растворе (первичных радиоколлоидов). При выщелачивании закристаллизованного (в результате деградации/старения) стекла количество коллоидов возрастает. Среди них выявлены различные кристаллические и аморфные фазы, слагающие измененный слой стекла на контакте с водами. Деградация В–Si стекломатрицы под действием горячего пара приводит к увеличению выщелачивания из нее актинидов (^{239}Pu , ^{241}Am). Содержание их в растворе возрастает в десятки раз, причем значительная часть находится в коллоидной форме [18, 50, 51]. Способность к образованию коллоидов актинидов зависит от степени их окисления и возрастает от шести- и пентавалентных катионов к трех- и особенно четырехвалентным. На распределение элементов между растворенным состоянием и коллоидной формой влияет состав раствора: органические кислоты и карбонат-анионы способствуют образованию растворенных комплексов радионуклидов. Наличие продуктов коррозии металлического контейнера (оксиды железа) увеличивает долю коллоидной формы актинидов (Pu,

Np) в подземной воде, в том числе за счет восстановления Np^{5+} до Np^{4+} [52].

Алюмофосфатная стекломатрица также будет деградировать с течением времени. Это проявится в ее кристаллизации при нагреве из-за распада радионуклидов, процесс ускорится при действии паров воды после коррозии контейнера с отходами. Контакт стекломатрицы (или продуктов ее девитрификации) с подземными водами приведет к образованию частиц первичных коллоидов, способных переносить радионуклиды на большие расстояния. Ранее [53] нами показана возможность быстрой фильтрации таких частиц через колонку с порошком гранитогнейсов Нижнеканского массива. Из экспериментальных данных по составу рас-

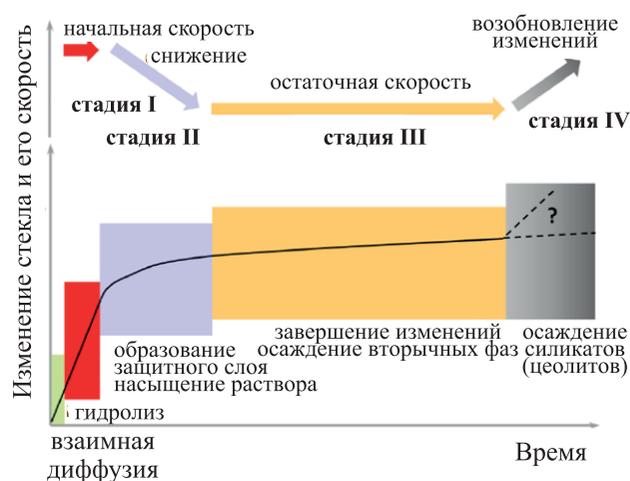


Рис. 8. Последовательные стадии изменения В–Si стекломатрицы отходов при взаимодействии с раствором и процессы, определяющие (лимитирующие) скорость данного процесса [38, 39].

Таблица 5. Потенциальная опасность продуктов деления и актинидов при их поступлении в организм с пищей и питьевой водой [54–58]^а

Радионуклид	$T_{1/2}$, лет	ϵ , мЗв/Бк	УВ, Бк/кг	ДК _Б , Бк/л	ПГП, Бк/год	Токсичность, Т = CD/Г ^г
⁹⁰ Sr	29	2.8×10^{-5}	4.9	4.4×10^2	3.5×10^5 (1.3×10^4) ^б	2280
⁹³ Zr	1.53×10^6	1.1×10^{-6}	120	2.9×10^4	2.4×10^7 (9.1×10^5)	2.44×10^{-4}
¹³⁵ Cs	2.30×10^6	2.0×10^{-6}	69	4.0×10^3	3.7×10^6 (5.0×10^5)	9.68×10^{-4}
¹³⁷ Cs	30	1.3×10^{-5}	11	5.6×10^2	4.4×10^5 (7.7×10^4)	499
²³⁸ U ^б	4.47×10^9	1.2×10^{-4}	3.0	1.8 мг/л	1400 мг/год	2.34×10^{-6}
²³⁷ Np	2.14×10^6	2.1×10^{-4}	1.3	55.5	4.1×10^4 (4.8×10^3)	0.149
²³⁹ Pu	24100	4.2×10^{-4}	0.55	81.4	6.7×10^4 (2.4×10^3)	16.6
²⁴⁰ Pu	6540	2.5×10^{-4}	0.55	81.4	6.7×10^4 (2.4×10^3)	60.8
²⁴¹ Pu	14	4.8×10^{-6}	29	4.1×10^3	3.3×10^6 (2.1×10^5)	9.94×10^3
²⁴¹ Am	432	2.0×10^{-4}	0.69	70.3	5.6×10^4 (2.7×10^3)	936
²⁴³ Am	7 380	2.0×10^{-4}	0.69	81.4	6.3×10^4 (2.7×10^3)	54.5
²⁴³ Cm	29	1.5×10^{-4}	0.91	92.5	7.4×10^4 (2.0×10^3)	9.96×10^3
²⁴⁴ Cm	18	1.2×10^{-4}	1.1	130	1.0×10^5 (3.4×10^3)	1.32×10^4
²⁴⁵ Cm	8 500	2.1×10^{-4}	0.65	62.9	5.2×10^4 (2.7×10^3)	48.8

^а ϵ – дозовый коэффициент, УВ – уровни вмешательства, ДК_Б – допустимая концентрация в питьевой воде, ПГП – предел годового поступления при допустимой годовой дозе 5 мЗв;

^б для ²³⁸U значения ДК_Б и ПГП даны в мг на литр (в год).

^в В скобках значения ПГП [55, 56].

^г Токсичность («Т») грамма радионуклида по [58], CD – доза, вызывающая онкологическое заболевание: чем выше значение «Т», тем опаснее радионуклид.

творя и его фильтратов (табл. 3) можно предположить, что наибольшую потенциальную опасность, а значит и интерес, представляют цезий, уран и РЗЭ (последние – как имитаторы трехвалентных актинидов, Am и Cm). Для Cs она обусловлена высокими содержаниями в воде на контакте с раскристаллизованным стеклом и большим периодом полураспада ¹³⁵Cs, а для урана и РЗЭ – с их нахождением в составе коллоидных частиц с высокой способностью к миграции в породе.

О потенциальной угрозе подземного хранилища высокорadioактивных отходов. Для характеристики опасности радионуклидов используют понятие радиотоксичности. Ее выражают через эквивалентную дозу ионизирующего излучения, которая рассчитывается как произведение величины поглощенной дозы на средний коэффициент качества излучения, он меняется от 1 для β - и γ -излучения до 20 у α -частиц [54]. Эквивалентная доза измеряется в зивертах, Зв (1 Зв равен 1 Дж, поглощенному в 1 кг биологического вещества). Для перехода от концентрации (активности) радионуклида, выраженной в беккерелях (Бк – распад в секунду), к эквивалентной дозе используется дозовый коэффициент ϵ [54–57].

Он имеет размерность Зв/Бк и для большинства продуктов деления его величина меняется от 1 до 10 нЗв/Бк, а у трансуранических актинидов его значение находится в диапазоне 100–250 нЗв/Бк. При сравнительной оценке опасности радионуклидов, поступающих в организм человека с водой и пищей, используются (табл. 5): уровень вмешательства, допустимая концентрация радионуклидов в воде и их предельное годовое поступление, рассчитываемое из предельной допустимой дозы облучения, для разных категорий населения она составляет 5–20 мЗв/год.

При анализе радиотоксичности вещества и отдельных радиоизотопов в нем применяют также [57–61]: объем воды, необходимый для разбавления некоторой массы (или объема) материала (ОЯТ, ВАО) до предельно допустимого значения; индекс радиотоксичности – произведение активности на дозовый коэффициент, отнесенное к 10^{-4} Зв (предел годовой дозы облучения). Значения этого показателя иногда дают относительно радиотоксичности 8 т урановой руды, необходимой для изготовления 1 т топлива легководных реакторов.

Возвращаясь к анализу опасности от подземного хранилища ВАО, отметим, что вклад ради-

онуклидов в дозу облучения зависит от типа размещенных отходов [62]. Для ОЯТ это: ^{99}Tc , ^{243}Am , ^{239}Pu и ^{240}Pu , а для остеклованных ВАО главную роль играют ^{135}Cs , ^{237}Np и дочерние продукты распада ^{243}Am : ^{231}Pa , ^{227}Ac (семейство актиния $4\text{N}+3$), а также ^{79}Se . Остановимся на возможной роли цезия. Этот элемент выщелачивается из алюмофосфатного стекла водой даже при комнатной температуре [35]. За 90 сут в раствор перешло от 0.5 до 1.8% содержащегося в стекле цезия, что в несколько раз выше значения для стронция. Рост температуры [25] и кристаллизация стекла [31–33, 48] ускоряют данный процесс (табл. 4). В силу легкой выщелачиваемости, особенно после деградации матрицы, одним из проблемных радионуклидов может оказаться ^{135}Cs с очень большим периодом полураспада (2.3 млн лет).

Рассмотрим этот вопрос применительно к реальным содержаниям изотопов Cs в ОЯТ, ВАО и матрице. Отношение основных изотопов ^{137}Cs : ^{135}Cs в ОЯТ реакторов ВВЭР типа при типичном выгорании (40–45 ГВт·сут/т) составляет порядка 3.4×10^5 по активности и около 3.3 в массовых единицах. При общем содержании ^{135}Cs и ^{137}Cs в ОЯТ, равном 1.9 кг, доля долгоживущего радионуклида ^{135}Cs составляет 0.42 кг, или 22% [60]. Еще приблизительно половина количества цезия в ОЯТ представлена стабильным ^{133}Cs , имеется небольшое количество короткоживущего ^{134}Cs ($T_{1/2} = 2.1$ года). С ростом выгорания топлива до 70 ГВт·сут/т суммарное количество изотопов цезия растет, а доля ^{135}Cs увеличивается до 30% [63]. При хранении ОЯТ количество цезия снижается из-за распада ^{134}Cs и ^{137}Cs с изменением их вклада в радиотоксичность [59]. Аналогичных соотношений изотопов Cs можно ожидать для ВАО от переработки ОЯТ и соответственно в составе стекломатрицы. Содержание элемента в высокорadioактивном рафинате переработки ОЯТ реакторов ВВЭР-440 составляет 1.9 г/л [35]. При содержании в стекле 2.64 мас% ВАО на Cs_2O (все изотопы) приходится 0.21 мас%, из которых ^{135}Cs составляет лишь пятую часть. Таким образом, содержание изотопа в подземной воде на контакте с матрицей будет, вероятно, более чем в 50 раз ниже, чем в растворе нашего опыта. Концентрация ^{135}Cs в единицах активности соответствует десяткам тысяч Бк/л, что лишь в несколько раз превышает допустимую концентрацию в питьевой воде (табл. 5).

Цезий характеризуется медленной диффузией в бентонитовом буфере (коэффициент диффузии 10^{-9} – 10^{-10} м²/с) в силу большого ионного радиуса и высокого коэффициента распределения в системе буфер–вода (10^3 – 10^4 мл/г) из-за сорбции минералами глин [61, 64]. Это исключит его выход в опасных количествах из хранилища ВАО в биосферу даже после кристаллизации стекломатрицы и повышения концентрации цезия в воде из-за появления растворимых фаз. Для всех оценок и при разных сценариях эволюции хранилища по вкладу в облучение населения цезий уступает другим долгоживущим продуктам деления: ^{79}Se , ^{93}Zr , ^{99}Tc , ^{129}I , ^{126}Sn [69, 66]. Вместе с тем, сорбция частицами подземных вод может вызвать образование псевдоколлоидов того ^{135}Cs , который в силу длительного периода полураспада может выйти за пределы системы инженерных барьеров хранилища. В частности, установлено [67], что основная часть ^{135}Cs и ^{239}Pu в водах Теченского каскада водоемов сорбирована на мельчайших частицах ила и глины, в отличие от ^{90}Sr , находящегося в растворенной форме. Этот вопрос не относится к теме статьи, но заслуживает отдельного рассмотрения в будущем.

Попробуем оценить опасность первичных коллоидов актинидов, образующихся при разрушении стекломатрицы ВАО (продуктов ее кристаллизации). С этой целью примем, что содержание коллоидной формы этих радионуклидов в растворе на контакте с матрицей то же, что и у их РЗЭ-имитаторов, т.е. 0.01 мг/л (10^{-5} г/л). Другое допущение состоит в том, что все это количество представлено лишь одним изотопом: ^{237}Np , ^{239}Pu , ^{241}Am или Am-243. Пересчитывая массовые содержания в единицы активности (Бк/л), получим значения: 2.6×10^2 (^{237}Np), $2.3 \cdot 10^4$ (^{239}Pu), 1.3×10^6 (^{241}Am), 7.4×10^4 (^{243}Am), которые в десятки и сотни раз выше их ДК_Б в воде (табл. 5), для ^{241}Am превышенные содержания достигает 20000. Однако реальные содержания данных радионуклидов в ВАО, а значит и в стекломатрице, будут в тысячи раз ниже [35, 68], чем в наших экспериментах. Поэтому содержание актинидов в коллоидной форме также будет в тысячи раз меньше, т.е. окажется близким и меньшим, чем их ДК_Б. Дополнительным фактором безопасности хранилища служит малопроницаемый бентонитовый буфер [21, 49], при плотности бентонита 1.8 г/см³ коэффициент филь-

трации составляет всего 10^{-13} м/с. Если же часть коллоидов актинидов все же преодолеет систему инженерных барьеров и выйдет в ближнюю зону хранилища, их дальнейшей миграции будет препятствовать взаимодействие с породами и минералами, слагающими стенки трещин [69], а также механическая задержка коллоидных частиц в порах и микротрещинах пород [70]. Это замедлит их скорость миграции в геологической среде и обеспечит распад значительной части радионуклидов задолго до попадания в биосферу. Экспериментально показано [71], что актиниды также могут извлекаться из коллоидной формы и сорбироваться горными породами. Можно полагать, что, как и для цезия, коллоидная форма актинидов не будет представлять серьезной экологической угрозы в связи с сооружением подземного хранилища ВАО. Еще один фактор уменьшения их опасности – это удаленность области разгрузки водного потока, поступающего из хранилища отходов, а также разбавление на этом пути чистыми подземными водами и снижение концентрации радионуклидов в растворенном виде или частиц коллоида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При взаимодействии воды и алюмофосфатной стекломатрицы образуются мельчайшие частицы первичных коллоидов. Их количество резко возрастает после кристаллизации стекла при обработке парами воды. Они представлены фосфатами с аморфной или кристаллической структурой. В их состав входят имитаторы радионуклидов (Cs, Sr, Ln, U), которые способны мигрировать в такой форме из хранилища. Проведенный анализ показал, что содержания коллоидов радионуклидов в растворах не должны существенно отличаться от предельных допустимых концентраций актинидов в водах. В связи с этим данная форма не будет представлять экологической опасности для населения, проживающего вблизи хранилищ ВАО. Выносу радионуклидов в угрожающих количествах в биосферу будут также препятствовать: непроницаемый сорбционный барьер (буфер) из уплотненного бентонита, задержка коллоидов породами, разбавление загрязненных вод с радионуклидами чистыми подземными водами. Совместное их действие обусловит распад радионуклидов до попадания в среду, окружающую хранилище отходов. Это обеспечит численные критерии безопасности

подземных хранилищ, которые варьируются для значений индивидуальной поглощенной дозы в интервале от 0.1 до 1.0 мЗв, а для риска онкологических заболеваний в 10^{-6} в год или 10^{-4} за всю жизнь человека.

Исследование выполнено по проекту «Влияние коллоидного переноса радионуклидов на безопасность хранилища ВАО» программы 14П Президиума РАН «Физическая химия адсорбционных явлений и актинидных наночастиц» (координатор – академик Цивадзе А.Ю.). Анализ частиц коллоида в опытах с закристаллизованным стеклом проводился в рамках проекта Российского научного фонда № 17-77-10119 «Исследование стабильности алюмо-фосфатных стекол, используемых для иммобилизации радиоактивных отходов», руководитель Е.В. Александрова. Составы растворов после опытов определяли в ЦКП «ИГЕМ–Аналитика» в рамках темы НИР госзадания ИГЕМ РАН. Авторы благодарят С.В. Стефановского за образцы стекол, Б.Р. Тагирова за помощь в проведении экспериментов, Б.С. Никонова, М.С. Никольского, А.В. Мохова и Я.В. Бычкову за анализ состава твердых проб и растворов методами электронной микроскопии и ICP-MS.

Авторы признательны рецензенту за внимательное чтение статьи и ценные замечания.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kersting A.B.* // Radionuclide Behaviour in the Natural Environment. Science, Implications and Lessons for the Nuclear Industry / Eds Ch. Poinssot, H. Geckeis. Woodhead, 2012. Ch. 10. P. 384.
2. *Kim J.I.* // Radiochim. Acta. 1991. Vol. 52, N 3. P. 71.
3. *Siegel M.D., Bryan C.R.* // Treatise on Geochemistry / Eds H.D. Holland, K.K. Turekian. Elsevier, 2003. Vol. 9. P. 205.
4. *Романчук А.Ю., Калмыков С.Н., Kersting A.B., Zavarin M.* // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 9. С. 995.
5. *Lead J. R., Davison W., Hamilton-Taylor J. Buffle J.* // Aquat. Geochem. 1997. Vol. 3. P. 213.
6. *Lead J.R., Wilkinson K.J.* // Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation / Eds K.J. Wilkinson, J.R. Lead. Wiley, 2007. Vol. 10.

7. Hauser W., Geckeis H., Götz R., Noseck U., Laciok A. // Fundamental Processes of Radionuclide Migration in Salt Rock Far Field. A Natural Analogue Study (FUNMIG). GRS-255. 2009. P. 55.
8. Kretzschmar R., Schäfer Th. // Elements. 2005. Vol. 1, № 4. P.205.
9. Vilks P., Miller H.G., Doern D.C. // Appl. Geochem. 1991. Vol. 6. P. 565–574.
10. Kersting A.B., Efurud D.W., Finnegan D.L., Rokop D.J., Smith D.K., Thompson J.L. // Nature. 1999. Vol. 397. P. 56.
11. Дубасов Ю.В., Смирнова Е.А., Малимонова С.И. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 3. С. 274.
12. Traexler K.A., Utsunomiya S., Kersting A.B., Ewing R.C. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2004. Vol. 807. P. 653.
13. Торопов А.С. Автореф. дисс. ... к.г.-м.н. Томск: ТПУ, 2018. 21 с.
14. Novikov A.P. Kalmykov S.N., Utsunomiya S., Ewing R.C., Horreard F., Merkulov A., Clark S.B., Tkachev V.V., Myasoedov B.F. // Science. 2006. Vol. 314. P. 638.
15. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Мальковский В.И., Тарасов Н.Н., Диков Ю.П. // Геология руд. месторождений. 2010. Т. 52, № 1. С. 7.
16. Batuk O.N., Conradson S.D., Aleksandrova O.N., Boukhalfa H., Burakov B.E., Clark D.L., Czerwinski K.R., Felmy A.R., Lezama-Pacheco J.S., Kalmykov S.N., Moore D.A., Myasoedov B.F., Reed D.T., Reilly D.D., Roback R.C., Vlasova I.E., Webb S.M., Wilkerson M.P. // Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 49, N 11. P. 6474.
17. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. // Mendeleev Commun. 2015. Vol. 25. P. 319.
18. Bates J. K., Seitz M. G., Steindler J. // Nucl. Chem. Waste Manag. 1984. Vol. 5. P. 63.
19. Buck E.C., Bates J.K. // Appl. Geochem. 1999. Vol. 14. P. 635.
20. Contardi J.S., Turner D.R., Ahn T.M. // J. Contam. Hydrol. 2001. Vol. 47. P. 323.
21. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Петров В.А., Бычков А.В. Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы. М: ИФЗ РАН, 2008. 280 с.
22. Apted M., Ahn J. // Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste / Eds J. Ahn, M.J. Apted. Woodhead, 2010. Ch. 1. P. 3.
23. Laverov N.P., Yudinsev S.V., Kochkin B.T., Malkovsky V.I. // Elements. 2016. Vol. 12, № 4. P. 253.
24. Radioactive Waste Forms for the Future / Eds W. Lutze, R.C. Ewing. New York: Elsevier, 1988. 778 p.
25. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами / Ред. А.А. Вашман, А.С. Поляков. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 1997. 171 с.
26. Donald I.W. Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts. Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes. Chichester (UK): Wiley, 2010. 507 p.
27. Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Remizov M.B., Kozlov P.V., Belanova E.A., Makarovskiy R.A., Myasoedov B.F. // Prog. Nucl. Energy. 2017. Vol. 94. P. 229.
28. Martynov K.V., Nekrasov A.N., Kotelnikov A.R., Shiryayev A.A., Stefanovsky S.V. // Glass Phys. Chem. 2018. Vol. 44, N 6. P. 591.
29. Diomidis N., Johnson L.H. // J. Miner., Met. Mater. Soc. 2014. Vol. 66, N 3. P. 461.
30. Дробышевский Н.И., Моисеенко Е.В., Бутов Р.А., Токарев Ю.Н. // Радиоактивные отходы. 2017. № 1. С. 65.
31. Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). 2017. М.: ИГЕМ РАН, 384 с.
32. Александрова Е.В., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. // Докл. АН. 2018. Т. 482, № 6. С. 693.
33. Юдинцев С.В., Первухина А.М., Мохов А.В., Мальковский В.И., Стефановский С.В. // Докл. АН. 2017. Т. 473, № 4. С. 477.
34. Poluektov P.P., Schmidt O.V., Kascheev V.A., Ojovan M.I. // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 484. P. 357.
35. Власова Н.В., Ремизов М.Б., Козлов П.В., Беланова Е.А. // Вопр. радиац. безопасности. 2017. № 3. С. 32.
36. Ремизов М.Б., Козлов П.В., Борисенко В.П., Деметтьева И.И., Блохин П.А., Самойлов А.А. // Радиоактивные отходы. 2018. № 3. С. 102.
37. Дорофеев А.Н., Большов Л.А., Линге И.И., Уткин С.С., Савельева Е.А. // Радиоактивные отходы. 2017. № 1. С. 33.
38. Gin S., Abdelouas A., Criscenti L.J., Ebert W.L., Ferrand K., Geisler T., Harrison M.T., Inagaki Y., Mitsui S., Mueller K.T., Marra J.C., Pantano C.G., Pierce E.M., Ryan J.V., Schofield J.M., Steefel C.I., Vienna J.D. // Mater. Today. 2013. Vol. 16, N 6. P. 243.
39. Gin S. // Procedia Mater. Sci. 2014. Vol. 7. P. 163.
40. Юдинцев С.В., Мальковский В.И., Мохов А.В. // Докл. АН. 2016. Т. 468, № 2. С. 196.
41. Frugier P., Minet Y., Rajmohan N., Godon N., Gin S. // NPJ Mater. Degrad. 2018. Vol. 35. P. 1.
42. Jantzen C.M., Kaplan D.I., Bibler N.E., Peeler D.K., Plodinec M.J. // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 378. P. 244.
43. Алой А.С., Трофименко А.В., Кольцова Т.И., Никандрова М.В. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 3. С. 267.
44. Guittonneau C., Gin S., Godon N., Mestre J.P., Dugne O., Allegri P. // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 408. P. 73.
45. Collin M., Fournier M., Charpentier T., Moskura M., Gin S. // NPJ Mater. Degrad. 2018. Vol. 16. P. 1.

46. *Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peugeot S., Schuller S.* // *Radiochim. Acta.* 2017. Vol. 105, N 11. P. 927.
47. *Frankel G.S., Vienna J.D., Lian J., Scully J.R., Gin S., Ryan J.V., Wang J., Kim S.H., Windl W., Du J.* // *NPJ Mater. Degrad.* 2018. Vol. 15. P. 1.
48. *Котова Н.П.* Дисс. ... к.х.н. М.: ГЕОХИ РАН, 2001. 124 с.
49. *Poinssot Ch., Fillet C., Gras J.-M.* // *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste* / Eds J. Ahn, M.J. Apted. Woodhead, 2010. Ch. 14. P. 421.
50. *Pirlet V.* // *J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 298. P. 47.
51. *Pierce E.M., McGrail B.P., Martin P.F., Marra J., Arey B.W., Geiszler K.N.* // *Appl. Geochem.* 2007. Vol. 22. P. 1841.
52. *Inagaki Y., Sakata H., Furuya H., Idemitsu K., Arima T., Banba T., Maeda T., Matsumoto S., Tamura Y., Kikkawa S.* // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1998. Vol. 506. P. 177.
53. *Мальковский В.И., Юдинцев С.В., Александрова Е.В.* // *Радиохимия.* 2018. Т. 60, № 6. С. 551.
54. *Радиоактивные вещества* / Под ред. Л.А. Ильина, В.А. Филина. Л.: Химия, 1990. 464 с.
55. *Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009* // *Российская газета.* Федеральный выпуск. 2009. № 171.
56. *Compendium of Dose Coefficients Based on ICRP Publication 60.* 2012. ICRP Publication 119. Ann. ICRP 41.
57. *Westlen D.* // *Prog. Nucl. Energy.* 2007. Vol. 49. P. 597.
58. *Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation.* Paris: NEA OECD, 2001. 127 p.
59. *Бабаев Н.С., Очкин А.В., Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Ровный С.И.* // *Атом. энергия.* 2003. Т. 94, Вып. 5. С. 353.
60. *Герасимов А.С., Киселев Г.В.* // *УФН.* 2003. Т. 173, № 7. С. 739.
61. *Project Opalinus Clay: Safety Report. Demonstration of Disposal Feasibility for Spent Fuel, Vitrified High-Level Waste and Long-Lived Intermediate-Level Waste.* Wetingen, Switzerland: Nagra Technical Report NTB 02-05, 2002.
62. *Lessons Learnt from Ten Performance Assessment Studies.* Paris: NEA OECD, 1997. 132 p.
63. *Sullivan V.S., Bowers D.L., Clark M.A., Graczyk D.G., Tsai Y., Streets W.E., Pol Vander M.H., Billone M.C.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2008. Vol. 277, N 1. P. 59.
64. *Pusch R.* // *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste* / Eds J. Ahn, M. J. Apted. Woodhead, 2010. Ch. 11. P. 323.
65. *Mallants D., Marivoet J., Sillen X.* // *J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 298. P. 125.
66. *Van Iseghem P., Lemmens K., Pirlet V.* // *Proc. Workshop "Mobile Fission and Activation Products in Nuclear Waste Diposal"*. La Baule (France), Jan. 16–19, 2007. Paris: OECD EA, 2009. P. 247.
67. *Мокров Ю.Г., Алексахин А.И.* // *Вопр. радиац. безопасности.* 2018. № 4. С. 13.
68. *Баторшин Г.Ш., Кириллов С.Н., Смирнов И.В., Сарычев Г.А., Тананаев И.Г., Федорова О.В.* // *Вопр. радиац. безопасности.* 2015. № 3. С. 30.
69. *Albarran N., Missana T., Alonso U., García-Gutiérrez M., Lopez-Torrubia T.* // *Proc. 4th Ann. Workshop "Fundamental Processes of Radionuclide Migration" (FUNMIG).* Karlsruhe: Forschungszentrum, 2009. P. 417.
70. *Malkovsky V.I., Pek A.A.* // *Transport in Porous Media.* 2009. Vol. 78. P. 277.
71. *Anderson E.B., Rogozin Yu.M., Smirnov E.A., Bryzgalova R.V., Malimonova S.I., Andreeva N.R., Shabalev S.I., Savonenkov V.G.* // *Radiochemistry.* 2009. Vol. 51, N 5. P. 542.