

# ИММОБИЛИЗАЦИЯ ТЕХНЕЦИЯ В НАТРИЙАЛЮМОЖЕЛЕЗОФОСФАТНОЕ СТЕКЛО: СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ И ЖЕЛЕЗА, ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКЛА

© 2021 г. С. С. Данилов<sup>а, \*</sup>, А. В. Фролова<sup>а</sup>, А. Ю. Тетерин<sup>б</sup>, К. И. Маслаков<sup>б</sup>,  
Ю. А. Тетерин<sup>а, б</sup>, С. А. Куликова<sup>а</sup>, С. Е. Винокуров<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19

<sup>б</sup> НИЦ «Курчатовский институт», 123098, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

<sup>с</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

\*e-mail: danilov070992@gmail.com

Поступила в редакцию 05.10.2020, после доработки 01.06.2021, принята к публикации 08.06.2021

Синтезированы образцы стекла в системе, мол%:  $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Fe}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ , содержащие 3 мас%  $\text{KTcO}_4$ . Полученные образцы стекла исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что степень окисления технеция –  $\text{Tc(IV)}$ , что отличается от поведения рения в аналогичных условиях; около 83% Fe присутствует в виде  $\text{Fe(III)}$ , остальное количество –  $\text{Fe(II)}$ . Показана высокая устойчивость стекла к выщелачиванию при  $90^\circ\text{C}$  в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003: скорость выщелачивания Tc из стекла составляет около  $3 \times 10^{-6} \text{ г/(см}^2\cdot\text{сут)}$ .

**Ключевые слова:** иммобилизация, остекловывание, алюможелезофосфатное стекло, технеций, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0033831121060101

## ВВЕДЕНИЕ

Наиболее экологически безопасным способом обращения с высокоактивными отходами (ВАО) является их включение в твердые высокоустойчивые матрицы с последующим размещением в хранилищах. В настоящее время единственной промышленно реализованной технологией иммобилизации ВАО является остекловывание с использованием алюмофосфатного или боросиликатного стекла.

Радионуклид  $^{99}\text{Tc}$  является продуктом деления, содержащимся в отработавшем ядерном топливе (ОЯТ); выход при делении в тепловых реакторах 6.1 мас%, годовая наработка  $^{99}\text{Tc}$  легководным реактором мощностью 1000 МВт составляет 21 кг [1]. Период полураспада  $^{99}\text{Tc}$  составляет 213 тысяч лет, и в условиях окружающей среды Tc в форме пертехнетат-иона очень подвижен, чем представляет

высокую радиоэкологическую опасность. Его высокотемпературная иммобилизация осложнена летучестью большинства соединений. Так, согласно работе [2], более 90%  $^{99}\text{Tc}$  улетучивается в процессе синтеза боросиликатного стекла при  $1150-1250^\circ\text{C}$ .

При этом ранее нами был разработан состав натрийалюможелезофосфатного (НАЖФ) стекла с высокой кристаллизационной и гидrolитической устойчивостью, мол%:  $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Fe}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$  [3–8]. Температура синтеза НАЖФ стекла составляет около  $900-1000^\circ\text{C}$ , что должно позволить сократить потери Tc при его иммобилизации. Ранее нами [9] показано, что при синтезе стекла с Re в качестве имитатора  $^{99}\text{Tc}$  было иммобилизовано 70% вводимого Re при аналогичных температурах синтеза ( $950^\circ\text{C}$ ).

Зачастую в качестве имитатора изотопа  $^{99}\text{Tc}$  используется Re, как элемент со схожим химическим

поведением. Тем не менее, стандартные потенциалы восстановления Tc и Re от степени окисления (VII) до (IV) при 25°C различны – 0.74 и 0.51 В соответственно [10]. В боросиликатном стекле в присутствии оксидов железа рений находится в состоянии Re(VII) и Re(0) в отличие от технеция, находящегося преимущественно в степени окисления (IV) [11]. Таким образом, Re может быть недостаточно корректным имитатором поведения  $^{99}\text{Tc}$  в окислительно-восстановительных условиях.

На поведение технеция может влиять состав расплава. В статье [12] для оценки окислительно-восстановительного потенциала и удерживающей способности расплава использовали соотношение  $\text{Fe(II)}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ , что может быть актуально при использовании НАЖФ матрицы.

Целью настоящей работы являлось определение степени окисления технеция и железа в НАЖФ стекле и определение гидротермальной устойчивости стекла к выщелачиванию для оценки возможности применения НАЖФ стекла в качестве матрицы для иммобилизации  $^{99}\text{Tc}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез НАЖФ стекол проводили путем плавления шихты при 950°C в течение 30 мин в высокотемпературной лабораторной печи сопротивления. Смесь состояла из порошков  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в количестве, соответствующем вышеуказанному оптимальному составу НАЖФ стекла, к которым добавляли 3 мас%  $\text{KTcO}_4$ , обладающего большей температурой плавления (532°C) и разложения (~1000°C) по сравнению с  $\text{NaTcO}_4$  [13]. Синтез НАЖФ стекол с технецием (далее обозначено как Tc-НАЖФ стекло) проходил в замкнутой системе (рис. 1), чтобы предотвратить унос технеция. Анализ растворов 1 и 2 показал присутствие технеция до 30 мас% от вводимого количества  $^{99}\text{Tc}$ , включая смывы поверхностей трубки и соединительных элементов. Ранее в работе [14] при исследовании методами порошковой рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии образцов НАЖФ стекла, содержащего рений в количестве, аналогичном количеству технеция в синтезированных нами образцах Tc-НАЖФ стекла, показано, что полученное стекло является рентгеноаморфным и

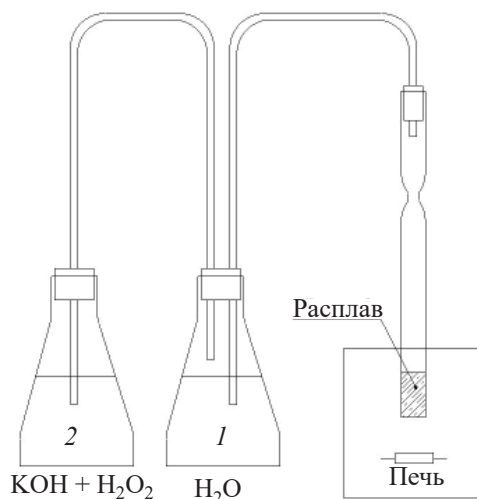


Рис. 1. Замкнутая система для синтеза технецийсодержащего стекла. 1 – колба с водой, 2 – колба с  $\text{KOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

однородным с равномерным распределением всех компонентов по объему. Таким образом, ожидается аналогичное состояние НАЖФ стекла в случае добавления  $^{99}\text{Tc}$  в тех же количествах.

Элементный состав поверхности стекла и степень окисления входящих в него элементов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического излучения  $\text{AlK}_\alpha$  ( $h\nu = 1486.7$  эВ) при мощности рентгеновской трубки 150 Вт и давлении  $1.3 \times 10^{-7}$  Па при комнатной температуре. Энергии связи ( $E_b$ ) измеряли относительно  $E_b$   $\text{C1s}$ -электронов углеводородов, адсорбированных на поверхности образца, которая была принята равной 285.0 эВ. Полуширины линий ( $\Gamma$ , эВ) приведены относительно ширины линии  $\text{C1s}$ -электронов углеводородов на поверхности образца, принятой равной 1.3 эВ [4]. Спектры регистрировали с использованием специальной программы и разрядного устройства, стабилизирующего постоянную зарядку образца. Вначале каждый спектр из диапазона энергий связи электронов от 0 до 1250 эВ сканировали последовательно один раз, а затем эту процедуру повторяли необходимое число раз при стабильной зарядке образца. При этом погрешность при определении энергии связи и ширины пиков не превышала  $\pm 0.05$  эВ, а относительной пиковой интенсивности –  $\pm 5\%$ . Фон, связанный с неупруго рассеянными электронами, вычитали по методу Ширли [15].

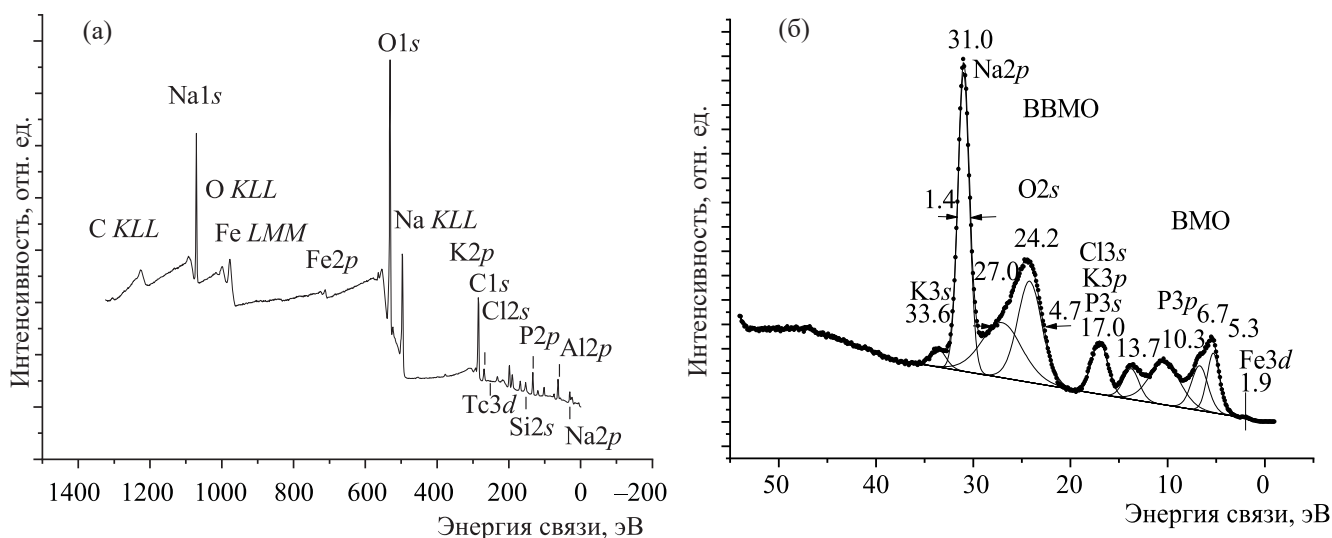


Рис. 2. Обзорный РФЭС спектр (а) и спектр валентных электронов (б) синтезированного Тс-НАЖФ стекла.

Образец Тс-НАЖФ стекла для исследования методом РФЭС получали в виде скола объемного куска стекла, который был вдавлен в индий на пластинке из стали ( $10 \times 10 \times 0.4$  мм<sup>3</sup>), а затем прикреплен к держателю с использованием двухсторонней непрозрачной адгезионной ленты. Количественный элементный анализ поверхности образца (толщина анализируемого слоя ~5 нм [16]), основанный на том, что интенсивность линий РФЭС пропорциональна концентрации ионов в исследуемом образце, проводили с использованием соотношения  $n_i/n_j = (S_i/S_j)(k_j/k_i)$  где  $n_i/n_j$  – относительная концентрация изучаемых атомов,  $S_i/S_j$  – относительная интенсивность (площадь) линий электронов внутренних оболочек этих атомов,  $k_j/k_i$  – экспериментальный относительный коэффициент чувствительности. Для коэффициентов чувствительности по отношению к углероду использовали следующие значения: 1.00 (C1s), 2.805 (O1s), 0.69 (Al2p), 1.75 (P2p), 5.27 (K2p), 6.06 (Na1s), 10.64 (Fe2p).

Поскольку коэффициенты чувствительности для Тс в литературе отсутствуют, то его концентрацию  $n_{Tc}$  по отношению к концентрации атомов фосфора  $n_P$  на поверхности образца оценивали по формуле (1):

$$n_{Tc}/n_P = [(I_{Tc}\sigma_P)/(I_P\sigma_{Tc})][(\hbar\omega - E_{bP})/(\hbar\omega - E_{bTc})]^{1/2}, \quad (1)$$

где  $I_{Tc}\sigma_P$ ,  $I_P\sigma_{Tc}$  – произведение интенсивности линии технеция (фосфора) на сечение фотоионизации соответствующей подоболочки фосфора (технеция) [17],  $\hbar\omega$  – энергия возбуждающего рентгеновского

излучения,  $E_{bP}$  ( $E_{bTc}$ ) – энергия связи электронов фосфора (технеция).

Гидролитическую устойчивость Тс-НАЖФ стекла определяли в соответствии с методом ГОСТ Р 52126-2003 при  $90 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение 28 сут. В тесте использовали монолитные образцы стекла, при этом проводили смену контактного раствора (бидистиллированной воды) через 1, 3, 7, 10, 14, 21 и 28 сут от начала опыта. Содержание технеция в растворах после выщелачивания определяли методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (Tri-Carb 2810 TR, Perkin Elmer).

Скорость выщелачивания элементов рассчитывали по формуле (2):

$$LR_i = \frac{m_{ni}}{M_{o,i} \cdot S \cdot \Delta t}, \quad (2)$$

где  $m_{ni}$  – масса элемента, выщелоченная за  $n$ -й период, г;  $M_{o,i}$  – массовая концентрация элемента в образце в начале испытаний, г/г;  $S$  – площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>;  $\Delta t$  – временной промежуток выщелачивания, сут.

Механизм выщелачивания Na и Тс из стекла оценивали согласно модели де Гроота и ван дер Слоота [18], которую можно представить в виде уравнения линейной зависимости (3):

$$\lg Y_i = A \lg t + const, \quad (3)$$

где  $Y_i$  – суммарный выход элемента  $i$  из образца за время контакта с водой, мг/м<sup>2</sup>;  $t$  – время контакта, сут.

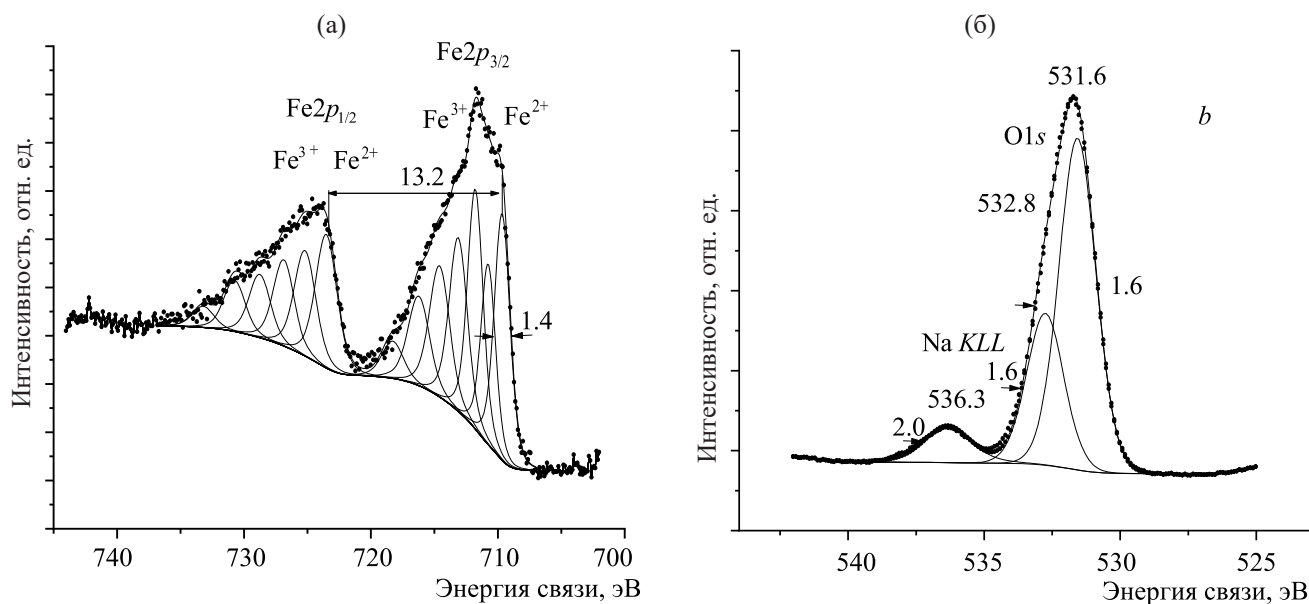


Рис. 3. Спектры РФЭС Fe2p- (а) и O1s-электронов (б).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В обзорном РФЭС спектре Тс-НАЖФ стекла (рис. 2, а) наблюдаются линии элементов стекла, насыщенных углеводородов и Оже-спектры углерода (C *KLL*), кислорода (O *KLL*), железа (Fe *LMM*) и натрия (Na *KLL*). Диапазон энергий этого спектра можно разделить на две части: низкоэнергетическую область спектра в основном валентных электронов от 0 до ~50 эВ и область спектра остовных электронов от ~50 эВ и выше по энергии связи.

**Структура спектров валентных электронов.** В низкоэнергетической области спектра Тс-НАЖФ стекла наблюдаются линии электронов внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО) от 0 до ~15 эВ и внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО) от ~15 до ~50 эВ (рис. 2, б; табл. 1). Наиболее интенсивные максимумы наблюдаются в области энергий связи O2s-, Na2p- электронов.

Спектр электронов ВМО содержит ряд характерных максимумов, но это не позволяет получить количественную информацию об ионном составе образца. Как отмечалось в работе [19], возникновение слабоинтенсивного максимума при 1.9 эВ предположительно обусловлено образованием небольшого количества NaFePO<sub>4</sub>, содержащего ионы Fe<sup>2+</sup>(3d<sup>6</sup>).

В работе [19] также было установлено, что в большой степени состояния O2p-электронов образуют

внешнюю валентную зону с шириной 10.4 эВ. Было показано, что в спектр электронов ВМО заметный вклад вносят состояния P3s-электронов при 13.3, 17.0 и 24.2 эВ, а состояния P3p-электронов вносят вклад в максимум при 10.3 эВ (рис. 2, б). Из-за участия в химической связи линия O2s-электронов наблюдается существенно уширенной ( $\Gamma(O2s) = 4.2$  эВ) по сравнению с линией O1s-электронов ( $\Gamma(O1s) = 2.1$  эВ), которая состоит из нескольких компонент. При 17.0 эВ наблюдается линия, в интенсивность которой вносят вклад P3s-, K3p-, Cl3s-электроны. Интенсивная линия Na2p-электронов наблюдается относительно узкой [ $\Gamma(Na2p) = 1.4$  эВ]. Ее ширина сравнима с соответствующим значением для линии Na1s-электронов ( $\Gamma(Na1s) = 1.5$  эВ). При 33.6 эВ наблюдается линия K3s-электронов. Спектр валентных электронов качественно отражает элементный состав поверхности изученного стекла.

**Структура спектров остовных электронов.** Количественный стехиометрический и ионный состав стекла можно определить на основании интенсивностей, энергий связи и структуры линий остовных электронов элементов: Al2p-, P2p-, Tc3d-, Fe2p-, Na1s-, K2p- и O1s-электронов (табл. 1). Отметим, что энергия связи Al2p-электронов для изученных стекол и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20] мало отличается по величине. Энергия связи Na1s-электронов изученного стекла на 0.7 эВ меньше, чем для Na<sub>2</sub>O. Отсутствие сдвига линии Al2p-электронов, видимо,

связано со слабым изменением строения ближайшего окружения атомов алюминия при образовании стекла. Уменьшение энергии связи  $Na1s$ -электронов, обусловленное увеличением заряда на атоме, может быть связано с уменьшением длины ионной связи  $Na-O$ .

Спектр РФЭС  $Fe2p$ -электронов стекла имеет сложную структуру (рис. 3, а). Как отмечалось ранее в работе [19], в этих спектрах наблюдается суперпозиция спектров ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Предполагается, что ионы  $Fe^{2+}(3d^6)$  находятся в низкоспиновом ( $S=0$ ) состоянии  $Fe^{2+}(t_{2g}^6e_g^0)$  и их спектр состоит из дублета с относительно узкими линиями с  $\Delta E_{sl} = 13.2$  эВ. Компоненты этого дублета наблюдаются в общем спектре в виде плеч со стороны меньшей энергии связи от основных линий при  $E_b(Fe2p_{3/2}) = 709.7$  эВ с  $\Gamma(Fe2p_{3/2}) = 1.5$  эВ. На рис. 3, а отмечены только максимумы этих компонент. Ионы  $Fe^{3+}(3d^5)$  находятся в высокоспиновом ( $S = 5/2$ ) состоянии  $Fe^{3+}(t_{2g}^3e_g^2)$ . В спектре таких ионов возникает сложная структура, связанная с мультиплетным расщеплением [21]. Поэтому возникает дублет с уширенными компонентами ( $\Gamma(Fe2p_{3/2}) \sim 5$  эВ), средней величиной  $\Delta E_{sl} = 13.2$  эВ и характерными shake-уп сателлитами [22]. Ионный состав железа в образце Тс-НАЖФ равен 83%  $Fe^{3+}$  и 17%  $Fe^{2+}$ . Это согласуется с данными по удерживанию Тс в работе [11]: при данном соотношении  $Fe^{2+}/Fe_{общ}$  удерживалось 50% Тс в стекле, причем отношение  $Tc^{4+}/Tc_{общ}$  составляло 50.

Спектр  $P2p$ -электронов состоит из одиночной относительно узкой линии (табл. 1). Это согласуется с данными работ [19, 23] и подтверждает содержание в стекле устойчивых тетраэдров  $PO_4^{3-}$ .

Линия  $O1s$ -электронов изученного образца уширена и асимметрична. Это связано с присутствием на поверхности образца ионов кислорода в различных химических состояниях (рис. 3, б). Вблизи линии  $O1s$ -электронов при 536.3 эВ наблюдается линия  $Na KLL$  Оже-спектра натрия. Было проведено разделение спектра  $O1s$ -электронов на две линии (рис. 3, б; табл. 1), как это обычно делается для спектров стекол на силикатной и фосфатной основах. Величины энергии связи 531.6 эВ относятся кне мостиковым, а 532.8 эВ – к мостиковым ионам кислорода, преимущественно связям  $P-O-P$  при наличии определенного вклада связей  $P-O-Al$  и

$P-O-Fe$ . Длины связей  $R_{Э-O}$  (нм) элемент–кислород оценили с учетом выражения (4) [22]:

$$R_{Э-O} \text{ (нм)} = 2.27(E_b - 519.4)^{-1}. \quad (4)$$

Для энергий связи  $O1s$ -электронов 531.2 и 532.6 эВ (табл. 1) длины связей соответственно равны 0.186 и 0.169 нм, и они характеризуют длины связей элемент–кислород на поверхности изученных образцов. Указанные значения являются усредненными для всех длин связей ( $P-O$ ,  $Al-O$ ,  $Fe-O$ ,  $Na-O$ ,  $Tc-O$ ), присутствующих в образце.

Для получения зависимости степени окисления  $N(Tc^{N+})$  технеция от энергии связи  $E_b(Tc3d_{5/2})$   $Tc3d_{5/2}$ -электронов величины этих энергий для известных соединений технеция [24–26] приведены к единой стандартной шкале, в которой энергия связи алифатического углерода адсорбированного загрязнения равна  $E_b(C1s) = 285.0$  эВ [20]. Для величин  $E_b(Tc3d_{5/2})$  для различных степеней окисления технеция [24] были взяты среднеарифметические значения (табл. 2, столбец а). Эти данные легли в основу линейной аппроксимации зависимости степени окисления технеция от энергии связи  $Tc3d_{5/2}$ -электронов согласно уравнению (5):

$$N(Tc^{N+}) = 1.2888E_b(Tc3d_{5/2}) - 328.00, \quad (5)$$

где  $R_{xy} = 0.99991$  – коэффициент корреляции по Пирсону (рис. 4).

Величины энергий связи, полученные с использованием уравнения (5), для степени окисления от

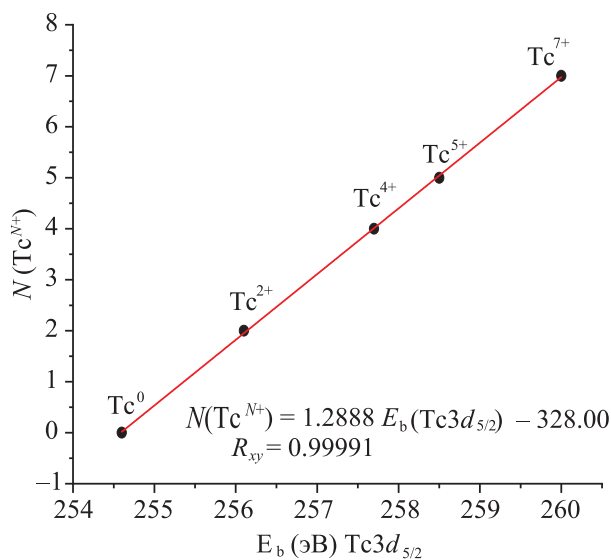


Рис. 4. Корреляция степени окисления  $N(Tc^{N+})$  технеция с энергией связи  $E_b(Tc3d_{5/2})$   $Tc3d_{5/2}$ -электронов.

Таблица 1. Энергии связи электронов  $E_b(\text{эВ})$  и ширины линий  $\Gamma$  (эВ, в скобках) образца Тс-НАЖФ

Образец	Валентная зона	Tс3d <sub>5/2</sub>	Al2p	P2p	Fe2p <sub>3/2</sub>	Na1s	K2p <sub>3/2</sub>	O1s	Cl1s
Тс-НАЖФ	1.9, 5.3, 6.7, 10.3, 13.7, 17.0, 24.2, 27.1, 31.0, 33.6	257.6 (1.7), $\Delta E_{sl} = 3.6$	75.0 (1.5), $\Delta E_{sl} = 0.4$	133.9 (1.8), $\Delta E_{sl} = 1.0$	709.7 Fe <sup>2+</sup> (1.4), 710.8 Fe <sup>3+</sup> , $\Delta E_{sl} = 13.1$	1071.8 (1.5)	293.3 (1.6), $\Delta E_{sl} = 2.9$	531.6 (1.6), 532.8 (1.6)	285.0 (1.3)
K <sub>2</sub> TсCl <sub>6</sub> [15]		257.7 (1.3)							285.0
K <sub>2</sub> TсOCl <sub>5</sub> [15]		258.3(1.6)							285.0
KТсO <sub>4</sub> [15]		259.7(1.8)							285.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [16]			74.8						
AlPO <sub>4</sub> [17]				133.9					
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [16]					711.0				
Na <sub>2</sub> O [16]						1072.5			
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> [16]				133.4			292.7	530.6	284.8

Таблица 2. Зависимость степени окисления технеция  $N(\text{Tс}^{N+})$  от энергии связи  $E_b(\text{Tс}3d)$  Tс3d<sub>5/2</sub>-электронов [эВ]. Спин-орбитальное расщепление  $\Delta E_{s_l}(\text{Tс}3d) = 3.6$  эВ.

$N(\text{Tс}^{N+})$	$E_b(\text{Tс}3d_{5/2})$						
	$d^a$	$b^b$	$c$ [24]	$d$ [25]	$e$ [26]		
0	254.6	254.58	254.6	254.6	254.0		
1	—	255.36	—	—	253.7		
2	256.1	256.13	255.4	—	—		
3	—	256.91	256.5	255.6	255.6		
4	257.7	257.68	256.7	257.2	257.5		
5	258.5	258.46	258.2	258.3	258.3		
6	—	259.24	—	—	—		
7	259.9	259.93	259.9	259.5	259.9		

<sup>a</sup> Величины энергий связи, которые лежат в основе уравнения (5), получены в результате приведения к единой шкале ( $E_b(\text{Cl}1s) = 285.0$  эВ), анализа и усреднения данных работ [24–26].

<sup>b</sup> Величины, найденные с использованием уравнения (5).

0 до 7 приведены в табл. 2 (столбец *b*). В столбцах *c*, *d* и *e* табл. 2 приведены для сравнения усредненные литературные данные величины энергии связи  $Tc3d_{5/2}$ -электронов для соединений технеция различной степени окисления.

В работе [27] при изучении продуктов реакции с технецием методом РФЭС наблюдали три дублета для  $Tc3d$ -электронов при энергиях связи  $E_b(Tc3d_{5/2})$ , равных 256.1, 258.0 и 259.9 эВ, которые отнесли к ионам Tc(IV), Tc(VI) и Tc(VII) соответственно. Согласно уравнению (1), этим энергиям связи соответствуют величины степени окисления +1,96, +4.41 и +6.86. С учетом данных табл. 2 этим величинам степени окисления соответствуют ионы Tc(II), Tc(IV) или Tc(V) и Tc(VII). В этом случае большая ошибка при определении степени окисления связана с калибровкой и расшифровкой спектра, поэтому формула (1) может использоваться только для оценки степени окисления ионов технеция.

Для определения степени окисления Tc использовали линии дублета  $Tc3d$ -электронов, связанного со спин-орбитальным расщеплением с  $\Delta E_{s/l}(Tc3d) = 3.6$  эВ (рис. 5). В спектре наблюдается основной дублет при  $\Delta E_b(Tc3d_{5/2}) = 257.6$  эВ. Согласно уравнению (2), основной дублет соответствует степени окисления технеция 3.99. На основании этого можно заключить, что в основном наблюдаются ионы Tc(IV). Известно, что наиболее устойчивыми являются соединения Tc(VII), однако при высокотемпературном синтезе стекла соединения технеция могут терять кислород и восстанавливаться до состояния Tc(IV) [2].

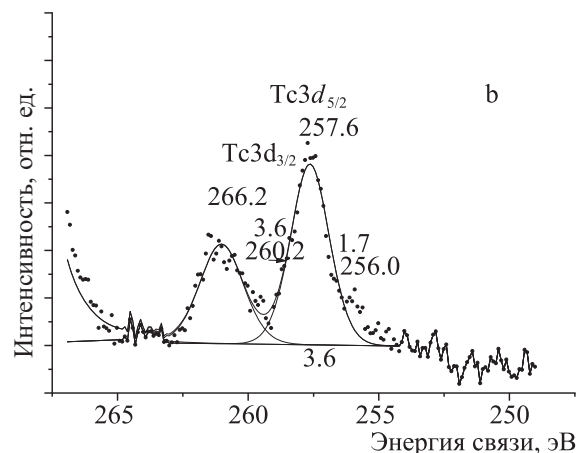


Рис. 5. РФЭС спектр  $Tc3d$ -электронов образца Tc-НАЖФ.

На основании интенсивностей линий спектров РФЭС основных электронов было установлено, что включение Tc в состав стекла составило не менее 60%, что подтверждается данными определения количества технеция в растворах ловушек. Также следует отметить, что на поверхности стекла наблюдается уменьшение концентрации ионов  $Na^+$  и увеличение концентрации ионов  $K^+$ , связанное с их более высокой диффузионной подвижностью [28].

**Водоустойчивость Tc-НАЖФ стекла.** Синтезированные образцы стекла подвергли выщелачиванию в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003 [29]; полученные результаты представлены на рис. 6, а. Установлено, что скорость выщелачивания технеция в течение теста (рис. 6, а) снижается на 10–28-е сутки до значений около  $(2-4) \times 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), что сравнимо со значением скорости выщелачивания технеция из высоко-

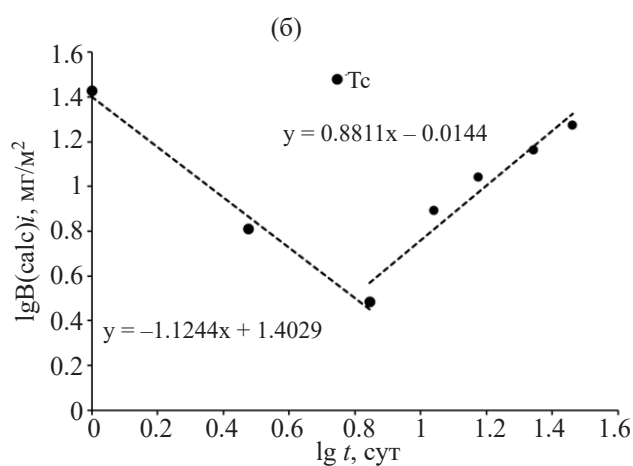
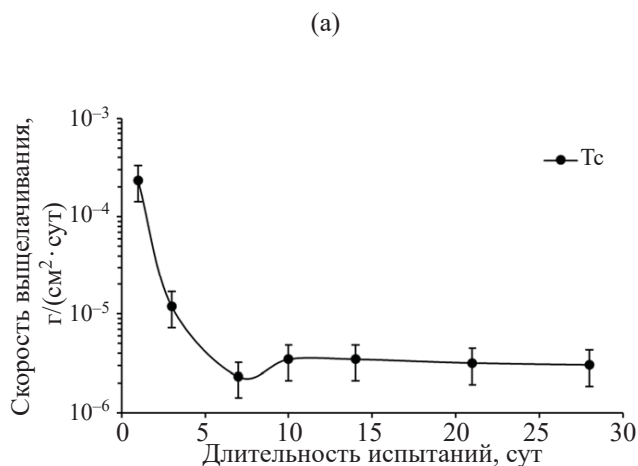


Рис. 6. Дифференциальная скорость выщелачивания Tc (а) и логарифмическая зависимость выхода Tc из Tc-НАЖФ стекла (б).

котемпературного боросиликатного стекла, скорость выщелачивания из которого на 32-е сутки составляла  $1.1 \times 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) при меньшем содержании технеция в исходном стекле ( $4.6 \times 10^{-3}$  мас%) [30]. Высокие значения скоростей выщелачивания в первые дни теста характерны для стеклоподобных компаундов и связаны со смывом с поверхности стекла [31].

Для оценки механизма выщелачивания технеция из Тс-НАЖФ стекла была построена зависимость согласно модели [18] (рис. 6, б). Ранее в работах [32–35] было показано, что значениям коэффициента  $A$  в уравнении (2) соответствуют следующие механизмы выщелачивания элементов:  $<0.35$  – вымывание с поверхности компаунда;  $0.35–0.65$  – диффузия из внутренних слоев;  $>0.65$  – растворение поверхностного слоя компаунда. В результате, согласно данным рис. 6, б, установлено, что выщелачивание технеция в первые 7 сут происходит за счет вымывания технеция с поверхности стекла, а в последующие сутки соответствует механизму растворения поверхности стекла. Следует отметить, что, несмотря на начавшийся процесс растворения, скорость выщелачивания технеция остается ниже, чем из боросиликатного стекла [2].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и изучены образцы НАЖФ стекла, содержащего технеций в весовом количестве. Установлено, что степень окисления технеция равна (IV). Железо присутствует в стекле на 83% в виде Fe(III), остальное количество – Fe(II). Скорость выщелачивания Тс из стекла при 90°C на 28-е сутки в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003 составляет около  $3 \times 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), что сравнимо с боросиликатным стеклом при этих условиях. Таким образом, установлена перспективность использования НАЖФ стекла для решения проблемы обращения с технецийсодержащими радиоактивными отходами.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования проведены в рамках госзадания ГЕОХИ РАН (0137-2019-0022). В работе использовано РАДИОХИМИЯ том 63 № 6 2021

вали оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ogawa T.* Fuels and Materials for Transmutation. OECD/NEA, NEA № 5419. 2005.
2. *Soderquist Ch.Z., Schweiger M.J., Kim D.S., Lukens W.W., McCloy J.S.* // J. Nucl. Mater. 2014. Vol. 449. P. 173.
3. *Stefanovsky S.V., Stefanovskaya O.I., Vinokurov S.E., Danilov S.S., Myasoedov B.F.* // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N. 4. P. 348.
4. *Danilov S.S., Stefanovsky S.V., Stefanovskaya O.I., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F., Teterin Yu.A.* // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N. 4. P. 434.
5. *Stefanovsky S.V., Maslakov K.I., Teterin Y.A., Kalmykov S.N., Danilov S.S., Teterin A.Y., Ivanov K.E.* // Dokl. Phys. Chem. 2018. Vol. 47, N. 1. P. 6.
6. *Stefanovskii S.V., Stefanovskaya O.I., Semenova D.V., Kadyko M.I., Danilov S.S.* // Glass Ceram. 2018. Vol. 75. N 3–4. P. 89.
7. *Stefanovsky S.V., Stefanovskaya O.I., Myasoedov B.F., Vinokurov S.E., Danilov S.S., Nikonov B.S., Maslakov K.I., Teterin Yu.A.* // J. Non-Cryst. Solids. 2017. Vol. 471. P. 421.
8. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Stefanovsky S.V., Kalmykov S.N., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Danilov S.S.* // J. Non-Cryst. Solids. 2018. Vol. 482. P. 23.
9. *Данилов С.С., Фролова А.В., Куликова С.А., Винокуров С.Е., Маслаков К.И., Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 6. С. 512.
10. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник / Под ред. А.А. Потехина, А.И. Ефимова. Л.: Химия, 1991. 432 с.
11. *Lukens W.W., McKeown D.A., Buechele A.C., Muller I.S., Shuh D.K., Pegg I.L.* // Chem. Mater. 2007. Vol. 19, N 3. P. 559.
12. *Muller I.S., Viragh C., Gan H., Matlack K.S., Pegg I.L.* // Hyperfine Interact. 2009. Vol. 191, N 1. P. 17.



13. Бекман И.Н. Неорганическая химия. Радиоактивные элементы: учебник для бакалавриата и магистратуры. М.: Юрайт, 2017. 399 с.
14. Stefanovsky S.V., Prusakov I.L., Stefanovsky O.I., Kadyko M.I., Averin A.A., Makarenkov V.I., Trigub A.I., Nikonov B.S. // *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2019. Vol. 10, N 4. P. 479.
15. Shirley D.A. // *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 5, N 12. P. 4709.
16. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1976. 335 с.
17. Scofield J.H. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1976. Vol. 8, N 2. P. 129.
18. De Groot G.J., Van der Sloot H.A. // *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes* / Eds T.M. Gilliam, C.C. Wiles. Philadelphia: ASTM, 1992. Vol. 2. P. 149.
19. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Stefanovsky S., Kalmykov St.N., Teterin A.Yu., Ivanov K.E. // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 712. P. 36.
20. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
21. Yamashita T., Hayes P. // *Appl. Surf. Sci.* 2008. Vol. 254, N 8. P. 2441.
22. Sosulnikov M.I., Teterin Y.A. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1992. Vol. 59, N 2. P. 111.
23. Lindblad T., Rebenstorff B., Yan Z.-G., Anderson S.L.T. // *Appl. Catal. A: General.* 1994. Vol. 112, N 2. P. 187.
24. Герасимов В.Н., Кузина А.Ф., Кулаков В.М., Крючков С.В. // Тез. докл. IV семинара специалистов соц. стран по электронной спектроскопии. М., 2–16 мая 1982 г. М.: ИОНХ АН СССР, 1982. С. 22.
25. Thompson M., Nunn A. D., Treher E.N. // *Anal. Chem.* 1986. Vol. 58, N 14. P. 3100.
26. Wester D.W., White D.H., Miller F.W., Dean R.T., Schreifels J.A., Hunt J.E. // *Inorg. Chim. Acta.* 1987. Vol. 131, N 2. P. 163.
27. Chatterjee S., Hall G.B., Johnson I. E., Du Y., Walter E.D., Washton N.M., Levitskaia T.G. // *Inorg. Chem. Front.* 2018. Vol. 5, N 9. P. 2081.
28. Frischat G.H. *Ionic Diffusion in Oxide Glasses.* Bay Village, Ohio: Trans Tech, 1975. 181 p.
29. ГОСТ Р 52126-2003: Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России, 2003.
30. Bradley D.J., Harvey C.O., Turcotte R.P. Battelle Pacific Northwest Labs., 1979. N PNL-3152.
31. Власова Н.В., Ремизов М.Б., Козлов П.В., Беланова Е.А. // *Вопр. радиац. безопасности.* 2017. № 3. С. 32.
32. Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Krupskaya V.V., Myasoedov B.F. // *Radiochemistry.* 2018. Vol. 60, N 1. P. 70.
33. Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Belova K.Yu., Rodionova A.A., Myasoedov B.F. // *Radiochemistry.* 2018. Vol. 60. N 6. P. 644.
34. Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Myasoedov B.F. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. Vol. 318, N 3. P. 2401.
35. Xue Q., Wang P., Li J.-S., Zhang T.-T., Wang S.-Y. // *Chemosphere.* 2017. Vol. 166. P. 1.