

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ ИНСТИТУТ
ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. В.И. ВЕРНАДСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ГЕОХИ РАН)**

На правах рукописи

ДАНИЛОВ СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации
радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная,
гидролитическая и радиационная устойчивость**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

02.00.14 – Радиохимия

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Научные руководители:

д.х.н., проф. Стефановский С.В

к.х.н. Винокуров С.Е.

МОСКВА – 2018

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Характеристика и состав РАО.....	11
1.2 Современные концепции обращения с ВАО.....	15
1.3 Основные виды матриц для иммобилизации РАО.....	18
1.4 Остеклованные формы ВАО.....	19
1.4.1 Силикатные и боросиликатные стекла.....	25
1.4.2 Фосфатные стекла	28
1.5 Механизм взаимодействия отверждённых форм РАО с растворами.....	33
1.6 Радиационная устойчивость стекла	38
1.7 Заключение к Главе 1.....	39
Глава 2. Методическая часть.....	41
2.1 Синтез образцов стекол.....	41
2.2 Определение состава и структуры стёкол	43
2.3 Исследование гидролитической устойчивости стекол.....	44
2.4 Определение радиационной устойчивости исследуемых стекол	47
Глава 3. Выбор оптимального состава стекла	48
3.1 Влияние железа на фазовый состав стекла	48
3.2 Строение анионного мотива железосодержащих стёкол.....	49
3.3 Радиационная устойчивость стёкол	56
3.4 Гидролитическая устойчивость образцов стекла	61
3.5 Заключение к Главе 3.....	65
Глава 4. Влияние редкоземельных элементов на фазовый состав, анионный мотив, структуру и гидролитическую устойчивость НАЖФ стёкол.....	67
4.1. Фазовый состав НАЖФ стёкол, содержащих редкоземельные элементы	67
4.2 Строение анионного мотива образцов стёкол, содержащих редкоземельные элементы.....	78
4.3 Состояние окисления основных компонентов и редкоземельных элементов	80
4.4 Гидролитическая устойчивость стёкол, содержащих РЗЭ.....	83
4.5 Заключение к Главе 4.....	85
Глава 5. Влияние урана и трансураниевых элементов на фазовый состав, анионный мотив, структуру и гидролитическую устойчивость стекла.....	86
5.1 Фазовый состав урансодержащих стёкол.....	86

5.2	Строение анионного мотива стекол, содержащих уран.....	88
5.3	Состояние окисления урана и железа в стеклах	90
5.4	Гидролитическая устойчивость урансодержащих стекол	97
5.5	Изучение стекол, содержащих весовые количества нептуния, плутония и америция.....	99
5.5.1	Состояние окисления нептуния и плутония в стекле	100
5.5.2	Гидролитическая устойчивость стекол, содержащих нептуний, плутоний и америций	105
5.6	Заключение главы 5.....	107
	Выводы	109
	Список литературных источников.....	111

Список сокращений

ВАО – высокоактивные отходы

ИК спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

КР спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния

КЧ – координационное число

МАГАТЭ – Международное агентство по атомной энергии

НАЖФ –натрий-алюмо-железо-фосфатное стекло

НАФ – натрий-алюмо-фосфатное стекло

ОЯТ – отработавшее ядерное топливо

ПД – продукты деления

ПМ – переходные металлы

РАО – радиоактивные отходы

РД – рентгеновская дифракция

РЗЭ – редкоземельные элементы

РН – радионуклиды

РФА – ренгенофлюоресцентный анализ

ТПЭ – трансплутониевые элементы

ТУЭ – трансурановые элементы

ЯГР – ядерный гамма-резонанс

ЯТЦ – ядерный топливный цикл

Введение

Одним из факторов, негативно влияющих на дальнейшее развитие ядерной энергетики, является проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО), прежде всего высокоактивными отходами (ВАО). Единственной, доведенной к настоящему времени до стадии промышленного применения технологий иммобилизации ВАО является остекловывание. ВАО содержат продукты деления (ПД) ядерного топлива (Cs, Sr, Tc и др.), активированные продукты коррозии материалов оборудования (Fe, Ni, Cr, Mn, Mo, Zr и др.), не извлечённые компоненты топлива (U, Pu), а также долгоживущие высокотоксичные трансурановые элементы (ТУЭ) (Np, Am, Cm) [1].

При иммобилизации ВАО в России используется алюмофосфатное стекло [2]. При этом остаётся актуальным вопрос обеспечения возможности отверждения новых, ранее не перерабатывавшихся видов отходов, кардинально отличающихся от жидких ВАО по химическому составу от текущей переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), в том числе накопленных при реализации оборонной программы СССР. Такие отходы содержат повышенные концентрации переходных металлов (ПМ), прежде всего железа [3, 4]. В связи с завершением срока эксплуатации емкостей-хранилищ, а также для обеспечения безопасности хранения данных отходов в соответствии с Федеральной целевой программой «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016 - 2020 годы и на период до 2030 года» планируется с 2016 года начать извлечение их из емкостей с последующей переработкой и отверждением в алюмофосфатное стекло на ПО «Маяк» [5]. Кроме того, ранее в ГЕОХИ РАН созданы научные основы технологии переработки ОЯТ в слабокислых растворах нитрата железа [6, 7], поэтому содержание железа в полученных в результате возможной реализации этой технологии ВАО также будет высоким.

Присутствие ПМ в стекле в значительных концентрациях существенно влияет как на свойства расплава (например, на его вязкость и коррозионную активность), так и на свойства отвержденных форм ВАО, в том числе на скорость

выщелачивания компонентов и стойкость к кристаллизации. Механизм влияния ПМ на свойства остеклованных ВАО может быть выяснен путем систематического изучения структурных особенностей полученного стекломатериала, что в дальнейшем позволит оптимизировать условия отверждения ВАО.

В настоящее время ведутся разработки новых матричных материалов и изучение влияния различных компонентов отходов на их свойства [8-11]. Особое внимание уделяется стеклокристаллическим материалам, так как они могут быть получены в плавителях того же типа, которые применяются при остекловывании, а в образующихся материалах компоненты РАО могут распределяться между стеклом и кристаллическими фазами, обеспечивая оптимальное размещение радионуклидов в соответствии с их кристаллохимическим поведением [12].

Таким образом, актуальность настоящего исследования заключается в разработке новых стекол и стеклокристаллических материалов, перспективных для иммобилизации ВАО, в том числе выяснение условий формирования фаз и последующего стеклообразования в процессе высокотемпературной переработки и локализации элементов ВАО, прежде всего актинидов и их аналогов - редкоземельных элементов (РЗЭ), в структуре стекла и кристаллических фазах стеклокристаллических матриц, а также определение скоростей выщелачивания компонентов.

В связи с вышеизложенным в рамках данной работы объектом систематических исследований являлась натрий-алюмо-железо-фосфатная (НАЖФ) стекломатрица, перспективная для иммобилизации ВАО.

Цель работы:

Разработка НАЖФ стекломатериалов для иммобилизации ВАО, обладающих высокой кристаллизационной и гидролитической устойчивостью и пригодных для окончательного захоронения отходов.

Научные задачи:

- 1) выбор оптимального состава НАЖФ стекломатрицы, обладающей высокой кристаллизационной и гидролитической устойчивостью;
- 2) изучение влияния РЗЭ как имитаторов актинидов на состав и свойства НАЖФ стекломатрицы;
- 3) исследование поведения урана при иммобилизации в НАЖФ стекломатрице;
- 4) изучение НАЖФ стекломатриц, содержащих весовые количества ТУЭ, и оценка возможности практического использования стекломатрицы для отверждения ВАО.

Научная новизна работы:

Впервые установлено, что эквимольное замещения алюминия на железо в составе натрий-алюмо-фосфатного (НАФ) стекла позволяет повысить кристаллизационную и гидролитическую устойчивость стёкол.

Выбран оптимальный состав матрицы, обладающий высокой гидролитической устойчивостью, устойчивостью к кристаллизации и облучению электронами до дозы 10^6 Гр.

Установлено, что в стекле Np находится в форме Np(V), а Pu - в форме Pu(IV) и Pu(III). Это обуславливает более высокие значения скорости выщелачивания Np в сравнении с Pu, при этом сохраняя соответствие нормативным требованиям, как для плутония, так и для нептуния.

На защиту выносятся:

- 1) Оптимальный состав НАЖФ стекломатриц, перспективных для иммобилизации ВАО.
- 2) Экспериментальные данные по фазовому составу, анионному мотиву и характеристикам гидролитической устойчивости НАЖФ стёкол, содержащих до 10 масс.% оксидов РЗЭ и 50 масс.% оксидов урана. Данные о состоянии окисления структурообразующих элементов стекла, РЗЭ и урана.

3) Данные о поведении нептуния, плутония и америция при иммобилизации в НАЖФ стекле, в том числе сведения о состоянии окисления и скорости выщелачивания ТУЭ.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и основных экспериментальных задач диссертационного исследования, непосредственном выполнении экспериментальных работ, обработке полученных результатов, анализе и обобщении полученных данных и формулировании выводов.

Диссертационная работа выполнена в рамках выполнения государственного задания лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН, а также гранта РНФ (14-13-00615).

Практическая значимость. Полученные экспериментальные результаты являются необходимыми на радиохимических предприятиях России, прежде всего на ПО «Маяк», для выбора оптимальных форм отвержденных ВАО, технологии их иммобилизации и прогнозирования степени надежности иммобилизации ТУЭ, их состояния и поведения в отвержденных отходах.

Апробация работы

Основные результаты, полученные при подготовке диссертации, обсуждались на следующих конференциях: Международная конференция «Стекло: наука и практика» GlasSP 2017 (г. Санкт-Петербург, 2017), Седьмая Российская школа по радиохимии и радиохимическим технологиям (г. Озерск, 2016 г.) V Международная Конференция-школа по химической технологии ХТ'16 (г. Волгоград, 2016), XII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (г. Москва, 2016), VIII Всероссийская конференция по радиохимии «Радиохимия-2015» (г. Железногорск, 2015 г.), XI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (г. Москва, 2015), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2015» (г. Москва 2015).

По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ в журналах, в том числе 7 статей в журналах из списка ВАК и 5 тезисов докладов на конференциях.

Статьи:

1. Стефановский С.В., Стефановская О.И., Винокуров С.Е., Данилов С.С., Мясоедов Б.Ф. Фазовый состав, структура и гидролитическая устойчивость стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{Fe}_2\text{O}_3)-\text{P}_2\text{O}_5$ при замещении Al_2O_3 на Fe_2O_3 // Радиохимия. – 2015. – Т. 57. – № 4. – С. 295-301.
2. Стефановский С.В., Стефановская О.И., Кадыко М.И., Мясоедов Б.Ф., Винокуров С.Е., Данилов С.С. Влияние условий синтеза на фазовый состав и структуру натрий-алюмо-железофосфатных стекол // Вопросы радиационной безопасности. – 2015. – № 3. – С. 56-66.
3. Данилов С.С., Винокуров С.Е., Стефановский С.В., Жилкина А.В. Гидролитическая устойчивость натрий-алюмо(железо)-фосфатных стекол, содержащих актиниды в весовых количествах // Успехи в химии и химической технологии. - Т. XXX. – 2016. – № 6. – С. 111-113.
4. Данилов С.С., Винокуров С.Е., Стефановский С.В., Мясоедов Б.Ф. Гидролитическая устойчивость урансодержащих натрий-алюмо-(железо)-фосфатных стекол // Радиохимия. – 2017. –Т. 59. – № 3. – С. 226-229.
5. Стефановский С.В., Стефановская О.И., Семенова Д.В., Кадыко М.И., Данилов С. С. Фазовый состав, структура и гидролитическая устойчивость натрийалюмо(железо)фосфатных стекол, содержащих оксиды редкоземельных элементов // Стекло и керамика. – 2018. – № 3. – С. 9-15.
6. Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Myasoedov B. F., Vinikurov S.E., Danilov S.S., Nikonov B.S., Maslakov K.I., Teterin Y.A. The phase composition, structure, and hydrolytic durability of sodium-aluminum-(iron)-phosphate glassy materials doped with lanthanum, cerium, europium, and gadolinium oxides // Journal of Non-Crystalline Solids. –2017. –Т. 471. – С. 421–428.
7. Стефановский С.В., Маслаков К.И., Тетерин Ю.А., Калмыков С.Н., Данилов С.С., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е. Состояние окисления нептуния и плутония и их выщелачивание из натрий-алюмо-(железо)фосфатных стёкол // Доклады Академии наук. – 2018. – Т. 478. – № 2. – С. 175-178.

8. Maslakov K.I. Teterin Y.A., Stefanovsky S.V., Kalmykov S.N., Teterin A.Y., Ivanov K.E., Danilov S.S. XPS study of neptunium and plutonium doped iron-bearing and iron-free sodium-aluminum-phosphate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – Т. 482. – С. 23-29.

9. Данилов С.С., Стефановский С.В., Стефановская О.И., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф., Тетерин Ю.А. Аллюмо(железо)фосфатные стекла, содержащие редкоземельные и трансурановые элементы: фазовый состав, состояние окисления Np и Pu, гидролитическая устойчивость // Радиохимия. – 2018. –Т. 60. –№4. –С. 371-375.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальных глав, заключения, списка цитируемой литературы из 149 наименований. Материал работы изложен на 125 страницах печатного текста, включает 30 рисунков и 24 таблицы.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Характеристика и состав РАО

К РАО относятся не подлежащие дальнейшему использованию вещества в любом агрегатном состоянии, в которых содержание радионуклидов (РН) превышает уровни, установленные действующими нормативными, правовыми актами (табл. 1.1) [13]. Классификация РАО может проводиться по их физическому состоянию (газообразные, жидкие или твердые), химическим свойствам (горючие или негорючие) или уровню радиоактивности (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Классификация жидких РАО [14]

Категория отходов	Удельная активность, кБк/кг			
	тритий	β -излучающие радионуклиды (исключая тритий)	α -излучающие радионуклиды (исключая трансурановые)	Трансурановые радионуклиды
Низкоактивные	до 10^4	менее 10^3	менее 10^2	менее 10
Среднеактивные	от 10^4 до 10^8	от 10^3 до 10^7	от 10^2 до 10^6	от 10 до 10^5
Высокоактивные	более 10^8	более 10^7	более 10^6	более 10^5

В зависимости от источника происхождения все РАО можно разделить на отходы, образующиеся в ядерном топливном цикле (ЯТЦ) на всех его стадиях - от добычи урановой руды до захоронения РАО; отходы, не связанные с ЯТЦ (институциональные, медицинские, бытовые и т.п.), отходы, образующиеся при снятии ядерных установок с эксплуатации, и отходы, образующиеся при ликвидации радиационных аварий и аномалий (загрязненные материалы, промывочные воды, транспортные средства, оборудование и др.) [1].

Наибольшее количество РАО всех видов активности образуется в ЯТЦ. Существуют две концепции ЯТЦ: открытый и закрытый (замкнутый). Согласно

открытой концепции, которой придерживаются США, Швеция и Финляндия, ОЯТ не перерабатывают и хранят в пристанционных или централизованных хранилищах. Согласно закрытой концепции, приверженцами которой являются Россия, Франция, Англия, Япония, Индия и др. страны, ОЯТ подлежит переработке с целью извлечения урана, плутония и ряда ценных компонентов, а остальное рассматривают как отходы. Согласно концепции, разработанной МАГАТЭ, РАО должны быть изолированы от биосферы, при этом одним из важнейших барьеров в системе многобарьерной защиты биосферы должна стать матрица, в которую включены РАО [15].

Переработка ОЯТ гидрометаллургическим методом PUREX (Plutonium URanium recovery by EXtraction) является основным источником жидких ВАО по количеству активности в рамках замкнутого ЯТЦ. После экстракционного выделения урана и плутония, образующиеся ВАО представляют наибольшую опасность и трудность в дальнейшей эксплуатации.

Компоненты ВАО включают ПД ядерного топлива (урана, плутония, тория), активированные продукты коррозии материалов оборудования (Fe, Ni, Cr, Mn, Mo, Zr и др.), неизвлечённые компоненты топлива (U, Pu), ТУЭ (Np, Am, Cm) и нерадиоактивные вещества (материалы оболочек, следы нейтронных поглотителей, технологические реагенты и органические загрязнения). ВАО содержат около 90 радионуклидов ПД и свыше 120 радионуклидов продуктов радиоактивного распада первичных ПД 35 химических элементов.

Активированные продукты коррозии являются, как правило, короткоживущими (^{54}Mn , ^{59}Fe). Один из наиболее долгоживущих среди них - ^{60}Co ($T_{1/2} = 5,3$ года). Значительно более серьезные проблемы связаны с долгоживущими изотопами актинидов (табл. 1.2). Кроме радиационной опасности, актиниды обладают также и высокой биологической токсичностью. Наиболее токсичным является плутоний. Еще одной проблемой является интенсивное тепловыделение, стекло с ВАО от переработки ВВЭР-1000 – 26кВт/м^3 , которое содержит 20 масс.% оксидов [1].

Таблица 1.2 Состав жидких ВАО (г/л) [2, 16]

Компонент	ПО «Маяк» (Россия)	Savannah River (США)	Hanford (США)	West Valley (США)	Idaho Falls (США)	Tokai (Япония)	Sallugia (Италия)	Sicral 1 (Франция)	La Hague (Франция)	Magnox (Великобритания)	THORP (Великобритания)
H+	-	-	-	-	-	2,5*	1,3*	-	-	-	-
Al	-	7,7	1,5	3,9	4,2	-	20,4	32,5	-	26,0	-
Na	1,4-2,0	5,9	4,1	10,3	3,1	44,5	-	20,5	-	-	0,1
K	3,1-3,9	0,3	-	0,1	0,9	-	-	-	-	-	-
Mg	-	0,2	-	0,3	-	-	-	4,0	-	30,0	-
Ca	0,2-0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,5-1,2	29,7	6,1	20,6	-	8,4	0,6	16,0	20,0	13,0	4,0
Ni	0,3-0,7	2,8	0,6	0,5	-	2,2	-	1,5	3,2	1,4	-
Cr	0,04-0,1	0,3	0,1	0,3	-	2,2	-	1,5	3,4	1,6	-
Mo	2,4-2,7	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	10,8	18,3
Zr	1,8-2,2	0,6	3,4	0,4	11,4	-	-	-	-	11,8	20,1
Hg	-	1,8	--	-	-	-	1,0	-	-	-	-
Cl	-	0,9	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
SO4	0,001	0,8	0,2	1,1	2,6	-	0,6	-	-	-	-
NO3	3,8*	4,2	2,8	20,6	12,5	-	-	-	-	11*	-
ПД	22,3-32,6	3,0	2,5	1,5	1,0	49,0	-	24,5	87,0	-	-
ТУЭ	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	12,6	-	3,0	5,1	2,0	4,5

* - моль/л

Кроме них, имеются ВАО от оборонной деятельности (производства урана и плутония), хранящиеся в емкостях из нержавеющей стали, в том числе с истекающим сроком эксплуатации, которые также нуждаются в переработке. Отходы, полученные при радиохимической переработке «оружейного» плутония, имеют разнообразный состав, что связано с применением различных технологий и нейтрализации основной части ВАО – жидких РАО, в большинстве используется избыток NaOH. В результате нейтрализации растворов ВАО и последующего упаривания образуются формы отходов, содержащие щелочные растворы с высокой концентрацией натрия в виде NaOH, NaNO₃ и NaNO₂ и вязкий шлам (гидроксиды радионуклидов, железа, алюминия и других металлов) [17, 18].

Многокомпонентный состав жидких ВАО усложняет их дальнейшую переработку, поэтому рекомендуется проводить фракционирование ВАО с выделением разных групп радионуклидов в соответствии с их химическими свойствами и периодом полураспада. В зависимости от типа используемых реагентов технологии можно разделить на несколько групп [19-25]:

- экстракция нейтральными фосфорорганическими соединениями (США, Япония, Россия, Китай, Германия, Индия);
- экстракция кислыми фосфорорганическими соединениями (Япония, Швеция, Италия, США.);
- экстракция моно- и диамидами (Франция);
- экстракционные технологии на основе смеси реагентов (Россия).

В России концепция фракционирования ВАО частично реализована на ФГУП ПО «Маяк» [20, 26], где впервые в мире создана и проверена в опытно-промышленном масштабе комплексная схема извлечения из ВАО Cs-Sr фракции и группы ТУЭ и РЗЭ. Основным объектом фракционирования являются засоленные кислые растворы, не подлежащие из-за сложности состава прямому отверждению по существующей технологии остекловывания.

В ГЕОХИ РАН предложен способ растворения оксидного ОЯТ в водных слабокислых растворах нитрата Fe(III), которая приводит к получению отходов совершенно иного состава [27]. Основными компонентами ЖРО будут соли нитрата железа и ПД, что предопределяет вариант их иммобилизации в виде железофосфатного стекла. Предлагаемый способ позволяет отказаться от применения концентрированных растворов азотной кислоты (дальнейшая переработка которых возможна только с использованием экстракционных процессов), что позволит ограничить использование токсичных органических растворителей, уменьшая тем самым объемы ЖРО и снижая их воздействие на окружающую среду.

1.2 Современные концепции обращения с ВАО

Существующая концепция обращения с ВАО - максимальное уменьшение их объема, перевод в инертную стабильную форму и долговременное хранение или захоронение в глубоких геологических формациях, чтобы максимально надежно изолировать ВАО от биосферы. В таких хранилищах кондиционированные ВАО должны находиться в течение времени, необходимого для уменьшения их активности до уровня естественного фона (десятки миллионов лет).

Хранение ВАО представляет наиболее трудную проблему заключительного этапа ЯТЦ, так как даже незначительная по объему утечка из подземного хранилища вследствие высокой удельной активности может представлять экологическую опасность. При проектировании хранилища, в соответствии с рекомендациями Международной комиссии по радиационной защите [28], возможность проникновения радионуклидов в биосферу должна быть сведена к разумному минимуму, т.е. должна быть настолько низкой, насколько это достижимо с учетом социальных и экономических факторов. В основе концепции обращения с ВАО лежит принцип мультибарьерной защиты, согласно которой изоляцию отходов должны обеспечивать несколько барьеров.

Первым является консервирующая матрица, в которую заключаются отходы. Второй барьер - металлический контейнер, в который помещается матрица с инкорпорированными радионуклидами. Роль третьего барьера играет материал, заполняющий пространство между контейнером и стенками подземной выработки (скважины), куда помещают контейнер (буфер из слабопроницаемого сорбционного материала). Последним барьером, обеспечивающим экологическую безопасность подземного хранилища с ВАО, является толща горных пород, отделяющая их от биосферы [15].

Консервирующие матрицы должны обладать следующими свойствами:

- Высокая гидролитическая и радиационная устойчивость;
- Долговременная (термодинамическая) стабильность;
- Максимальное уменьшение объема;
- Механическая прочность;
- Высокая теплопроводность;
- Гомогенное распределение радионуклидов (особенно для делящихся материалов);
- Простая, надежная и безопасная технология производства;
- Возможно более низкая температура синтеза.

Матриц, удовлетворяющих всем перечисленным требованиям, не существует. Например, стекло имеет высокую гидролитическую устойчивость и хорошую радиационную стойкость, но стеклообразное состояние термодинамически нестабильно и стекло при определенных условиях подвержено девитрификации. Этот процесс, протекающий при температурах ниже температуры стеклования, может привести к снижению гидролитической устойчивости и/или механической деструкции. В других случаях кристаллизация фаз в стекле может быть полезной, если выделяющаяся фаза аккумулирует определенные радионуклиды и обладает высокой гидролитической и радиационной устойчивостью. Такие стеклокристаллические

матрицы могут быть получены по той же технологии, что и стекло, но обладать преимуществами в сравнении со стеклом [29].

Перечень предложенных к использованию матриц насчитывает десятки названий, проведены исследования этих матриц, результаты которых суммированы в большом количестве публикаций [16, 30 - 33]. С целью сопоставить эти исследования были разработаны специальные тесты, в которых исследуется поведение матрицы в условиях, максимально приближенных к реальным при хранении отвержденных форм, содержащих РН. Они включают опыты по выщелачиванию в статических условиях, медленном и быстром потоке контактного раствора и при различных температурах. В качестве контактного раствора (выщелачивателя) используется дистиллированная вода, а также водные растворы солей. Были также разработаны рекомендации по технике приготовления поверхности образцов для опытов, их размеру, форме, длительности экспериментов. В таблице 1.3 приведены основные характеристики некоторых из используемых тестов определения гидролитической устойчивости матриц (S, M, V – площадь поверхности и масса образца, соответственно и объем выщелачивателя).

Таблица 1.3 Стандартные методики определения гидролитической устойчивости матриц [34].

Название теста	T, °C	Выщелачиватель	Условия	Параметры образца	Страна
Soxhlet [35]	50-100	дистил. вода	1,5 см ³ /мин	Пластина S=3 см ²	Великобр., Германия
Soxhlet Modif. [36]	35-100	дистил. вода	различные	частицы или пластина, S-разл.	Индия
IAEA [37]	25	дистил. вода	период. замена	цилиндры	станд. тест МАГАТЭ
Powder 1 [38]	95-200	дистил. вода	период. замена	порошок 100-200 мкм	Австралия

Название теста	T, °C	Выщелачиватель	Условия	Параметры образца	Страна
МСС-1 [39]	40, 70, 90	дистил., грунт. вода	статические	монолит $S/V=0,1 \text{ см}^{-1}$	США
МСС-5 [39]	100	дистил. вода	$\sim 1,5 \text{ см}^3/\text{мин}$	Пластина $S=4 \text{ см}^2$	США
Autoclave [40]	150-200	дистил., морская вода	статические	размол S-разл.	Германия
Soxhlet (PNC) [41]	70, 100	дистил. вода	60-225 $\text{см}^3/\text{час}$	бруски $S = 2 \text{ см}^2$	Япония
ГОСТ Р 52126-2003 [42]	25, 40, 70, 90	дистил., грунтовая, морская вода	период. Замена	Порошок/мо нолит $S/V = 0,33-1 \text{ м}^{-1}$	Россия
PCT [43]	90	дистил. вода	статические	порошок $V/M = 10 \text{ мл/г}$	США

1.3 Основные виды матриц для иммобилизации РАО

Матричные материалы для иммобилизации РАО бывают неорганические (стекло, стеклокерамика, керамика, цемент), металлические и композиционные (состоящие из нескольких матриц). Продукты переработки можно разделить на гетерогенные и гомогенные (квазигомогенные). Под гетерогенными формами ВАО понимают материалы, в которых ВАО механически распределены в матрице. К ним относятся продукты механического перемешивания несмешивающихся расплавов с последующей закалкой для стабилизации (стеклогранулы в металлической матрице, дисперсия сульфатов в стекломатрице), продукты включения солей в низкотемпературную керамику [44] и ряд других. Квазигомогенные формы ВАО подразумевают, что компоненты ВАО входят в структуру образовавшегося материала в ионной или молекулярной форме. Таковыми являются стекло, стеклокерамика, высокотемпературная керамика.

Также было предложено синтезировать искусственные аналоги минералов, встречающиеся в природе и содержащие в тех или иных количествах радиоактивные элементы или их химические аналоги, а также другие элементы, присутствующие в ВАО [45]. Получение искусственных минералов в чистом виде, как мономинерального продукта, затруднено, поэтому обычно их получают в виде керамики (спекание порошков), стеклокерамики (продукта, получаемого управляемой кристаллизацией закаленных порошков) или минералоподобных материалов (продуктов самопроизвольной кристаллизации минеральных расплавов) [1].

Достоинствами керамики в качестве материала для включения РАО являются ее термодинамическая стабильность и более высокая радиационная стойкость, особенно в отношении актинидов. Использование керамики в качестве формы отходов ограничивается сложностью как подбора ее состава для каждого типа ВАО, так и получения конечного продукта ввиду пыления тонкодисперсной высокоактивной шихты и связанной с этим опасностью для персонала установок. Энергоемкость и сложность технологии керамики делает ее приготовление дорогостоящим. Перспективна стеклокерамическая форма отходов, позволяющая понизить температуру отверждения, сохранив при этом высокую стойкость [46].

1.4 Остеклованные формы ВАО

Стеклом называются все аморфные тела, получаемые путем переохладения расплава, независимо от их химического состава и температурной области застывания и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости свойствами механически твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым [47].

Типичные стеклообразные тела обладают следующими характеристиками:

- изотропность, т.е. неизменность свойств во всех направлениях;

- постепенное размягчение (а не плавление) при нагревании, при котором вещества переходят из хрупкого в тягучее, высоковязкое и, наконец, в капельно-жидкое состояние, причем все свойства изменяются непрерывно;
- обратимость размягчения и отвердевания.

Стекла бывают элементарные (одноатомные – стеклообразные сера, селен, мышьяк, фосфор, углерод и др.) и сложные (оксидные, галогенидные, металлические, халькогенидные). В технологии остекловывания РАО используются оксидные стекла, как наиболее стабильные, гидролитически устойчивые и дешевые. Оксидные стекла могут быть однокомпонентными (стеклообразные SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 и др.) и многокомпонентными.

Существует две основные гипотезы строения стекла: кристаллитная (Лебедев, 1921) и беспорядочной сетки (Захариасен, 1932) [48, 49]. Согласно первой гипотезе, стекло состоит из микрокристаллов размером порядка длины волны рентгеновского излучения 10^{-9} - 10^{-11} м и меньше, оно имеет склонность к кристаллизации, развивающейся в стеклах наряду с метастабильной ликвацией. Эта склонность к кристаллизации вполне объясняется термодинамически, поскольку аморфное состояние - метастабильное, промежуточное между жидким и кристаллическим состояниями. Следовательно, кристаллизация дает возможность материалу занять меньший объем с меньшим запасом внутренней энергии. Это стремление проявляется у различных стекол неодинаково. Процесс кристаллизации состоит из двух стадий: зарождение центров кристаллизации и последующий рост кристаллов. Различают гомогенную и гетерогенную кристаллизацию. При гомогенной кристаллизации зародышеобразование происходит в результате локальных флуктуаций состава и структуры: возникновение в результате ликвации межфазных поверхностей и приближение состава фаз к стехиометрическому, т.е. к составу будущих кристаллов, являются факторами, способствующими кристаллизации стекла (ликвационный механизм кристаллизации). При гетерогенной кристаллизации зародышами становятся

частицы примесных веществ (катализаторов). Как правило, указанные процессы являются нежелательными для стекол с РАО, поскольку могут привести к улетучиванию радионуклидов, изменению вязкости расплава, образованию малостойких фаз.

Захариасен предложил, что стекло образовано полностью неупорядоченной сеткой из координационных полиэдров, в которой статически распределены ионы-модификаторы. В отличие от кристаллов сетка стекла несимметрична и не обладает периодичной повторяемостью расположения его элементов (рис. 1.1).

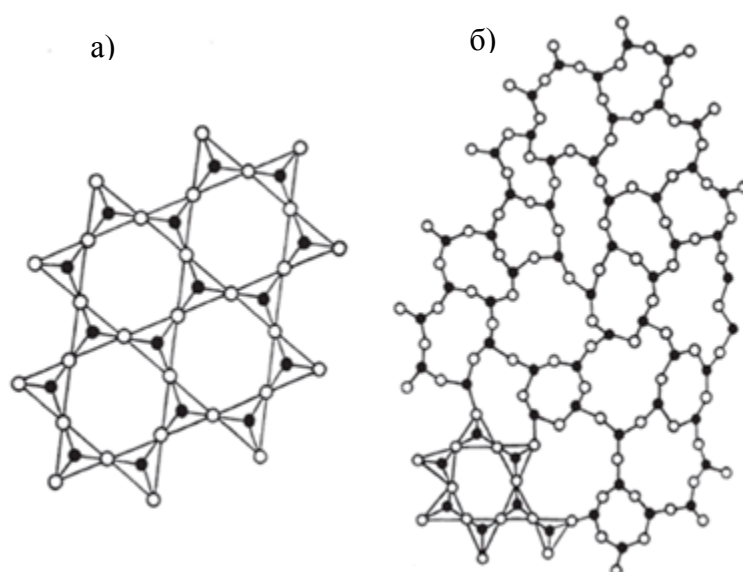


Рисунок 1.1 - Схематическое изображение двумерных структур
а) кристаллического и б) стеклообразного оксида кремния по Захариасену [49]

В своей теории Захариасен провел классификацию всех элементов (оксиды) по их способности образовывать стекла и роли в стеклообразующих системах: стеклообразователи (В, Si, Р), интермедиаты (промежуточные, например, Al, Ti, Zr, Рb) и модификаторы сетки (Li, Na, К, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ва). К стеклообразователям относятся элементы и их оксиды, способные формировать сетку из координационных полиэдров и служить структурной основой стекла. Трехмерный каркас имеет внутренние пустующие полости, в которые могут внедряться элементы, входящие в состав ВАО. Более того,

благодаря нестехиометрическому составу стекла появляется возможность включать в него в определенных пределах почти все элементы Периодической системы [50 , 51]. Для стеклообразующих (сеткообразующих) катионов характерны высокие заряды (≥ 3), малые значения ионных радиусов, координационных чисел (КЧ), высокий ионный потенциал, большая энергия связи с кислородом, большая сила поля катиона (напряженность электростатического поля); для ионов - модификаторов – наоборот. Модификаторы сетки образуют ионные немостиковые кислородные связи, нарушая непрерывность трехмерной сетки. Интермедиаты не способны формировать собственную структурную сетку, но способны упрочнять, либо разрыхлять её.

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования не дали однозначного подтверждения той или иной гипотезы, и в дальнейшем были предложены различные гибридные модели, которые допускают существование в стекле как полностью неупорядоченных, так и упорядоченных участков, с различными степенями дифференциации-интеграции компонентов.

При остекловывании РАО всегда образуются многокомпонентные стекла на основе щелочно-алюмосиликатных, щелочно-боросиликатных, щелочно-алюмо-боросиликатных, щелочно-алюмофосфатных систем. Для некоторых видов РАО требуются специальные системы, например, для высокожелезистых РАО завода Саванна-Ривер (США) была разработана свинцово-железо-фосфатная система. Промышленное применение в технологии остекловывания РАО нашли системы на боросиликатной и алюмофосфатной основах.

Из свойств стекол наиболее важным для включения в них ВАО (остекловывания) являются высокая кристаллизационная, гидролитическая и радиационная и устойчивость.

Кристаллизационные свойства стекол в значительной мере зависят от их качества варки, степени однородности стекломассы и состава. Состав стекла довольно неоднозначно влияет, так как один и тот же компонент может

затруднять или облегчать кристаллизацию в зависимости от основного состава и количества вводимого компонента. В большинстве случаев способность к кристаллизации уменьшается при увеличении числа компонентов в составе стекол. Кристаллизацию усиливают компоненты, плохо растворяющиеся в стекле. Кристаллизационная способность уменьшается также при введении компонентов, увеличивающих вязкость стекол в температурном интервале кристаллизации [52].

Температурный интервал кристаллизации стекольных расплавов ограничивается на практике нижним пределом температур стеклования, при котором появляются первые видимые кристаллы, и верхним показателем температуры ликвации, при которой кристаллы растворяются. Ниже и выше этих температур стекло не кристаллизуется, а между ними заключен опасный интервал кристаллизации. Чем дольше стекло выдерживают в опасном интервале температур, тем больше вероятность кристаллизации. В работе [53] при термографическом анализе НАФ стекол установили, что температурный диапазон кристаллизации фосфатных стекол очень широк - от 460 до 796°С.

Преимуществом остеклованной формы является одноэтапность технологического режима приготовления и низкая чувствительность к изменению состава в потоках отходов.

В настоящее время в полномасштабных установках остекловывания ВАО используют нагрев путем пропускания переменного электрического тока через расплав или индукционный нагрев на средних частотах. Для иммобилизации ядерных отходов в основном применяются два вида стекол – боросиликатные и фосфатные (табл. 1.4). Их точный состав в различных странах варьируется и определяется главным образом различием в составе отходов [51].

В случае боросиликатного стекла варка происходит при температуре 1150-1250°С. В результате переработки РАО с использованием силикатных стеклообразователей (кроме стекол, не содержащих заметных кристаллических соединений) могут быть получены материалы других типов:

стеклокомпозиционные и плавленные, напоминающие по своей структуре бальзаты – поликристаллические микрогетерогенные тела [46].

Таблица 1.4 Составы стекол для иммобилизации ВАО

Стекло/страна	SiO ₂	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Другие, включая продукты деления и актиниды
R7/T7, Франция	47,2	-	14,9	4,4	4,1	-	10,6	18,8
DWPF, США	49,8	-	8,0	4,0	1,0	1,4	8,7	27,1
MAGNOX, Великобритания	47,2	-	16,9	4,8	-	5,3	8,4	17,4
PAMELA, Германия	52,7	-	13,2	2,7	4,6	2,2	5,9	18,7
ВАО, Россия	-	52,0	-	19,0	-	-	21,2	7,8
К-26, Отходы АЭС, Россия	48,2	-	7,5	2,5	15,5	-	16,1	10,2

В случае иммобилизации РАО в фосфатные стекла используются более низкие температурой варки (900-1000°C). Фосфатные стекла обладают более высокой способностью растворять оксиды металлов – компонентов отходов, в том числе МоО₃, а также хлориды и сульфаты. В случае боросиликатных стекол превышение пределов растворимости содержания в отходах сульфатов и хлоридов приводит к образованию на поверхности расплава отдельной фазы – так называемого хальмоза, обогащенного РН и обладающего высокой реактивностью. К недостаткам фосфатных стекол можно отнести более высокую склонность к расстекловыванию (кристаллизации), приводящую к снижению гидролитической стойкости, повышенному уносу рутения из расплава [46]. В разделе 1.4.1 и 1.4.2 стёкла для ВАО рассмотрены более подробно.

1.4.1 Силикатные и боросиликатные стекла

Материалы на основе стекла получили популярность как матрицы для РАО, благодаря способности неупорядоченной сетки стекла аккумулировать ионы с широкими вариациями заряда и радиуса. Стекла на силикатной основе были впервые предложены для иммобилизации РАО в Канаде во второй половине 1950-х гг. [54,55]. ПД включали в стекло на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ при температуре около 1350°C . Гидролитически-, термически- и радиационно-устойчивые стекла образуются в системе $\text{Na}_2\text{O}-(\text{K}_2\text{O})-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, однако их температуры варки – не менее 1350°C , а при температурах выше 1200°C значительно возрастают потери цезия. Поэтому обычно эта температура является верхней границей для процесса остекловывания РАО, содержащих ПД, особенно ^{137}Cs . В ходе дальнейших исследований для снижения температуры процесса и повышения гидролитической устойчивости было предложено использовать стекла на боросиликатной основе [56-58].

Структурный каркас кварцевого стекла построен из тетраэдров SiO_4 , ковалентно связанных друг с другом (единицы Q^4). При введении оксидов модификаторов образуются немостиковые ионы кислорода и при увеличении концентрации модификаторов последовательно образуются трех- (Q^3), двух- (Q^2) и односвязные (Q^1) тетраэдры SiO_4 . При отношении $\text{Si}:\text{O} < 0,3$ стекла при обычных условиях не образуются и полностью изолированные тетраэдры Q^0 могут существовать только в кристаллических соединениях. В щелочно-боросиликатных стеклах кремнекислородные тетраэдры связаны, как друг с другом, так и через тетраэдры BO_4 , вблизи которых локализованы ионы щелочных металлов или некоторые другие компоненты (Tl, Sr, Ba). Максимальная гидролитическая устойчивость боросиликатных стекол достигается, когда бор преимущественно четырехкоординирован. Для этого необходимо, чтобы мольное отношение суммарного содержания щелочных оксидов к B_2O_3 (ψ_{B}) существенно превышало единицу и было тем больше, чем меньше содержание в стеклах кремнезема. Например, для стекол, содержащих

71-80 мол.% SiO₂, весь бор является четырехкоординированным при $\psi_B \geq 1,8$ [59]. Для многокомпонентных стекол должно выполняться условие:

$$\psi_B = [(Me^I_2O+BaO)+0,7(CaO+SrO+CdO+PbO) + 0,3(Li_2O+MgO+ZnO)-Al_2O_3]/B_2O_3 \geq 1 \quad (1)$$

где Me^I₂O - оксиды щелочных металлов (кроме лития) и таллия, и

$$K = [SiO_2] \gg [B_2O_3] \quad (2)$$

Для малокремнеземных стекол должно быть $\psi_B \gg 1$. Как показано в [60], при содержании кремнезема в боросиликатных стеклах 45-50% даже при $\psi_B \approx 6$ сохраняется значительная доля тригонально-координированного бора. Для того, чтобы стекло имело высокую гидролитическую устойчивость его структура должна быть как можно более кварцеподобной, то есть, доля тетраэдрически-координированного бора должна быть максимальной.

За рубежом широко используются стекла на боросиликатной основе, основными компонентами которых являются оксиды кремния, бора и натрия. Наиболее простым по составу является стекло AVM, используемое во Франции, основа которого состоит только из указанных элементов [61]. Во многие стекла вводится Li₂O, а в некоторые - TiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, ZnO, ZrO₂ и La₂O₃.

Каждый элемент оказывает соответствующее влияние на гидролитическую устойчивость стекла, его вязкость, электропроводность и другие свойства [59, 62]. Оксиды кремния, алюминия и, в меньшей мере, циркония способствуют повышению вязкости и гидролитической устойчивости стекол, понижению летучести. Бор и щелочи действуют в противоположном направлении. Оксиды кальция, магния и цинка благоприятствуют стабилизации структуры стекла и повышению гидролитической устойчивости, увеличивают вязкость стекла при низких температурах (400-600°C) и уменьшают при высоких (1000-1300°C). Титан способствует кристаллизации стекла с образованием минералов - концентраторов радионуклидов. Степень влияния каждого элемента на свойства стекла зависит от содержания других элементов. Добавление того или иного элемента может одновременно улучшать одни свойства стекла и ухудшать другие. Например,

алюминий и кремний повышают гидролитическую устойчивость стекол, но повышают вязкость [59], что увеличивает длительность процесса остекловывания, энергозатраты и стоимость производства.

К числу компонентов плохо растворимых в силикатных и боросиликатных стеклах относятся сульфаты, хроматы, молибдаты, хлориды, фосфаты, PuO_2 и некоторые другие. Растворимость оксидов актинидов и РЗЭ в боросиликатных стеклах изменяется в широких пределах – от долей процента до десятков процентов в зависимости от многих факторов: валентного состояния, состава и температуры его приготовления. Растворимость ионов U^{6+} и U^{5+} в щелочно-силикатных расплавах в 4-10 раз выше, чем U^{4+} . Она понижается в присутствии интермедиатных ионов, способных выполнять в данных системах роль сеткообразователей (Al^{3+} , Fe^{3+}), т.е. при увеличении степени связности структурного каркаса стекла. Растворимость оксидов плутония в боросиликатных стеклах заметно ниже, чем оксидов урана. В основном плутоний присутствует в четырехвалентном состоянии (не менее 80% от всего количества) [63]. Максимальная концентрация PuO_2 в стекле составляет по разным данным от ~0,2 до 4-5 масс.%. Примерно такие же концентрации характерны и для оксидов Np, Am и Cm, причем нептуний обычно присутствует в четырехвалентной, а америций и кюрий – в трехвалентной формах. Растворимость уменьшается с уменьшением заряда и радиуса ионов актинидов, т.е. $\text{An(VI)} > \text{An(V)} > \text{An(III)}$ и Th, $\text{U(IV)} > \text{Np(IV)} > \text{Pu(IV)}$. Соответственно, растворимость в силикатных стеклах является максимальной для UO_3 и минимум для PuO_2 , AmO_2 , Am_2O_3 , и Cm_2O_3 [64].

Существуют лантанид-боросиликатные (LaBS) стёкла, специально разработанные для иммобилизации плутония, в которые удается включить до ~10 масс.% Pu (~11% PuO_2) (табл. 1.5) [88]. Повышение растворимости диоксида плутония в LaBS стекле, вероятно, связано с разрыхлением его структурной сетки достаточно крупными катионами лантанидов, образующими собственное кислородное окружение. Повышенные количества плутония (до ~3,5-5,6%)

включаются и в разработанные в России алюмоборосиликатные («боробазальтовые») стекла [65] (табл. 1.5)

Таблица 1.5. Химический состав стекол для иммобилизации плутония

Оксиды	LaBS	Vz-Pu(муфель)	Vz-Na-Pu (холодный тигель)
SiO ₂	25,80	29,0	33,7
B ₂ O ₃	10,40	28,0	22,2
Al ₂ O ₃	19,04	8,1	9,6
Fe ₂ O ₃	-	5,7	5,7
MgO	-	4,7	2,9
CaO	-	16,6	14,4
SrO	2,22	-	-
Na ₂ O	-	1,9	5,7
K ₂ O	-	0,5	0,9
TiO ₂	-	0,5	0,9
ZrO ₂	1,15	-	-
La ₂ O ₃	11,01	-	-
Nd ₂ O ₃	11,37	-	-
Gd ₂ O ₃	7,61	-	-
PuO ₂	11,39	5,0	4,0

1.4.2 Фосфатные стекла

Возможность использования фосфатных стекол в качестве матриц для хранения ВАО рассматривалась еще в начале 60-х годов [66, 67]. Основной структурного мотива фосфатных стекол являются тетраэдры PO₄, которые соединяются между собой вершинами (через кислород) подобно тетраэдрам SiO₄ в силикатных стеклах, но, тетраэдры PO₄ имеют одну двойную связь P=O и, таким образом, не более 3-х мостиковых ионов кислорода. Введение оксидов

щелочных и щелочноземельных элементов (кроме Mg) приводит к образованию последовательно двух- (Q^2), односвязных (Q^1) и изолированных (Q^0) тетраэдров PO_4 и, таким образом, деполимеризации структурной сетки стекла.

На практике данные стёкла применены только в России [68], где на ПО «Маяк» на заводе РТ-1 действует установка на базе электрической ванной печи прямого нагрева (керамического плавителя Джоулева нагрева) типа ЭП-500 [2]. В 1980-х гг для иммобилизации ВАО с высоким содержанием железа были разработаны свинцово-железофосфатные стекла [69], в впоследствии, так называемые, железо-фосфатные стекла [70-76], хотя, в реальности, многие из них являются алюмо-железо-фосфатными. Составы некоторых стекол на фосфатной основе даны в таблице 1.6.

Фосфатные стекла отличаются от силикатных способностью включать большие количества различных окислов без угрозы ликвации расплава и уменьшения гидролитической стойкости материала. Многие металлы (в том числе щелочные) способны входить в состав полимерного каркаса, связывая тетраэдры PO_4 в прочные цепи. В связи с этим содержание в фосфатных стеклах ионов различных металлов в сумме не должно быть менее 30%. Окислы некоторых металлов (например MoO_3) обладают повышенной растворимостью в фосфатных расплавах по сравнению с силикатными. Легко вводятся в фосфатные стекла Al_2O_3 , TiO_2 , BaO , ZrO_2 , ThO_2 , имеющие высокую температуру плавления и относительно малое силовое поле катиона. Такие окислы имеют слабые ионные связи и входят в структуру стекла (тетраэдры AlO_4 перемежаются с тетраэдрами PO_4). В конечном материале содержание P_2O_5 обычно достигает 35 – 60 %. Применение фосфатных стекол позволяет вводить флюсующие добавки в раствор, не нарушая его гомогенности, и дает возможность подавать на термическую переработку растворы, заранее приведенные к оптимальному составу [61].

Таблица 1.6 Фосфатные стекла для иммобилизации ВАО (масс.%).

Оксиды	Алюмо-фосфатное РТ-1 [39]	Свинцово-железо-фосфатное [52]		Железо-фосфатное	
		Военные ВАО	Коммерческие ВАО	Hanford AZ102 [59]	[53-55]
Na ₂ O*	24-27	-	-	-	6-12
CaO	1-2	-	-	1-2	1-2
ZnO	-	-	-	3-4	-
PbO	-	37-55	32-53	-	-
Al ₂ O ₃ **	20-24	1-2	-	13-14	12-15
Fe ₂ O ₃	1-5	7-10	6-20	7-8	18-23
Cr ₂ O ₃	1-2	-	-	2-3	0-1
Bi ₂ O ₃	-	-	-	1-2	-
SiO ₂	1-2	-	-	7-8	1-2
P ₂ O ₅	50-52	33-43	32-42	51-52	40-42
Оксиды ВАО	До 10	15-20	6-7	20-25	50-60

* включая небольшие количества других оксидов одновалентных металлов;

** включая небольшие количества оксидов других поливалентных металлов.

Введение оксидов поливалентных элементов (Al₂O₃, Fe₂O₃), а также, возможно MgO и PbO, способствует образованию общего каркаса и/или поперечных связей, повышая степень связности сетки [1].

Одним из способов увеличения гидролитической стойкости стекломатриц с РН при промышленном процессе является добавление оксида алюминия. При низких концентрациях атомы алюминия выступают в роли модификатора структурной сетки и находятся в октаэдрическом окружении. При увеличении концентрации алюминий способен на формирование тетраэдрических групп, являющимся свойством стеклообразователей. Вхождение оксида алюминия в фосфатное стекло сопровождается образованием связей типа Al-O-P и увеличивает степень связанности каркаса [77, 78].

В свою очередь поведение железа требует внимательного изучения в связи с тем, что железо постоянно присутствует в жидких РАО в значимой

концентрации и его присутствие неоднозначно может влиять на свойства полученных НАФ стёкол вследствие переменной валентности и координации.

В работе [79] резонансными методами изучали структурное и валентное состояние железа в НАЖФ стёклах, содержание оксида железа от 0,5 до 6,0 масс.%. Установлено, что при увеличении концентрации оксида железа наблюдается изменение интенсивностей линий Fe^{3+} в структурных позициях FeO_4 и FeO_6 , при этом доля тетраэдрического железа уменьшается при росте соотношения Fe/Al . Исходя из увеличения расстояний фосфор-фосфор с ростом содержания алюминия можно рассматривать стекло как смесь структурных фрагментов P-O-P и P-O-Na с подрешеткой Al-O-Al. Резонансные спектры ионов железа в данном стекле показали, что при низком содержании железа ионы трехвалентного железа равномерно заселяют тетра- и октаэдрические позиции в алюминиевой подрешетке, образуя связи Al-O-Fe. При увеличении содержания железа ионы трехвалентного железа преимущественно заселяют октаэдрические позиции при постоянной заселенности тетраэдрических, а содержание двухвалентного железа уменьшается. Установлено, что ионы двухвалентного железа преимущественно заселяют тетраэдрические позиции в алюминиевой подрешетке, и абсолютная концентрация этих ионов заметно меньше концентрации ионов трехвалентного железа при содержании Fe_2O_3 в стекле более 1 масс.%.

При моделировании матриц, пригодных для длительного хранения примесного железа в НАФ стекле, следует учитывать, что наибольшую стабилизацию ионов обеспечивают тетраэдрические позиции по сравнению с октаэдрическими, которые являются модифицирующими позициями. С учетом данных работы [80] можно полагать, что эта тенденция применима к ионам радиоактивных элементов, схожим с поведением ионов железа.

В работе [81] структура фосфатных стекол железа с изменяющимся содержанием $\text{Fe}(\text{II})$, возникающая в результате различных условий плавления, изучалась с использованием Мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской

спектроскопия поглощения (XAFS). Было определено что до 20% железа в обычных условиях варки (воздух, 1200°C) находится в двухвалентном состоянии. При восстановительных условиях (смесь 10% H_2+N_2 или Ar) достигается увеличение содержания железа до 80%, что приводит к образованию кристаллических фаз.

В работе [82] получение железосодержащих стёкол проводили в присутствии восстановителя (мелассы) и показали, что железо в данных условиях присутствует преимущественно в двухвалентном состоянии. При этом двухвалентное железо может ускорять кристаллизацию расплава и смещать соотношение кристаллических фаз в отличие от трехвалентной формы.

В работе [83] проведено исследование фазовых равновесий НАФ стекол, содержащих оксиды стронция и цезия, методом термодинамического моделирования, при этом допускалось, что стекло герметически закрыто в контейнере из нержавеющей стали и хранится в могильнике длительное время без нарушения герметичности. Установлено, что в «сухой» системе $(Na, Cs)_2O-SrO-Al_2O_3-P_2O_5$ стекло после полной его раскристаллизации будет представлено смесью ортофосфатов натрия, алюминия и стронция. Важно отметить, что имеется в виду только конечное фазовое состояние, но как долго это состояние будет достигаться неизвестно. В работе указано, что подтвердить фазообразование на «сухой» смеси затруднительно в связи с медлительностью процесса, но в присутствии воды процесс ускоряется, что ведет к важности данной оценки при захоронении и исследований поведения фаз при контакте с водой.

Некоторые исследователи отмечают негативное влияние молибдена на кристаллизационную устойчивость НАФ матриц. В работе [8] определены концентрационные пределы ПМ в НАФ матрице: MoO_3 - не более 2, CuO - не более 3 и MgO - не более 5,6 масс.%, а также установлено, что оптимальный вариант, когда в составе присутствуют MoO_3-MgO и $CuO-MgO$.

В процессе остекловывания ВАО существенную долю в состав конечного продукта вносят компоненты, находящиеся в отходах. Для каждого состава жидких ВАО подбирается собственный состав шихты, для того, чтобы свойства расплава и конечного продукта отвечали заданным характеристикам. По набору компонентов и их соотношению состав остеклованных ВАО заметно отличается от состава матричных стекол. Увеличение содержания ВАО в стеклах улучшает экономические показатели, но увеличивает удельную активность, тепловыделение и отрицательно сказывается на гидrolитической устойчивости и долговременной стабильности стекол. В ныне применяемых технологиях суммарное содержание оксидов отходов в стеклах находится в пределах 10-30 масс.% [62].

Большинство стеклообразных систем и стёкол были разработаны для нефракционированных ВАО, образующихся при переработке ОЯТ различных типов реакторов, как правило, до 1990 г. Однако, впоследствии, в связи с развитием концепции фракционирования ВАО были выполнены многочисленные исследования по изучению растворимости оксидов актинидов и РЗЭ в известных боросиликатных [84], а также и фосфатных [2], стеклах и разработан ряд новых составов стекол для иммобилизации долгоживущей актинидной фракции ВАО, плутония и трансплутониевых элементов - Am, Cm [85-89] и Cs/Sr фракции ВАО, а также стекол, пригодных для изготовления источников ионизирующих излучений на основе ^{137}Cs [90]. Однако структура, состояние окисления и координационное окружение элементов фосфатных стекол, в том числе актинидов, ранее не изучалось.

1.5 Механизм взаимодействия отверждённых форм РАО с растворами

Главной причиной удаления радионуклидов из отверждённой формы и распространение в биосферу является взаимодействие матрицы с водой и как следствие перенос среди геологических формаций в различных формах в открытую гидрографическую сеть. Основным механизмом взаимодействия стекла с

водой является растворение поверхностного слоя и дальнейшая диффузия компонентов из объема стекла [46]. Параметр, определяющий интенсивность взаимодействия и характеризующий количественный переход радионуклидов в раствор – скорость выщелачивания.

Математически процесс выщелачивания описывается суммой двух экспонент:

$$W = A_1 \exp(-B_1 t) + A_2 \exp(-B_2 t), \quad (3)$$

где A_1 , A_2 , B_1 , B_2 — эмпирические коэффициенты; t — продолжительность выщелачивания.

Первый член в этом уравнении описывает начальную стадию растворения метастабильной легковыщелачиваемой фазы, которая полностью растворяется в первые дни выщелачивания. Второй член описывает выщелачивание основной фазы с поверхности образца, которое лимитируется скоростью диффузии из объема образца к его поверхности. При $B_2 \rightarrow 0$ коэффициент $A_2 \cong \text{const}$, и, следовательно, второй член представлен только коэффициентом A_2 , который определяется как “равновесная” скорость выщелачивания. В начальный период взаимодействия матрицы с водой и водными растворами преимущественно выщелачиваются элементы из неравновесных (примесных) фаз и с границы раздела фаз за счет миграции выщелачивающихся ионов вдоль поровых и межзеренных границ. В целом (рис. 1.2), предполагаются три основных ступени, контролирующих выщелачивание из остеклованных форм РАО: автокаталитический гидролиз основной решетки, диффузионно-контролируемый ионный обмен и осаждение с образованием слоев [91, 92]. Продолжительность каждой стадии зависит от множества параметров: состав и структура матрицы, температура, время контакта, состав контактного раствора, рН раствора, геология захоронения, скорости течения потока, давление, площадь поверхности стекла и объём контактного раствора, наличие микроорганизмов, ионизирующего излучения, что указывает на большое количество совокупных процессов.

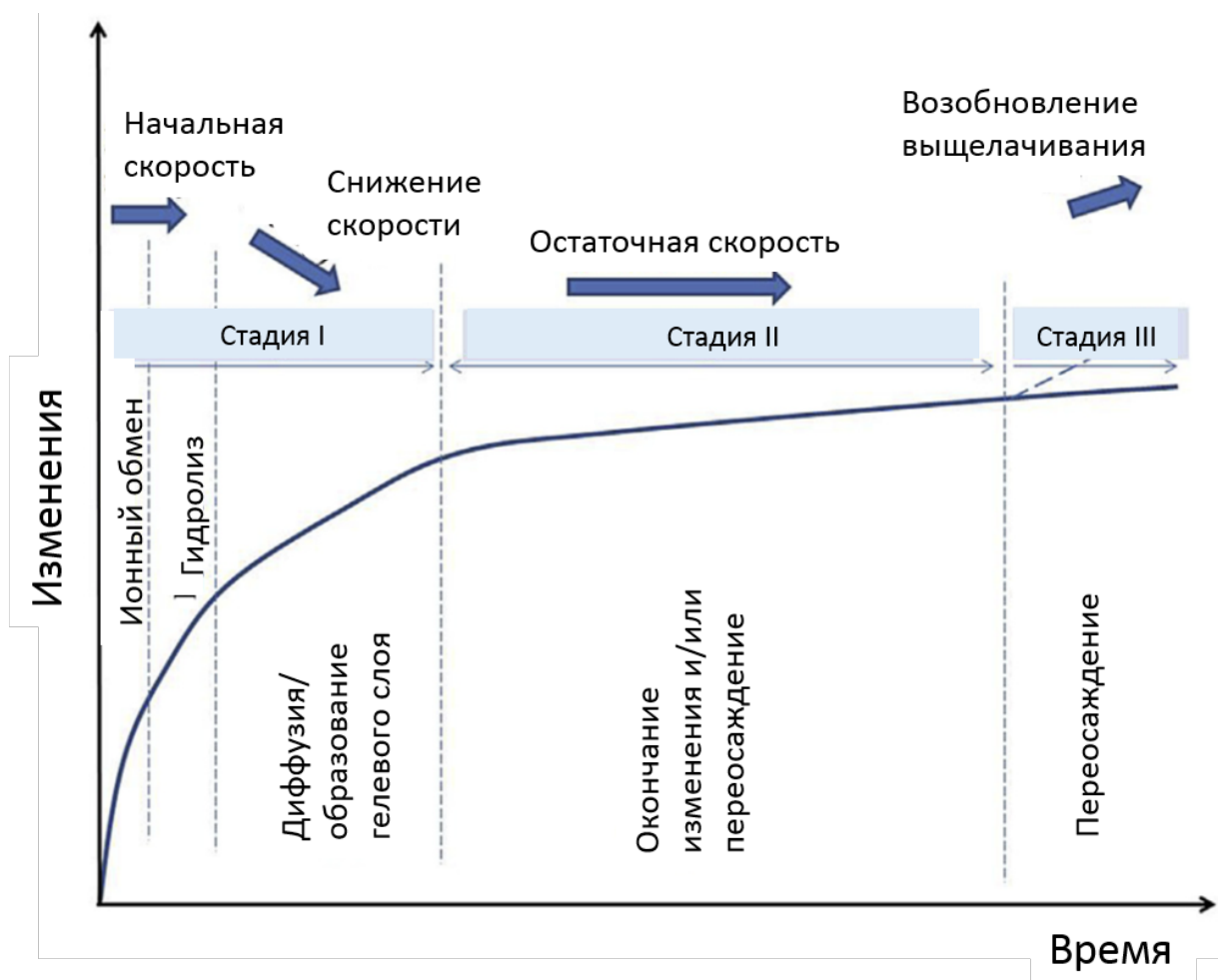


Рисунок 1.2 Схема выщелачивания стекла [106]

В литературе [50, 59, 93, 94] основным механизмом выщелачивания определяют ионный обмен или диффузию, которая происходит при проникновении водного раствора в стекло. Параллельно диффузии происходит реакция ионного обмена со структурообразующими элементами. В данном процессе участвуют модификаторы (Na) структурной сетки, которые в процессе заменяются водородом. Результатом ионного обмена является обеднённый щелочными металлами диффузионный слой. Данный процесс является начальной стадией растворения стекла, при которой увеличивается концентрация гидроксидов в контактном растворе, в дальнейшем происходит гидролиз первичных связей стекла (P-O, Si-O, B-O), что вызывает деполимеризацию структуры. Высвобождение структурообразующих элементов

называется матричным растворением, которое приводит к частичному изменению диффузионного слоя (гелеобразование, изменённый поверхностный слой (ИПС)). При равных скоростях ионного обмена и матричного растворения толщина диффузионного субслоя будет постоянной. Возможны несколько вариантов растворения стекла, конгруэнтный и неконгруэнтный, в зависимости от отношения экстрагируемых элементов в раствор относительно их исходного соотношения. Наиболее распространённый вариант растворения неконгруэнтный, так как само растворение происходит в зоне реакции. Существует локальное растворение решётки (питтинг), который обусловлен присутствием неоднородностей в стекле (дефекты, напряжения, фазовое разделение). Кроме того, высвобождение элементов из стекла изменяет состав раствора, что вызывает процессы коллоидообразования и сорбции. В случае с силикатными стёклами, железо, присутствующее в контактном растворе из грунтовой воды или как продукт коррозии охранного бидона, образует с определённой вероятностью Fe-Si-коллоиды, которые изменяют состояние насыщения раствора и pH, что может оказать влияние на процессы выщелачивания стекла путём удержания или сорбцией веществ раствора и стекла поверхностным слоем. Кроме коллоидообразования достаточное изменение состава раствора может приводить к его насыщению и последующему осаждению аморфных и кристаллических фаз на поверхности стекла (переосаждение). Помимо химической природы процессов имеют место и физические, такие как эрозия, при высоких скоростях потока, содержащего абразивные элементы и выветривание, вследствие взаимодействия с парами радиоактивных газов (CO_2 , H_2) или непостоянном контакте с водой.

Диффузия, возникшая вследствие градиента концентраций между внутренними и внешними слоями стекла, определяется количеством вещества, продиффундировавшего за единицу времени через единицу площади поверхности при градиенте концентраций, равной единице.

Рассмотренные выше процессы могут происходить как по очереди, так и одновременно, причем их совместное действие может приводить как к ускорению процесса растворения стекла, так и к его замедлению в зависимости от условий протекания процесса.

В литературе на данный момент существует несколько моделей выщелачивания остеклованных отходов, важнейшую роль в которых имеет образование диффузионного слоя [95].

Модель химического сродства [96-98] выщелачивания, в которой считается, что на поверхности стекла устанавливается стационарный воднощелочной диффузионный профиль постоянной глубины. Структурообразующие элементы, такие как кремний, перешедшие в фазу контактного раствора, постепенно переосаждаются на поверхность выщелоченного слоя стекла. [99]. Следовательно, элементы, локализованные в стекле, больше не могут насыщать выщелачивающий раствор. Данная модель в качестве основного фактора, лимитирующего скорость выщелачивания стекла, рассматривает лишь переосаждение вторичной фазы. Вместе с тем в работе [100] выявили существенное влияние растущего диффузионного слоя на кинетику растворения стекла.

Другая модель [101- 104] была разработана в 2008 г. и известна как GRAAL (Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer) [105, 104]. В данной модели гидратированное стекло с измененной структурой с течением времени становится более «плотным». Выщелачивание стекла замедляется в связи с развитием сложно проницаемого пассивирующего слоя. Данный слой имеет тенденцию к растворению, которая определяется составом полученной фазы.

В работе [106] представлена модель растворения стекла в водной среде, в которой учитывается образование поверхностного слоя продуктов выщелачивания стекла, контактирующего с грунтовыми водами состава среды захоронения. В качестве основы для моделирования были выбраны фосфатные стёкла на оксидной основе, используемые в промышленности состава: оксиды

щелочных металлов, составляющие 24-27 масс.%, алюминий и другие оксиды многовалентных металлов 20-24 масс.% и оксид фосфора 50-52 масс.%. Установлена стабильность плоского фронта роста поверхностного слоя во времени и дана оценка толщине поверхностного слоя, исключая слой, образованный взаимодействием продуктов гидролиза с минеральными компонентами подземных вод. Таким образом, даже при 120°C за 10 тыс. лет глубина поверхностного слоя составляет около 0,3 см. Дополнительное воздействие может иметь радиационный ущерб, вызванный облучением стекла [107, 108].

1.6 Радиационная устойчивость стекла

Устойчивость стекол и других материалов к действию ионизирующих излучений оценивается по изменению их свойств при различных поглощенных дозах излучения. При изучении радиационной устойчивости матриц с отвержденными РАО используют различные виды излучений: γ -излучение ^{60}Co , облучение электронами и ионами на ускорителях, нейтронное облучение ядерных реакторов, облучение α -частицами и ядрами отдачи от источников, инкорпорированных в стекло или керамику, облучение осколками деления в результате ядерных реакций.

Радиационное воздействие от радионуклидов, включенных в состав стёкол (внутреннее облучение), может быть причиной разрыва межмолекулярных связей, смещении атомов, изменении валентности, разогрева материала, образования коррозионных продуктов и т.д. Накопление радиолитических газов (таких как гелий), может вызвать изменением структуры стекла и как следствие механических свойств матрицы. Радиоактивные превращения изотопов и отдельных элементов зачастую сопровождается изменением ионных радиусов и валентности, например, одновалентный цезий превращается в двухвалентный барий с уменьшением ионного радиуса на 20%, а двухвалентный стронций в четырёхвалентный цирконий с уменьшением ионного радиуса на 30%, что может

приводить к накоплению дефектов, изменению объема, твёрдости и изломостойкости стекла.

Влияния радиоактивности изучают не только с помощью введения радиоактивных элементов и изотопов в стекло, но и облучением его с помощью источников ионизирующего излучения. На практике применяют различные ускоренные частицы – электроны, протоны, α -частицы, ионы других инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe). Этим способом можно достичь больших доз за очень короткое время [39].

Облучение оказывает заметное влияние на процессы ионного обмена во время выщелачивания стекла. В работах [109 - 111] проводили опыты по выщелачиванию, используемого во Франции, боросиликатного стекла SON68 при 50 С, как до и после облучения, обнаружены резкие увеличения рН контактного раствора и скоростей выщелачивания структурообразующих элементов. Однако при аналогичном исследовании при 90°С, таких значительных изменений после облучения не наблюдалось [112]. В работе [113] при облучении стёкол до 10^9 Гр наблюдалось увеличение скоростей выщелачивания до 4 раз. При облучении гамма-квантами в работе [114] отмечалось увеличение роли диффузии при выщелачивании стекла. Исходя из этого в работе [115] провели выщелачивание при различных энергиях облучениях и температуре. Установлено, увеличение скорости обмена ионов происходит при энергии активации, которая намного меньше энергии тепловой активации. При этом вклад облучения имеет бóльшую роль при низких температурах, чем при повышенных температурах и доза, необходимая для разрушения структуры стекла, составляет более 10^5 Гр.

1.7 Заключение к Главе 1

В результате анализа литературных данных отмечено следующее:

- При переработке ОЯТ образуются ВАО, которые должны быть переведены в форму, пригодную для долговременного хранения и/или окончательного захоронения и максимально безопасную для окружающей среды. Для отверждения жидких РАО в промышленных масштабах в настоящее время, используется алюмофосфатные стекла. При этом должны быть остеклованы все виды образующихся и накопленных ВАО, содержащих железо и ранее не перерабатывавшееся. Таким образом, необходимо учесть поведение актинидов и РЗЭ в алюмофосфатных стеклах с высоким содержанием железа.
- Для избегания снижения качества стекломатрицы в результате её девитрификации, особое внимание следует обратить на изучение поведения матрицы в условиях имитирующих условия длительного геологического захоронения, прежде всего исследования влияния температуры и радиационного облучения.

Таким образом, в качестве цели настоящей работы выбрана следующая: разработка НАЖФ стекломатериалов для иммобилизации ВАО, обладающих высокой кристаллизационной и гидролитической устойчивостью и пригодных для окончательного захоронения отходов.

Глава 2. Методическая часть

2.1 Синтез образцов стекол

Исследования проводили с стеклоподобными образцами в системе, мол. %: 40 Na_2O , $(20-x)$ Al_2O_3 , x Fe_2O_3 , 40 P_2O_5 , лежащей в области между линиями орто- и пиро- фосфатных составов (рис. 2.1.) [116].

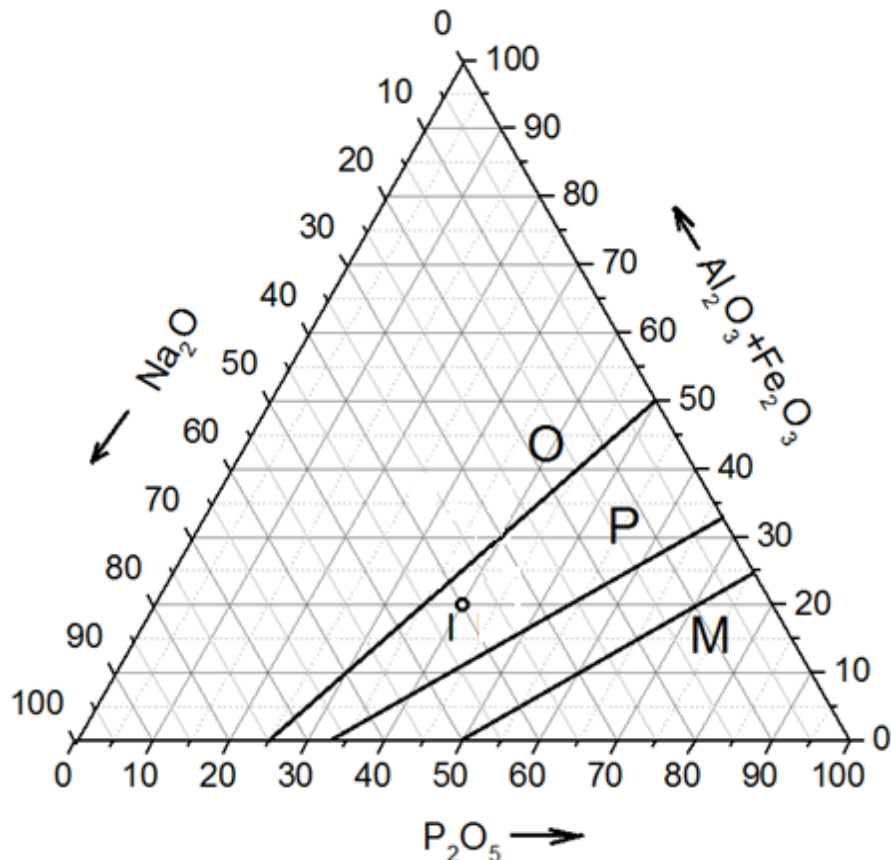


Рисунок 2.1 Положение составов стекол (мол. %) на диаграмме Na_2O - $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ - P_2O_5 . O, P, M – линии, соответственно, орто-, пиро- и метафосфатных составов [1]

Состав синтезированных стекол соответствует точке I

Всего в работе были синтезированы следующие образцы стекол:

- Серия I – образцы с различным содержанием железа в изученной системе, мол. %: 40 Na_2O , $(20-x)$ Al_2O_3 , x Fe_2O_3 , 40 P_2O_5 (подробное описание образцов приведено в разделе 3.1);

- Серии II и III – образцы стёкол сравнения и НАЖФ стекол, соответственно, содержащих РЗЭ как имитаторы компонентов ВАО (подробное описание образцов приведено в разделе 4.1);
- Серии IV и V – образцы стёкол сравнения и НАЖФ стекол, соответственно, содержащих уран (подробное описание образцов приведено в разделе 5.1);
- Серии VI и VII – образцы стёкол сравнения и НАЖФ стекол, соответственно, содержащих ТУЭ – нептуний, плутоний и америций (подробное описание образцов приведено в разделе 5.5).

При выборе условий синтеза стекол установлено, что при синтезе в корундовых тиглях имеет место растворение в расплавах некоторого количество оксида алюминия, что приводит к изменению химического и фазового состава, и структуры образцов по сравнению с теми, которые получают в кварцевых тиглях. Исходя из этого было принято решение о синтезе всех образцов в кварцевых тиглях. При этом происходит растворение оксида кремния в количестве не более 2 масс.% [117].

Образцы стёкол синтезировали из шихт, приготовленных из сухих реагентов: метафосфат натрия, оксиды алюминия и железа (квалификация чистоты реагентов не ниже «ч.д.а.»). Шихты нагревали в кварцевых тиглях в течение 4 часов до 1200°С с последующей изотермической выдержкой полученных расплавов в течение 1 часа, после чего часть расплава выливали на металлический лист (закалка). Остатки расплава в тиглях охлаждали в отключенной печи до комнатной температуры (отжиг), средняя скорость остывания расплава соответствовала скорости охлаждения в центре 200-литрового бидона с остеклованными ВАО [117].

Для приготовления стёкол, содержащих имитаторы компонентов ВАО, использовали оксиды легких (Ce, La, Eu, Pr, Nd, Sm) и тяжелых (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Y) РЗЭ и урана в виде оксида U(IV) и уранилнитрата U(VI). При этом:

- Ce и Eu – имитаторы радиоактивных изотопов элементов в состояниях окисления (III, IV) и (II, III), соответственно;

- Gd - имитатор трехвалентных минорных актинидов.

Для синтеза образцов, допированных 0,5 масс.% NpO_2 , PuO_2 и 0,001 масс.% Am_2O_3 , в сухую смесь метафосфата натрия, оксидов железа и алюминия вносили аликвоты азотнокислых растворов ^{237}Np , ^{239}Pu и ^{241}Am , полученные шихты высушивали под ИК лампой, помещали в кварцевые ампулы и нагревали, как описано выше. Ампулы с расплавом охлаждали на воздухе.

2.2 Определение состава и структуры стёкол

Химический состав полученных образцов определяли методом рентгенофлюоресцентного анализа на спектрометре PW-2400 (Philips Analytical B.V., Нидерланды) с программным обеспечением Philips Super Quantitative & IQ Software 2001.

Фазовый состав синтезированных стекол определяли методом рентгеновской дифракции (РД) с использованием дифрактометра Rigaku D/Max-2200 (Cu $K\alpha$ -излучение).

Изображения в обратно-рассеянных электронах получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-5610LV, оборудованным для определения состава фаз энергодисперсионным рентгеновским спектрометром JED-2300 (в качестве стандартов использовали металлы, оксиды, фосфаты и силикаты).

При определении структуры анионного мотива стёкол регистрацию ИК спектров проводили на модернизированном спектрофотометре ИКС-29 и Фурье ИК-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21.

Для подготовки образца к измерениям используется метод прессования исследуемого вещества с KBr. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния света (Раман) использовали спектрофотометр Jobin Yvon U1000 (длина волны возбуждения 532 нм). Образцы готовили в виде порошков.

Состояние окисления металлов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры получены на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического Al K α излучения ($E = 1486,6$ эВ) при мощности рентгеновской трубки 150 Вт и давлении $1,3 \times 10^{-7}$ Па при комнатной температуре. Энергии связи (E_b) были измерены относительно E_b C1s электронов углеводородов, адсорбированных на поверхности образца, которая была принята равной 285,0 эВ. Полуширины линий (DE , эВ) приведены относительно ширины линии C1s –электронов углеводородов на поверхности образца, принятой равной 1,3 эВ. Ошибка в определении энергии связи и ширины не превышает $\pm 0,05$ эВ, а погрешности в определении относительной интенсивности пика - $\pm 5\%$.

2.3 Исследование гидролитической устойчивости стекол

Определение гидролитической устойчивости полученных образцов стекла проводили в соответствии с полудинамическим стандартом ГОСТ Р 52126-2003. Образцы стекол измельчали в агатовой ступке и на ситах отсеивали фракцию порошка с размерами частиц от 0,16 до 0,25 мм. Удельная поверхность порошка составляла исходя из плотности и размера фракции около $0,01$ м²/г. Навески порошка массой 0,25 г, помещали в тефлоновые контейнеры с крышкой и заливали бидистиллированной водой объемом 50 мл ($pH=5,73$). Пробы выдерживали при температуре $(23 \pm 2)^\circ C$. Контактный раствор меняли через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 сутки от начала опыта. По истечении заданного времени раствор декантировали, подкисляли концентрированной азотной кислотой до $pH \sim 1-2$ (для предотвращения гидролиза железа) и анализировали на содержание элементов.

В ходе экспериментов использовали аналитические весы Sartorius BL 60S и Sartorius LA 230P и pH-метр «Mettler Toledo MP 230» с комбинированным стеклянным электродом. Для предварительной калибровки pH-метра использовали буферные растворы с известными $pH=4,00 \pm 0,02$; $7,00 \pm 0,02$; $9,00$

$\pm 0,02$ при 25°C , полученные после растворения «pH BUFFER CAPSULES», производитель MICRO ESSENTIAL.

Гидролитическую устойчивость стекол характеризовали по величине дифференциальной и интегральной скорости выщелачивания.

Дифференциальную скорость выщелачивания i -того элемента за n -ый интервал времени R_n^i , $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$, вычисляют по формуле:

$$R_n^i = \frac{m_n^i}{M_{0,n}^i \cdot S \cdot \Delta t_n}, \quad (1)$$

где m_n^i – масса элемента, выщелоченная за n -ый интервал времени, г;

$M_{0,n}^i$ – массовая концентрация элемента в образце в начале n -го периода, г/г;

S – площадь открытой геометрической поверхности образца, контактирующая с водой, см^2 ;

Δt_n – продолжительность n -го периода выщелачивания между сменами контактного раствора, сут.

Интегральную скорость выщелачивания i -ого элемента за k -ый интервал времени (V_k), $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$, вычисляют по формуле:

$$V_k^i = \frac{\sum_{n=1}^k m_n^i}{M_{0,k}^i \cdot S \cdot \Delta t_k}, \quad (2)$$

где m_n^i – масса элемента, выщелоченная за n -ый интервал времени, г;

$M_{0,k}^i$ – массовая концентрация элемента в начале k -го периода выщелачивания (массовая концентрация элемента в исходном образце), г/г;

S – площадь открытой геометрической поверхности образца, контактирующая с водой, см^2 ;

Δt_k – продолжительность k -го периода выщелачивания от начала опыта, сут.

Интегральную степень выщелачивания i -ого элемента за k -ый период испытаний (S_k), %, вычисляют по формуле:

$$S_k^i = \frac{\sum_{n=1}^k m_n^i}{m_{0,k}^i} \cdot 100, \quad (3)$$

где m_n^i – масса элемента, выщелоченная за n-ый интервал времени, г;

$m_{0,k}^i$ – масса элемента в начале k-го периода выщелачивания (масса элемента в исходном образце), г.

Степень выщелачивания - величина ненормируемая, однако позволяет более точно охарактеризовать гидролитическую устойчивость матрицы.

Статическое определение гидролитической устойчивости стекол по стандарту РСТ [43] заключается в исследовании выщелачивания компонентов из стекол с известной площадью поверхности в условиях повышенной температуры (90°C) в течение 7 суток.

В работе образцы стекол измельчали в агатовой ступке и отсеивали с помощью сит фракцию частиц размером от 0,071 до 0,15 мм. Удельная поверхность порошка составляла 0,02 м²/г. Навески порошка массой 1,0 г помещали в тефлоновые контейнеры и заливали бидистиллированной водой объемом 10 мл. Заполненные стаканы герметично закрывали крышкой и помещали в термостатируемый шкаф на 7 суток. Испытания проводили при температуре (90±2)°С. По истечении заданного времени стаканы извлекали из термостата, охлаждали, контактный раствор декантировали, подкисляли концентрированной азотной кислотой до pH~1-2 (для предотвращения гидролиза железа) фильтровали и анализировали на содержание элементов.

Анализ растворов после выщелачивания на содержание основных стеклообразующих элементов (Na, Al, P) и примесных элементов (Ce, Eu, Gd, U) проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС–ИСП) на плазменном спектрометре Jarrel-Ash Division ICAP 6500 и масс-спектрометрии (ИСП-МС) с использованием спектрометра X Series2 Thermo Scientific.

Анализа растворов после выщелачивания на содержание ТУЭ проводился на α -спектрометре «Analyst» Canberra. Фон в диапазоне энергий 3,5 – 6,2 МэВ составлял $5 \cdot 10^{-5}$ имп/сек. В случае образцов содержащих ТУЭ размол не производили.

2.4 Определение радиационной устойчивости исследуемых стекол

Радиационную устойчивость стекол определяли после их измельчения и облучения полученного порошка сканированием пучком ускоренных электронов на линейном ускорителе УЭЛВ-10-10-С70 (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, устанавливаемый ток пучка 200-800 мкА, частота вертикальной развертки пучка 1 Гц, ширина развертки 245 мм) до доз 0,1; 0,5 и 1 МГр.

Глава 3. Выбор оптимального состава стекла

3.1 Влияние железа на фазовый состав стекла

Были синтезированы образцы НАЖФ закаленных (далее по тексту работы - образцы с обозначением «з») и отожженных (далее - образцы с обозначением «о») стекломатериалов серии I, мол.% 40 Na₂O, (20-х) Al₂O₃, х Fe₂O₃, 40 P₂O₅ (табл. 3.1).

Таблица 3.1 Составы образцов стекол серии I мол.% (масс. %)

Название образцов	Компоненты стекла, мол.% (в скобках - масс. %)			
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
I-1з;о	40 (24,3)	20 (20,0)	-	40 (55,7)
I-2з;о	40 (23,6)	15 (14,6)	5 (7,6)	40 (54,2)
I-3з;о	40 (23,0)	10 (9,5)	10 (14,8)	40 (52,7)
I-4з;о	40 (22,4)	5 (4,6)	15 (21,7)	40 (51,3)
I-5з;о	40 (21,80)	-	20 (28,2)	40 (50,0)

При изучении фазового состава полученных образцов установлено, что образцы, полученные закалкой расплавов, были рентгеноаморфны и однородны. Таким образом, частичная и полная замена оксидов алюминия на железо не приводила к кристаллизации закалённых стёкол.

В тоже время после отжига образцы I-1о–I-5о частично закристаллизовались, кроме образца I-3о с мольным соотношением Al₂O₃:Fe₂O₃=1, оставшегося аморфным. Установлено, что образцы I-1о и I-2о сложены матричной стеклофазой и ортофосфатом алюминия преимущественно в форме фосфотридимита (γ -AlPO₄), а также в небольшом количестве присутствует фосфокварц (α -AlPO₄) (рис. 3.1). При замещении Al₂O₃ на Fe₂O₃ до 15 и 20 мол.% образцы I-4о и I-5о в значительной степени закристаллизованы, и основной фазой в них является ортофосфат натрия-железа, примесными – пиррофосфат натрия-железа NaFeP₂O₇.

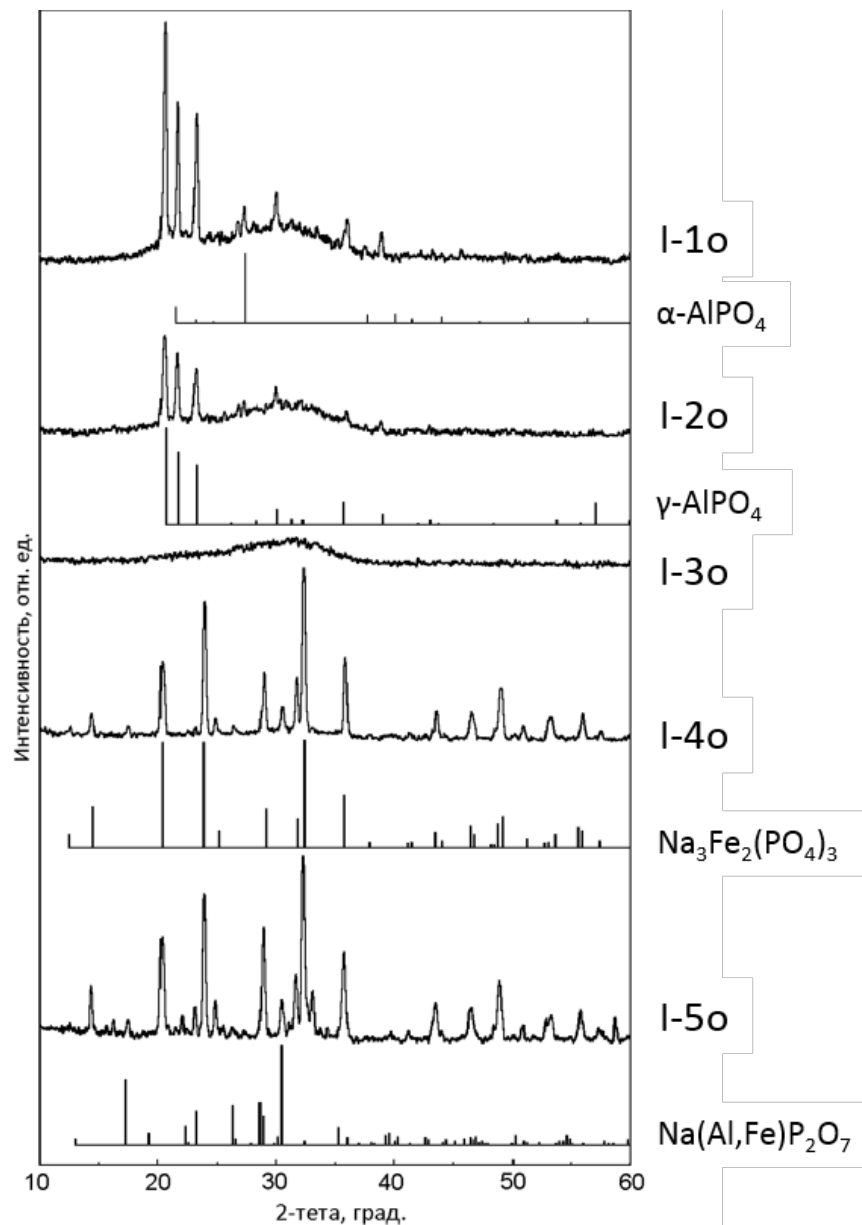


Рисунок 3.1 Рентген-диффрактограммы отожженных образцов серии I (1о - 5о)

3.2 Структура анионного мотива железосодержащих стёкол

Структура анионного мотива стёкол изучены методами ИК и КР спектроскопии. В спектрах закаленных образцов (рис. 3.2а и табл. 3.2) полосы поглощения в диапазоне $700\text{--}400\text{см}^{-1}$ обусловлены преимущественно деформационными колебаниями в фосфорнокислородных группах, а также валентными колебаниями связей Al–O и Fe–O в полиэдрах AlO_n и FeO_n . Полосы, обусловленные колебаниями связей O–Al–O в группах AlO_5 и AlO_6 , проявляются при меньших частотах ($700\text{--}650$ и $600\text{--}500\text{ см}^{-1}$). Для колебаний связей O–Fe–O

в тетраэдрах Fe^{3+}O_4 и октаэдрах Fe^{3+}O_6 и Fe^{2+}O_6 характерны интервалы 650–550, 400–300 и 350–300 cm^{-1} , соответственно [118, 119]. Полосы поглощения в диапазонах 800–700 и 950–900 cm^{-1} относятся соответственно к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям мостиковых связей P–O–P и P–O–Al, связывающих тетраэдры PO_4 друг с другом и с тетраэдрами AlO_4 . Полосы поглощения в диапазонах 1050–950, 1150–1050, 1250–1150 и 1350–1250 cm^{-1} отвечают колебаниям связей O–P–O в тетраэдрах PO_4 с числом мостиковых ионов кислорода 0, 1, 2 и 3 соответственно, а в области 1400–1300 cm^{-1} – колебаниям двойных связей P=O [120, 121]. В диапазонах 3800–3400 и 1600–1450 cm^{-1} также присутствуют слабые полосы поглощения, отвечающие соответственно валентным и деформационным колебаниям связей H–O–H в молекулах адсорбированной и структурно связанной воды. Таким образом, установлено, что при замещении Al_2O_3 на Fe_2O_3 характер спектров закаленных образцов не претерпевает существенных изменений и положение максимумов полос поглощения в спектрах остается практически неизменным (табл. 3.2).

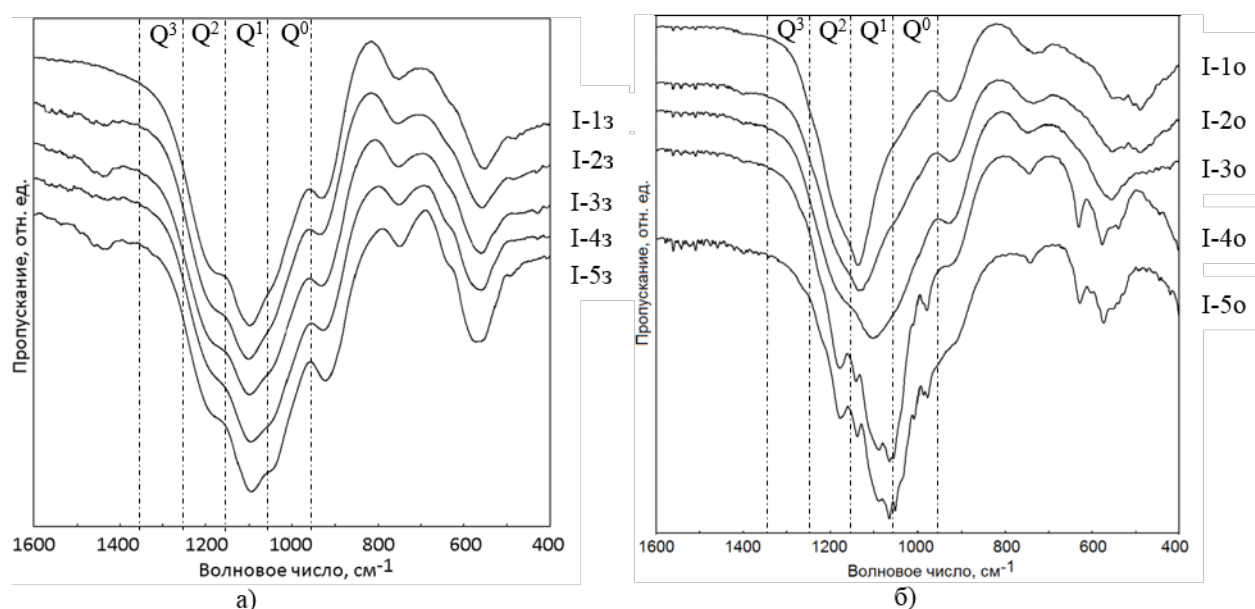


Рисунок 3.2 ИК спектры закаленных (а) и отожженных (б) образцов серии I (1з - 5з и 1о - 5о, соответственно)

Таблица 3.2 Положение максимумов полос поглощения в ИК спектрах закалённых образцов стёкол серии I (13-53)

I-13	I-23	I-33	I-43	I-53	<i>Отнесение</i>
483	484	482	490	477	δ_s P-O-P, ν_s FeO ₄ , ν_s AlO ₆
516	516	516	529	530	δ_{as} PO ₃ , δ_s PO ₄ , ν_{as} FeO ₄
540	553				
569	573	559	560	560	δ_{as} PO ₄ , ν_{as} AlO ₆
596	590	596	584	588	ν_{as} P-O-Fe(Al)
627	628	633	635	631	ν_s AlO ₄
727	725	715			ν_s P-O-P, ν_{as} AlO ₄
755	754	750	749	753	
912	921	917	920	915	ν_{as} P-O-P
1003	989	981	982	980	ν_s PO ₄
1102	1089	1098	1084	1088	ν_s PO ₃ , ν_s P-O-Al
1169	1175	1170	1175	1172	ν_{as} PO ₃ , ν_{as} P-O-Al

При изучении структуры отожженных образцов установлено, что только спектр образца I-3о (рис. 3.2б) имеет вид, типичный для стеклообразного состояния. В спектрах образцов I-1о и I-2о отмечается заметное сужение полос поглощения по сравнению со спектрами закаленных образцов, а в спектрах образцов I-4о и I-5о имеет место расщепление полос из-за снятия вырождения с валентных и деформационных колебаний вследствие кристаллизации стекол.

Спектры образцов I-1о и I-2о представляют собой суперпозицию спектров кристаллической фазы AlPO₄ преимущественно в форме фосфотридимита и стеклофазы, что соответствует данным на рис. 3.1. В работе [122] было показано, что для фосфотридимита положение максимумов полос поглощения следующее: 1141 (A₁), 505–451 (F₂), 372 (E), 735–525 (колебания Al псевдорешетки), 226 см⁻¹ (колебания решетки – либрации). Остальные полосы относятся к колебаниям связей в фосфорно-кислородной сетке стекла, в частности 950–900 и 750–700 см⁻¹ (колебания ν_{as} и ν_s мостиковых связей P-O-P), плечо 1000–950 см⁻¹ (валентные колебания связей O-P-O, преимущественно в ортофосфатных группах) и ниже 700 см⁻¹ (δ PO₄). Спектр аморфного образца I-3о (рис. 3.2, б) показывает наличие

в его структуре заметного количества пирофосфатных групп (тетраэдров Q^1 , максимум поглощения при 1112 см^{-1}), что вполне соответствует его химическому составу. В спектрах I-4о и I-5о присутствуют полосы поглощения, относящиеся к колебаниям как орто-, так и пирофосфатных групп в кристаллах орто- и пирофосфата натрия-железа, а также полосы от остаточной стеклофазы (рис. 3.2, б).

При эквимольном замещении Al_2O_3 на Fe_2O_3 положение максимумов полос в ИК (рис. 3.2) и КР (рис. 3.3) спектрах стекол серии I остается практически неизменным, но изменяется соотношение их интенсивностей, отражающее постепенную замену алюмокислородной составляющей анионного мотива структурной сетки стекла на железокислородную. В областях ниже 400 см^{-1} наблюдаются либрации и колебания FeO_6 октаэдров, интенсивность этой полосы увеличивается с ростом содержания железа, как в закалённых (рис. 3.3а), так и отожжённых образцах (рис. 3.3б). Полосы в диапазоне $450\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ обусловлены деформационными колебаниями в фосфорнокислородных группах, а также валентным колебаниям в полиэдрах AlO_6 , FeO_6 и FeO_4 . С увеличением содержания железа интенсивность полос в диапазонах $700\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ и $900\text{--}950 \text{ см}^{-1}$ возрастает и обусловлены симметричными и антисимметричными валентными колебаниями мостиковых связей P-O-P. Широкая полоса с центром в 1048 см^{-1} в спектрах безжелезистого стекла (рис. 3.4а, I-1з), становится более узкой и смещается в более низкие волновые числа с увеличением содержания железа (рис. 3.4а, I-2з и I-3з). При высоких содержаниях железа данная полоса разделяется на два компонента с центром в $961\text{--}964 \text{ см}^{-1}$ и $987\text{--}991 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3.4а, I-4з и I-5з).

Такое разделение полосы может быть связано с колебаниями в тетраэдрах PO_4 с двумя разными ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} , расположенными поблизости. Присутствие которых подтверждается работой [123], в которой определили, что максимальное содержание двухвалентного железа может достигать 40%. Ионы

Fe(III) преимущественно играют сеткообразующую, а ионы Fe(II) - модифицирующую роль.

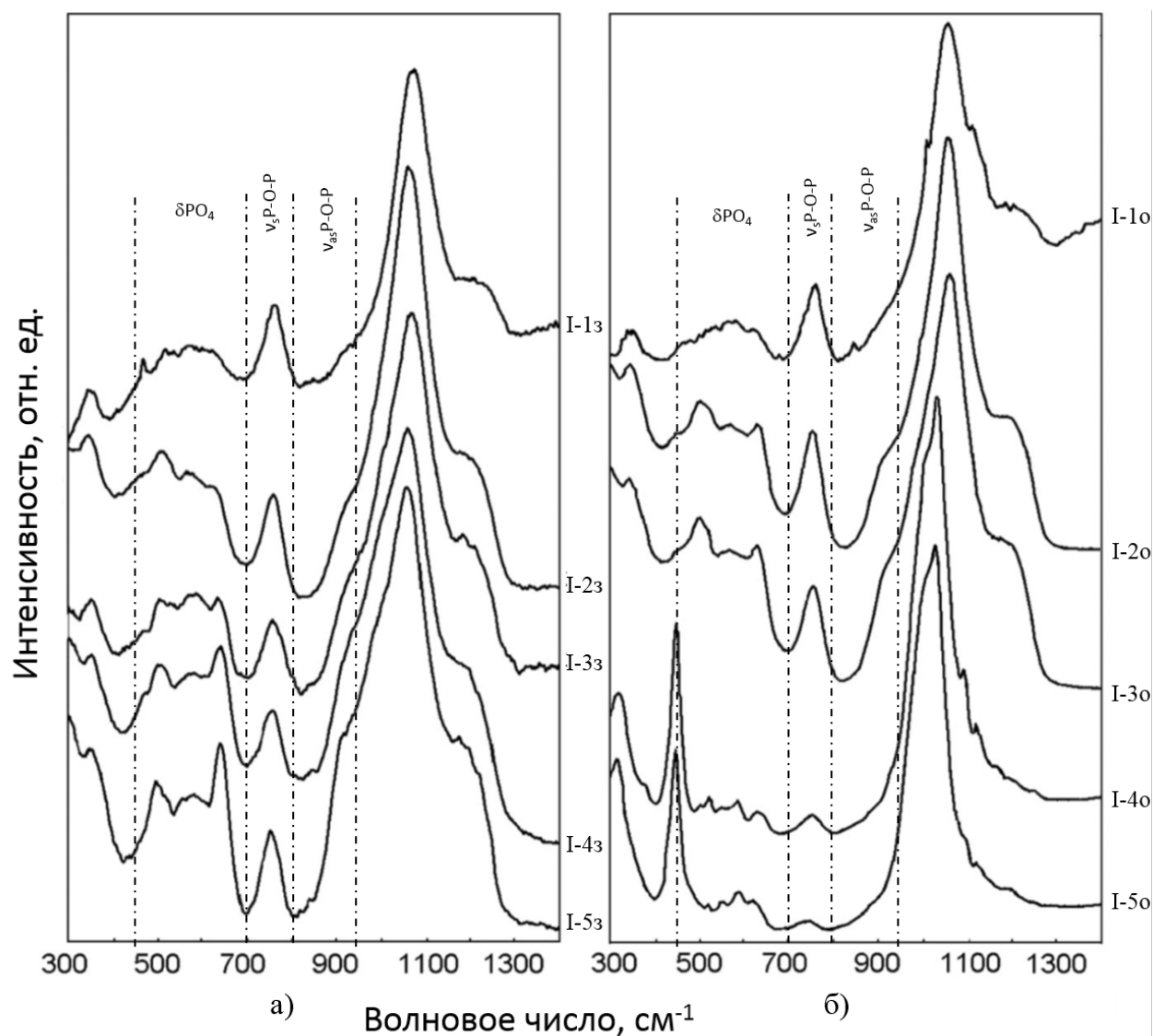


Рисунок 3.3 КР спектры закаленных (а) и отожжённых (б) стекол серии I (13 - 53 и 10 - 50, соответственно)

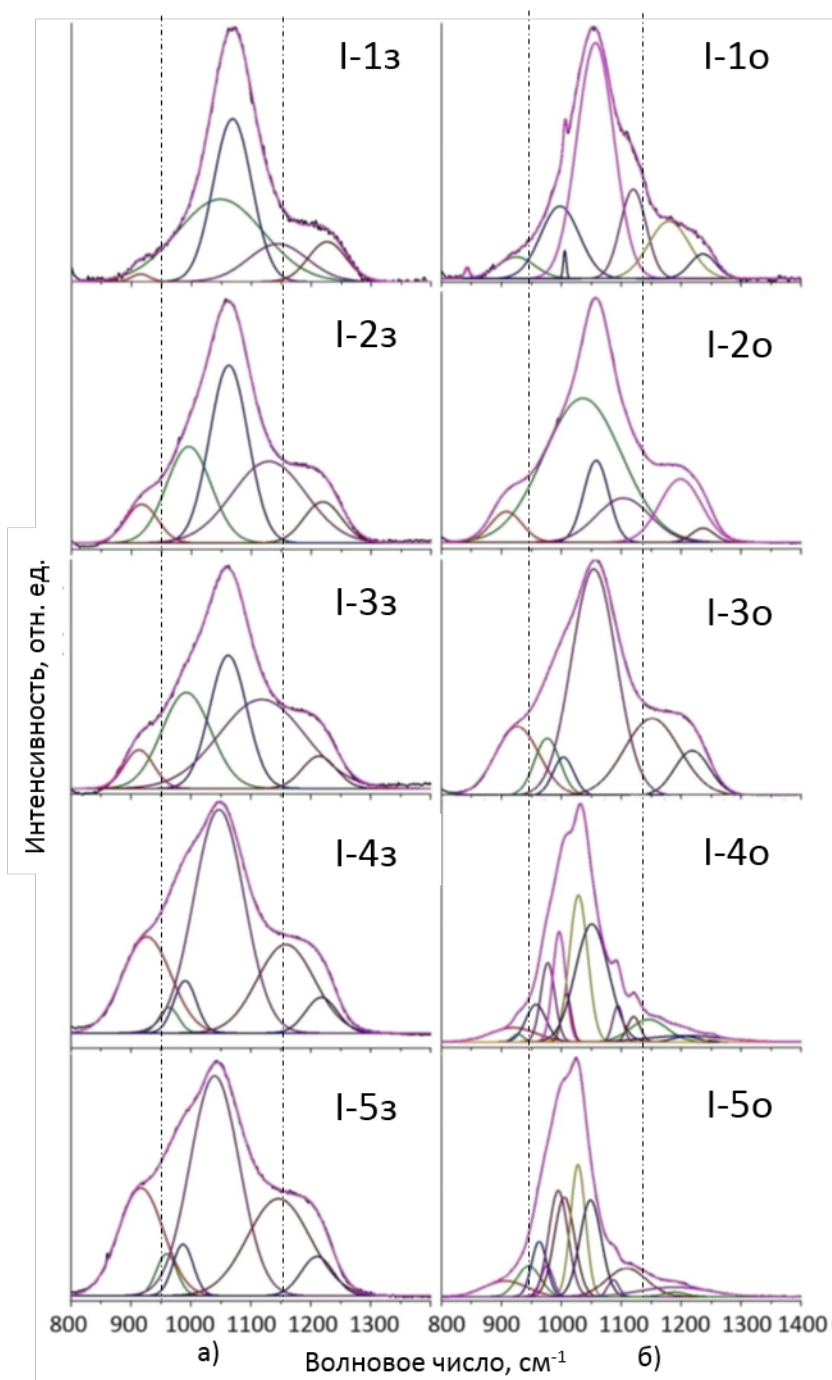


Рисунок 3.4. Компьютерное разложение КР (Раман) спектров закаленных (а) и отожжённых (б) стекол серии I (1з - 5з и 1о - 5о, соответственно)

Наиболее интенсивная полоса в диапазоне от 1000 до 1100 см^{-1} , которая относится к валентным симметричным колебаниям тетраэдров с числом мостиковых ионов кислорода 0 и 1 (Q^0 и Q^1), смещается с 1070 см^{-1} до 1040 см^{-1} с увеличением содержания железа, что объясняется увеличением доли

ортофосфатных групп (рис. 3.4а) Полоса в диапазоне от 1100-1200 см^{-1} относится к валентным колебаниям пирофосфатных групп, при этом наблюдается увеличение её интенсивности с увеличением содержания железа, что связано с вкладом Р-О-Fe связей. Смещение максимума с 1143 см^{-1} до 1118 см^{-1} при эквимолярном содержании алюминия и железа указывает на снижение доли пирофосфатных групп в структурной сетке стекла. В образцах с высоким содержанием железа максимум полосы смещается в сторону больших волновых чисел (1147-1159 см^{-1}). Низкоинтенсивная полоса с центром 1212-1226 см^{-1} относится к колебаниям фосфатных группам с двумя мостиковыми кислородами (Q^2) (рис. 3.4а).

В спектрах отожженных стекол при малых содержаниях железа наблюдается сужение, а при дальнейшем замещении Al_2O_3 на Fe_2O_3 – расщепление полос, связанное с выделением кристаллических фаз (рис. 3.3б и 3.4б). Спектры образцов I-1о и I-2о представляют собой суперпозицию спектров кристаллической фазы AlPO_4 преимущественно в форме фосфотридимита и стеклофазы, при этом в образце I-1о наблюдается характерная полоса с центром 994 см^{-1} , а в образце I-2о 843, 1006 и 1109 см^{-1} . Спектры более закристаллизованных и высокожелезистых образцов (I-4о и I-5о) содержат в основном колебания кристаллических фаз. Обнаружены для обоих образцов деформационные и валентные колебания связей орто и пирофосфатных групп в областях низких и больших волновых чисел. Колебания стеклофазы обнаружены в областях ниже 950 см^{-1} и выше 1150 см^{-1} .

Ранее в работах по исследованию железофосфатных стекол [124, 125] установлено образование связей Р-О-Fe(III) и даже Р-О-Fe(II), соединяющих тетраэдры PO_4 не только с тетраэдрами FeO_4 , но и с октаэдрами $\text{Fe}^{2+/3+}\text{O}_6$. В данном НАЖФ стекле также можно ожидать, что железо замещает алюминий в кислородных полиэдрах, образуя общий каркас и приводя к образованию гидролитически высокоустойчивых стекол.

3.3 Радиационная устойчивость стёкол

Установлено, что облучение ускоренными электронами с энергией 8 МэВ до поглощенной дозы 1 МГр закалённых стекол серии I не приводит к заметным изменениям в строении анионного мотива структурной сетки стекла. Небольшие изменения в ИК спектрах под действием облучения могут быть вызваны вариациями координационного состояния алюминия и накоплением продуктов радиолитического разложения структурно-связанной и абсорбированной воды в стеклах (рис. 3.5 и 3.6).

Установлено, что для стекол с низким содержанием железа характерна более сильная интенсивность поглощения ниже 700 см^{-1} . При эквимольном замещении алюминия на железо, интенсивность поглощения незначительно возрастает при полученной дозе 0,1 МГр и остается неизменной до 0,5 МГр. После облучения до 1 МГр интенсивность поглощения вернулась к исходному уровню. В спектрах образцов I-4з и I-5з образцов не наблюдаются изменения после облучения. Таким образом, этот эффект обусловлен изменениями окружения Al, а не Fe в структуре стекла. Отсутствие изменений в структуре стекол с высоким содержанием железа указывает на их высокую радиационную устойчивость.

Высокий уровень шума в диапазоне волновых чисел ниже 700 см^{-1} усложняет интерпретацию спектров. При этом положение максимума в диапазоне от 600 до 400 см^{-1} в стеклах практически не зависит от дозы облучения. В низкожелезистых образцах при облучении до 0,1 МГр наблюдается полоса с максимумом $468\text{--}467\text{ см}^{-1}$, после увеличения дозы до 0,5 МГр наблюдается суперпозиция полос в диапазоне $500\text{--}400\text{ см}^{-1}$, что связано с колебаниями фосфорно-кислородных групп, мостиковых связей P-O-Al и валентных колебаний AlO_n и FeO_n полиэдров. Аналогичные изменения с увеличением дозы облучения, но без образования отдельных полос, наблюдаются в спектре стекла с эквимольным содержанием железа и алюминия. Увеличение дозы облучения

для высокожелезистых стёкол привело к незначительным изменениям их спектров.

Спектры всех стёкол имеют перекрывающееся плечо в диапазоне от 700 до 600 см^{-1} и имеющие максимум при 650–620 см^{-1} . Перекрывание обусловлено деформационными колебаниями P-O-Al(Fe) фрагментов структурной сетки и может быть отнесена к валентным колебаниям в группах AlO_6 (AlO_4). Интенсивность этой полосы выше в образцах I-1з и I-2з, чем в образцах I-4з и I-5з. Это обусловлено тем, что железо в стеклах имеет октаэдрическую координацию и валентные колебания $\text{Fe}^{3+/2+}\text{O}_6$ распложены в более низком диапазоне волновых чисел (500–300) (табл. 3.3).

В диапазоне 800–700 см^{-1} присутствуют две перекрывающиеся полосы с максимумами при 740–715 см^{-1} и 765–750 см^{-1} , связанные с симметричными валентными колебаниями мостиковых P-O-P связей и ассиметричных валентных колебаниях в тетраэдрах AlO_4 . Электронное облучение до дозы 1,0 МГр практически не влияет на спектры в пределах 1400–800 см^{-1} исследуемых стекол и указывает на высокую устойчивости анионного мотива структуры стекла по крайней мере до исследуемых доз.

Показано, что электронное облучение стекол до дозы поглощения 1,0 МГр приводило лишь к незначительным изменениям в спектрах, главным образом в диапазоне ниже 700 см^{-1} и 4000-3600 см^{-1} . Этот факт также подтверждается почти теми же позициями и интенсивностями максимумов полос в спектрах. Тем не менее, несколько очевидных изменений в диапазоне низких волновых чисел (<700 см^{-1}), где присутствуют полосы валентных колебаний в присутствующих октаэдрических группах FeO_6 и AlO_6 , показывают, что радиационные эффекты оказывают влияние на связь алюминий-кислород и, возможно, железо-кислород в анионном мотиве стекла, хотя и в незначительной степени.

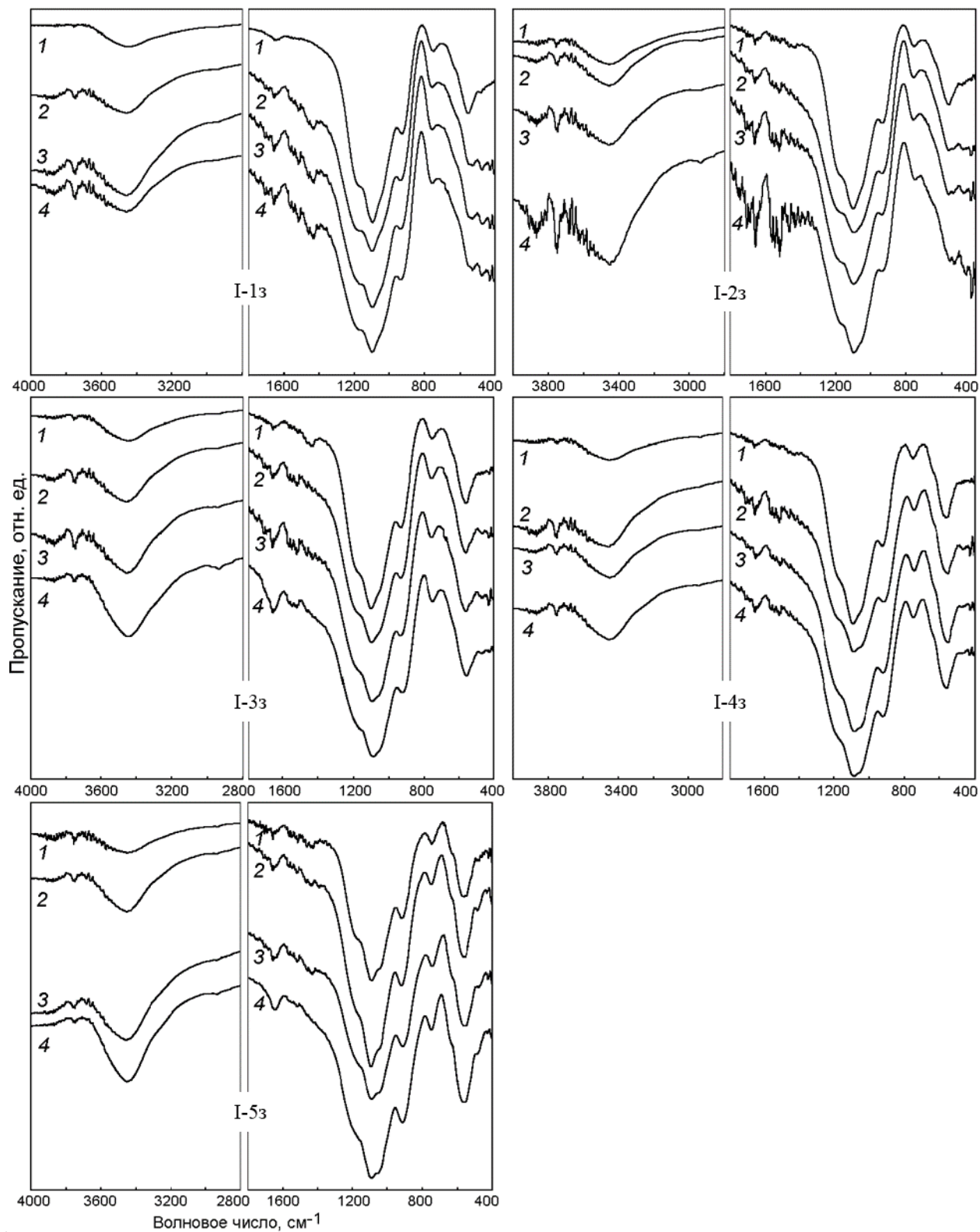


Рисунок 3.5 ИК спектры закаленных образцов стекол серии I (13 - 53) до (спектр 1) и после облучения ускоренными электронами с энергией 8 МэВ до доз 0,1, 0,5 и 1,0 МГр (спектры 2-4, соответственно)

Таблица 3.3 Положение максимумов полос поглощения в ИК спектрах закалённых образцов стёкол серии I (I3-53) в зависимости от облучения

Состав	I-13				I-23				I-33				I-43				I-53				Отнесение
	0	0,1	0,5	1	0	0,1	0,5	1	0	0,1	0,5	1	0	0,1	0,5	1	0	0,1	0,5	1	
<700см ⁻¹	483	423 468	483	425 470	484	424 467	418	480	482	445	442	426 480	490	472	459	437 470	477	466	500	511	δ_s P-O-P, ν_s FeO ₄ , ν_s AlO ₆
	516 540 569 596	511 551 599	518 549	508 548 592	516 553 573 590	521 550 563	549	553	516 559 596	563	504 554	560 597	529 545 560 584	533 581	546 560 592	564 596	530 560 588	560	517 540 561 588	537 582	δ_{as} PO ₄ , ν_{as} AlO ₆ ν_{as} P-O-Fe
	627		619		628	610	654	615 640	633	642	605	635	635	638	638	641	631	639	638	640	ν_s AlO ₄
	700-800 см ⁻¹	727	718	718	731	725	721	737	729	715	734	736	739	739	740	742	744	738	740	748	739
	755	761	761	763	754	757	762	758	750	756	749	759	749	750	756	756	753			756	ν_{as} AlO ₄
900-1400 см ⁻¹	893	877	875	879	881	865	867	866	874	864	862	872	869	850	860	828	872	875	840		ν_s P-O-Al
	930	922	919	921	923	910	911	909	918	911	905	915	916	906	904	913	917	920	907	901	ν_{as} P-O-P
	985	1010	1007		998	993		991	992	995	983	990	990	1001	973	960 984	983	1007	981	993	ν_s PO ₃ , ν_{as} P-O-Al
				1021					1028					1021		1026			1029		
	1040	1043	1045		1041	1051	1057	1058	1053	1046	1043	1039	1039	1045	1038		1031	1045		1034	
	1080	1089	1090	1096	1072	1097	1101	1101	1101	1092	1095	1087	1087	1089	1095	1079	1084	1089	1073	1081	ν_s PO ₄
	1109				1095								1123			1114	1121		1091	1122	ν_{as} PO ₃
	1175	1167	1164	1180	1173	1150	1163	1151	1161	1162	1158	1162	1166	1131	1151	1164	1171	1164	1161	1158	
	1311	1267	1264		1323													1264			ν P=O

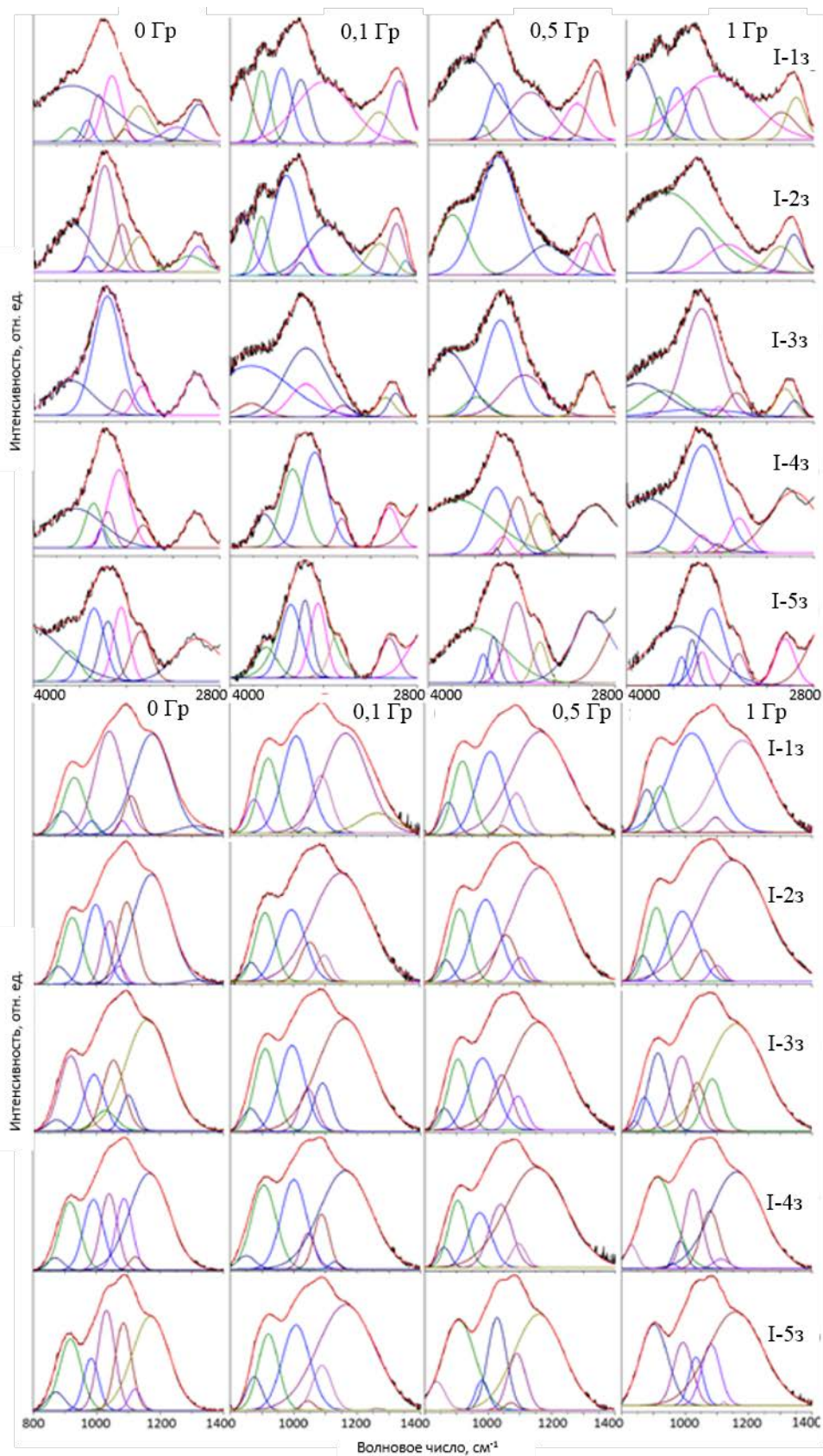


Рисунок 3.6 Компьютерное разложение ИК спектров закаленных образцов стекол серии I (13 - 53) до и после облучения ускоренными электронами с энергией 8 МэВ до доз 0,1, 0,5 и 1,0 МГр

3.4 Гидролитическая устойчивость образцов стекла

Особое внимание было уделено изучению гидролитической устойчивости стекол, так как именно этот параметр является ключевым при иммобилизации ВАО. Скорость выщелачивания компонентов определяли в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [42].

Данные по скоростям выщелачивания натрия, алюминия, железа и фосфора из образцов закаленного стекла серии I при $23\pm 2^\circ\text{C}$ приведены на рисунках 3.7 и 3.8. Наименьшие значения скорости выщелачивания натрия на 28-ые сутки показали образцы стекол I-2з и I-3з ($2,8\cdot 10^{-6}$ и $3,5\cdot 10^{-6}$ г/см²·сут, соответственно)

Таким образом, замена до половины всего Al_2O_3 на Fe_2O_3 повышает гидролитическую устойчивость закалённых стекол, причем в первые 7 суток контакта с водой скорость выщелачивания Na минимальна из образца I-3з, а, затем, она становится ниже из образца I-2з. При дальнейшем введении Fe_2O_3 вместо Al_2O_3 она вновь возрастает. Примерно такая же картина наблюдается и для остальных элементов (рис. 3.7). Минимальная скорость выщелачивания из закалённых стекол I-2з и I-3з, объясняется формированием высокополимеризованной сетки из тетраэдров PO_4 , AlO_4 и октаэдров FeO_6 , являющихся структурообразующими узлами, вблизи которых локализованы ионы Na^+ и $\text{Fe}^{2+/3+}$, играющие роль модификаторов сетки.

Как видно из данных рис. 3.7 и 3.8, близкие значения скоростей выщелачивания всех ионов из исследуемых образцов быстро снижается и по окончании теста достигает величин 10^{-6} - 10^{-5} г/(см²·сут). Это обусловлено обеднением поверхностного слоя образцов и может свидетельствовать о постепенном образовании на поверхности малорастворимого диффузионного слоя, препятствующего дальнейшему выщелачиванию элементов.

Полученные данные (рис. 3.8) о скорости выщелачивания близки к полученными ранее в работе [126], в которой значение скорости выщелачивания натрия из алюмофосфатных стёкол при температуре 20 - 25°C оценили в 10^{-6}

г/(см²·сут), также скорость выщелачивания натрия сопоставима с предельно допустимой скоростью выщелачивания по нормативным требованиям [127], принятым 10^{-6} – 10^{-5} г/см²·сут для цезия.

На рисунке 3.9 приведены полученные данные о выщелачивании натрия, алюминия, железа, и фосфора из отожженных образцов. Установлено, что дифференциальные скорости выщелачивания элементов из отожженных образцов в сравнении с закаленными – увеличиваются, за исключением образца I-3о. Для отожженных образцов I-1о и I-2о скорости выщелачивания элементов на 28 сутки значительно увеличиваются (например, для фосфора до 20 раз). Частичная кристаллизация оказывает негативное влияние на гидролитическую устойчивость отожжённых стёкол, как это видно из сравнения скорости выщелачивания элементов из закаленных материалов, не содержащих следы кристаллических фаз, и медленно охлажденных материалов, в которых присутствуют кристаллические фазы фосфотридимита и фосфокварца. Кристаллизация удаляет некоторое количество Al₂O₃ и P₂O₅ из остаточного стекла и в результате гидролитическая устойчивость отожжённых стёкол снижается.

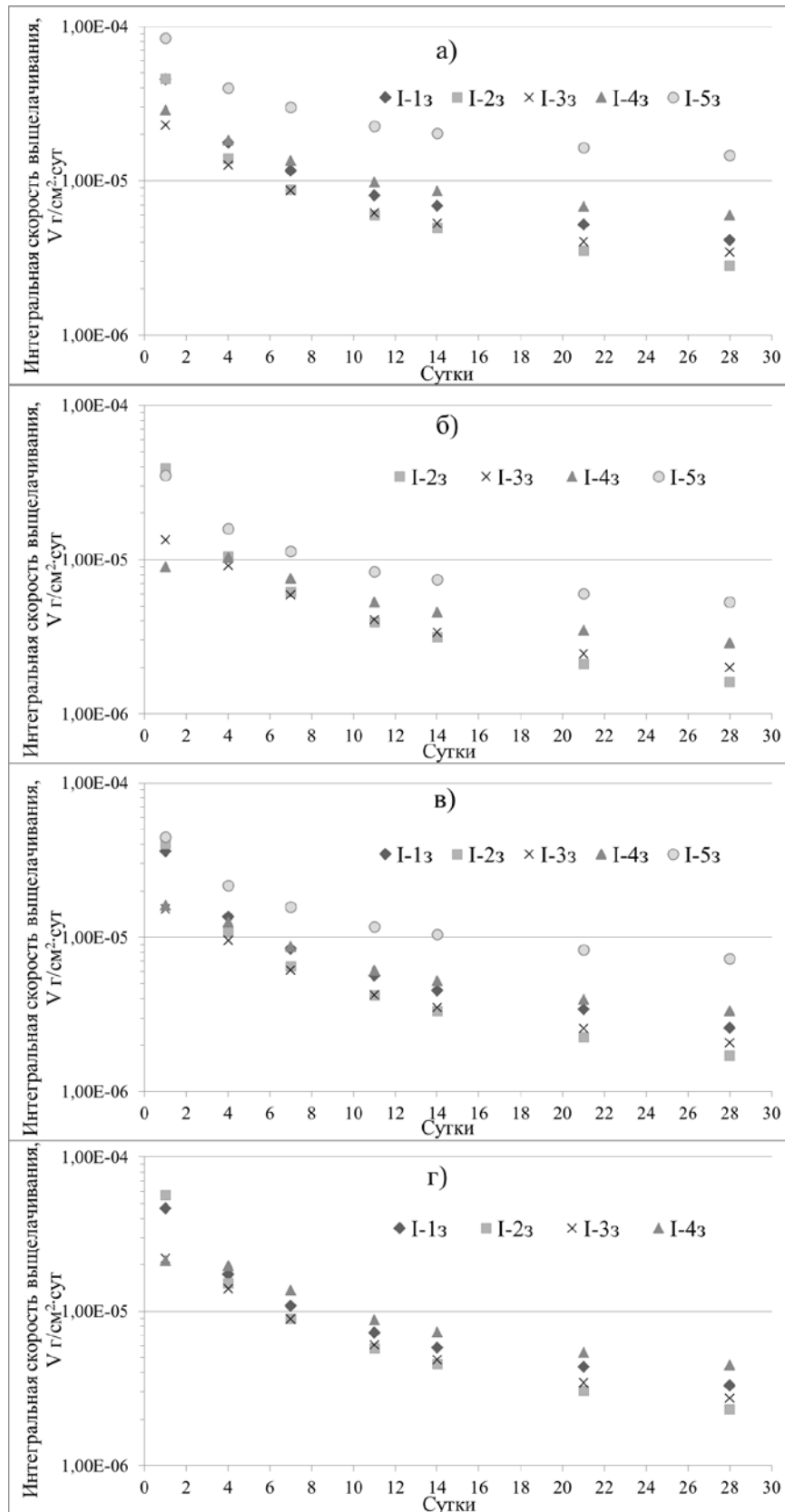


Рисунок 3.7 Интегральная скорость выщелачивания натрия (а), железа (б), фосфора (в) и алюминия (г) из закалённых стёкол серии I (13 - 53)

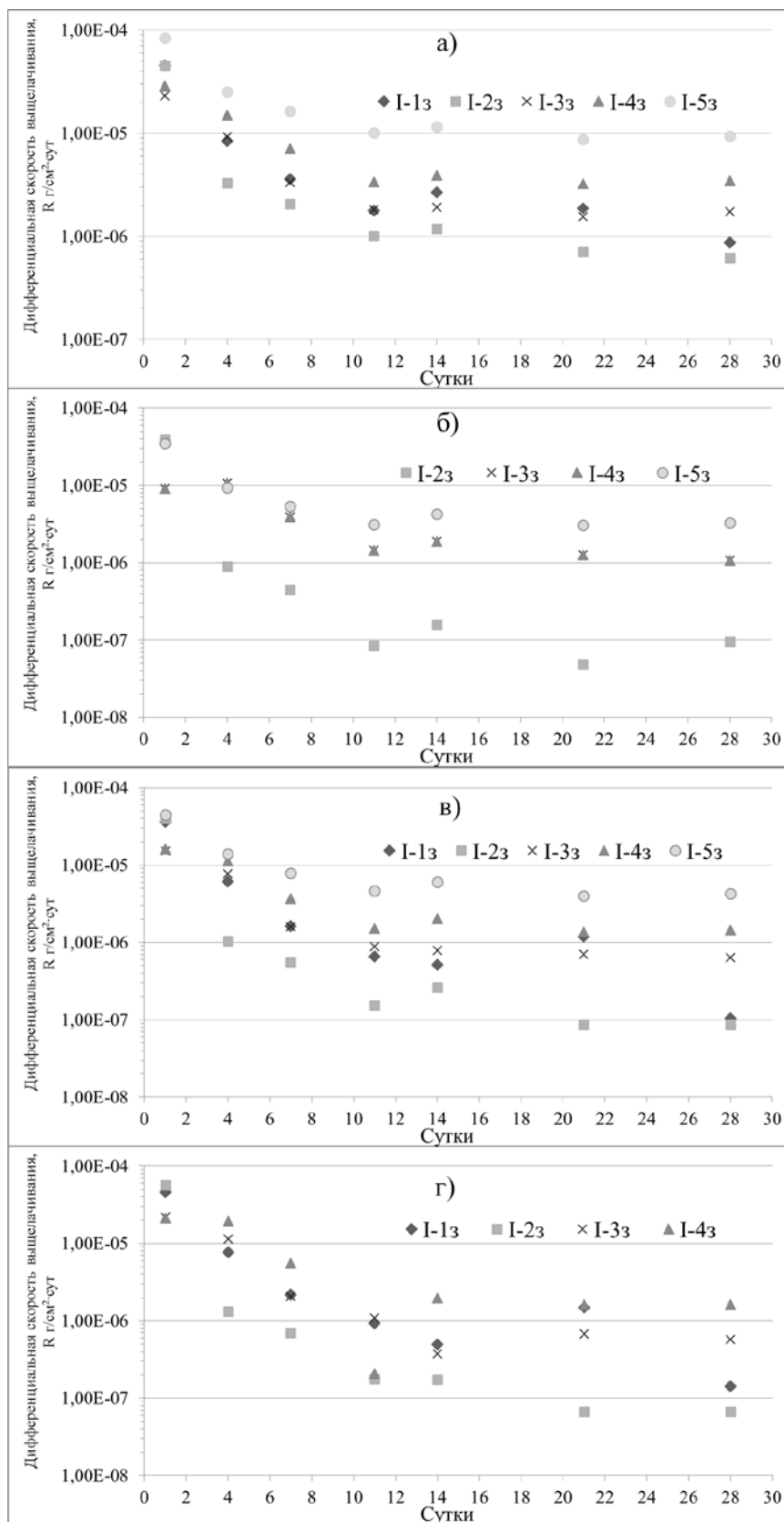


Рисунок 3.8 Дифференциальная скорость выщелачивания натрия (а), железа (б), фосфора (в) и алюминия (г) из закалённых стёкол серии I (13 - 53)

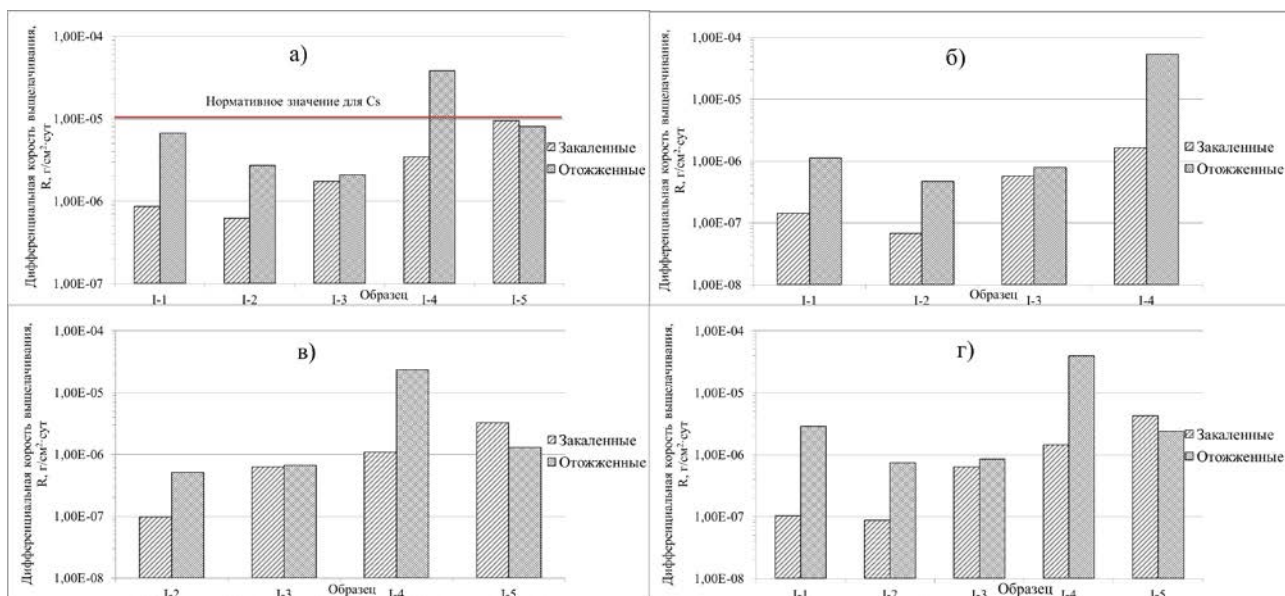


Рисунок 3.9 Сравнение скоростей выщелачивания Na(а), Al (б), Fe (в), Р (г) из закалённых и отожжённых образцов серии I (1з - 5з и 1о - 5о, соответственно) на 28-е сутки

3.5 Заключение к Главе 3

При исследовании синтезированных образцов НАЖФ стекла в системе, мол. %: 40 Na₂O, (20-х) Al₂O₃, х Fe₂O₃, 40 P₂O₅, установлено следующее:

- Введение железа в состав НАЖФ стекла влияет на его фазовый состав. Так, закаленные стёкла являются аморфными, но при отжиге может происходить их кристаллизация, кроме образцов с эквимольным содержанием оксидов железа и алюминия. В частично закристаллизованных образцах образуются фазы ортофосфатов алюминия и смешанных орто-, и пирофосфатов натрия-алюминия, натрия-железа и натрия алюминия-железа. В то же время установлено, что устойчивость стекломатериалов к кристаллизации повышается при замене Al₂O₃ на Fe₂O₃ до эквимольного соотношения (1:1) и снижается при дальнейшем введении Fe₂O₃.
- При этом показано, что эквимольная замена Al₂O₃ на Fe₂O₃ не приводила к значительным изменениям структуры анионного мотива фосфатных

стекол. Структура анионного мотива закаленных образцов стекол образована пиро- и ортофосфатными группами, связанными с тетраэдрами AlO_4 и октаэдрами FeO_6 . Введение железа приводит к частичной замене алюмоокислородной составляющей анионного мотива на железокислородную и, соответственно, формированию вместо тетраэдрических и октаэдрических единиц AlO_4 и AlO_6 октаэдрических единиц $\text{Fe}^{2+/3+}\text{O}_6$ и снижению степени полимеризации структурной сетки.

- Облучение ускоренными электронами до дозы 1 МГр не приводит к заметным изменениям в структуре НАЖФ стекол, за исключением небольшого увеличения доли октаэдров AlO_6 .
- Показано, что все изученные закалённые образцы обладают высокой гидролитической устойчивостью. Так, скорость выщелачивания Na, как имитатора поведения ^{137}Cs , составляет не более 10^{-5} г/см²·сут, что соответствует нормативным требованиям. Особо отмечено, что отжиг образцов приводит к ухудшению гидролитической устойчивости (скорость выщелачивания увеличивается до 20 раз), за исключением образца с эквимолярным содержанием Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Таким образом, в результате выполненных исследований выбран оптимальный состав стекла, мол.% (в скобках – масс.%): 40 (23) Na_2O , 10 (9,5) Al_2O_3 , 10 (14,8) Fe_2O_3 , 40 (52,7) P_2O_5 , обладающий наибольшей кристаллизационной и гидролитической устойчивостью.

Результаты изучения влияния РЗЭ (как аналогов химического поведения актинидов), а также урана и ТУЭ на структуру и свойства стёкол выбранного оптимального состава, приведены в последующих главах 4 и 5

Глава 4. Влияние редкоземельных элементов на фазовый состав, анионный мотив, структуру и гидролитическую устойчивость стекла

4.1. Фазовый состав стёкол, содержащих редкоземельные элементы

Были синтезированы закаленные и отожженные стёкла в системе, мол. %: $40 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20\text{-}x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 40 \text{ P}_2\text{O}_5$, где $x=0$ (образцы серии II) и $x=10$ (образцы серии III), допированные оксидами РЗЭ, которые вводили в виде оксидов элементов в состояниях окисления (II, III, IV), что охватывало спектр возможных степеней окисления лантанидов и ТУЭ в составе ВАО. Составы образцов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Составы образцов НАЖФ стекол, содержащих 4,8 или 9,1 масс.% оксидов РЗЭ (серия II и III, соответственно)

Система	№ образца	Оксид РЗЭ	№ образца	Оксид РЗЭ	№ образца	Оксид РЗЭ
<i>Образцы стекол, Серия II, масс. %</i>						
23,2 Na ₂ O, 19,0 Al ₂ O ₃ , 53,0 P ₂ O ₅ , 4,8 РЗЭO _x ,	II-13;0	0,2Ce ₂ O ₃	-	-	-	-
	II-23;0	0,2La ₂ O ₃ +0,8Ce ₂ O ₃	-	-	-	-
	II-33;0	CeO ₂	-	-	-	-
	II-43;0	Eu ₂ O ₃	-	-	-	-
	II-53;0	EuO	-	-	-	-
	II-63;0	Gd ₂ O ₃	-	-	-	-
22,1 Na ₂ O, 18,2 Al ₂ O ₃ , 50,6 P ₂ O ₅ , 9,1 РЗЭO _x	II-73;0	La ₂ O ₃	II-123;0	Sm ₂ O ₃	II-173;0	Dy ₂ O ₃
	II-83;0	Ce ₂ O ₃	II-133;0	Eu ₂ O ₃	II-183;0	Ho ₂ O ₃
	II-93;0	CeO ₂	II-143;0	EuO	II-193;0	Er ₂ O ₃
	II-103;0	Pr ₂ O ₃	II-153;0	Gd ₂ O ₃	II-203;0	Yb ₂ O ₃
	II-113;0	Nd ₂ O ₃	II-163;0	TbO ₂	II-213;0	Y ₂ O ₃
<i>Образцы стекол, Серия III, масс. %</i>						
21,9 Na ₂ O, 9,0 Al ₂ O ₃ , 14,1 Fe ₂ O ₃ , 50,2 P ₂ O ₅ , 4,8 РЗЭO _x	III-13;0	0,2Ce ₂ O ₃	-	-	-	-
	III-23;0	0,2La ₂ O ₃ +0,8Ce ₂ O ₃	-	-	-	-
	III-33;0	CeO ₂	-	-	-	-
	III-43;0	Eu ₂ O ₃	-	-	-	-
	III-53;0	EuO	-	-	-	-
	III-63;0	Gd ₂ O ₃	-	-	-	-
20,9 Na ₂ O, 8,6 Al ₂ O ₃ , 13,5 Fe ₂ O ₃ , 47,9 P ₂ O ₅ , 9,1 РЗЭO _x	III-73;0	La ₂ O ₃	III-123;0	Sm ₂ O ₃	III-173;0	Dy ₂ O ₃
	III-83;0	Ce ₂ O ₃	III-133;0	Eu ₂ O ₃	III-183;0	Ho ₂ O ₃
	III-93;0	CeO ₂	III-143;0	EuO	III-193;0	Er ₂ O ₃
	III-103;0	Pr ₂ O ₃	III-153;0	Gd ₂ O ₃	III-203;0	Yb ₂ O ₃
	III-113;0	Nd ₂ O ₃	III-163;0	TbO ₂	III-213;0	Y ₂ O ₃

При изучении фазового состава методом РД было установлено, что все образцы стёкол серии II и III, полученные закалкой расплавов, оказались рентгеноаморфными.

В то же время для отожжённых образцов стёкол серии II установлено, что их фазовый состав зависит от вводимых РЗЭ (рис. 4.1 и 4.2). Фазы, выделяющиеся при отжиге РЗЭ-содержащих стёкол серии II, представлены в табл. 4.2 и 4.3.

Показано, что после отжига образцы стёкол серии II частично закристаллизовались с выделением основной фазы фосфотридимита. В образцах с легкими РЗЭ (II-2о, II-3о, II-4о и II-7о, II-9о – II-15о) – примесь фазы ортофосфата РЗЭ со структурой монацита, тяжёлыми РЗЭ (II-16о – II-21о) и иттрием– ксенотима (табл. 4.2 и 4.3).

Установлено, что оксид Ce_2O_3 достаточно хорошо растворяется в стекле (образец II-8о), поэтому кристаллические фазы, за исключением фосфотридимита ($\gamma\text{-AlPO}_4$), не выделяются. При этом введение CeO_2 (образец II-9о) приводит к выделению при отжиге не только CeO_2 флюоритовой структуры, но и монацита (CePO_4), а также в меньших количествах $\beta\text{-Na}_6\text{Al}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (NAP). В образцах II-10о – II-15о, содержащих оксиды от празеодима до гадолиния, основная фаза - фосфотридимит. В образцах II-10о и II-11о также присутствует фаза монацита и примесь $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. В образцах II-12о и II-13о дополнительной фазой является смешанный ортофосфат натрия и РЗЭ. Фазовый состав отожженных образцов, в состав которых вводили европий в состоянии окисления Eu(III) и Eu(II) (образцы II-13о и II-14о), почти одинаков за исключением присутствия в первом из них следов NAP фазы: в обоих имеется небольшое количество $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$, что демонстрирует преобладание Eu(III) . В образцах с тяжёлыми РЗЭ (образцы II-16о – II-21о) доминирует фаза $(\text{РЗЭ})\text{PO}_4$ со структурой ксенотима тетрагональной симметрии, дополнительной является фосфотридимит, а также в Tb-содержащем образце II-16о в незначительном количестве присутствует фаза TbAlO_3 перовскитового типа.

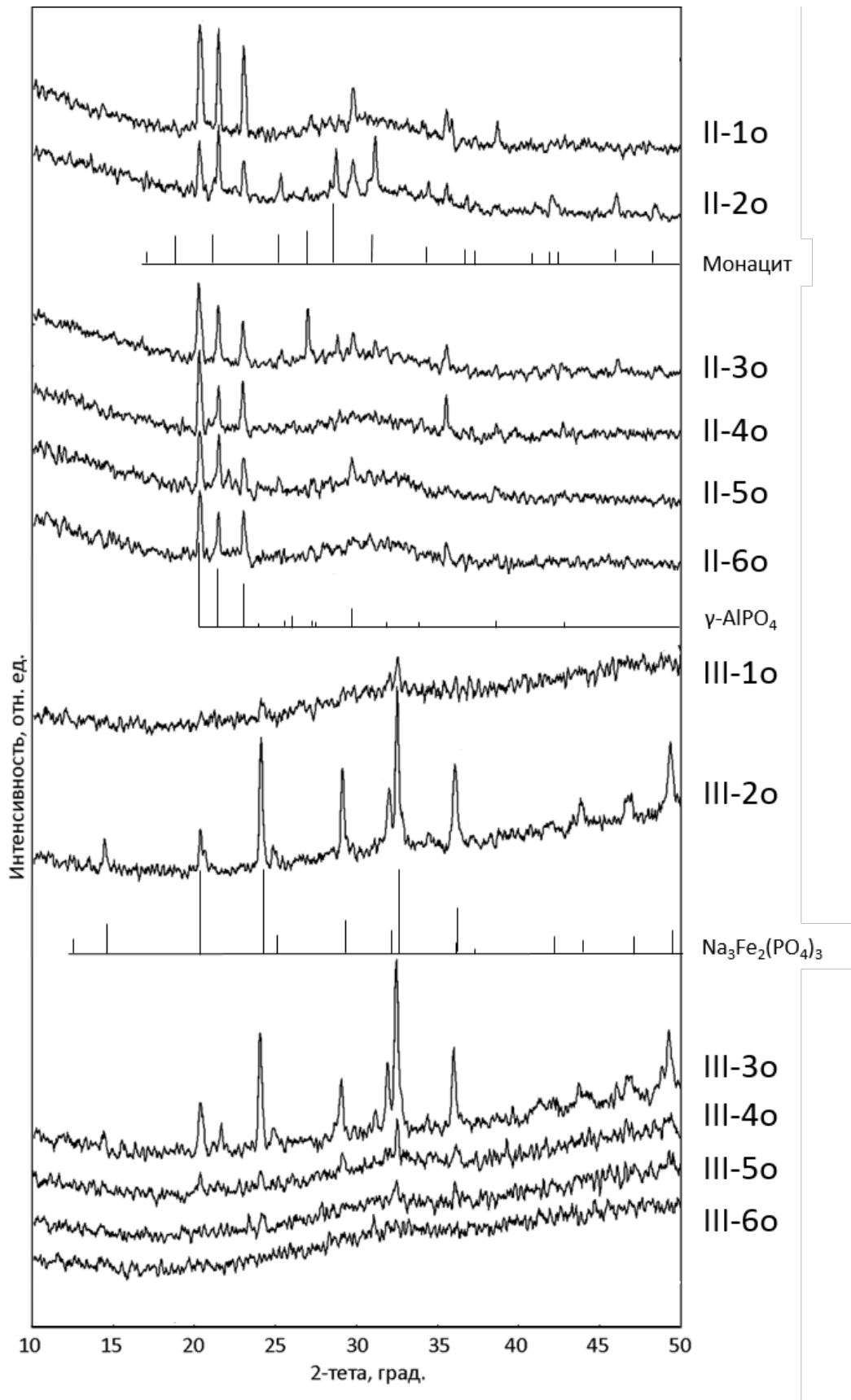


Рисунок 4.1 Рентген-дифрактограммы отожжённых стекол серий II (10 - 60) и III (10 - 50), содержащих 4,8 масс. % РЗЭ

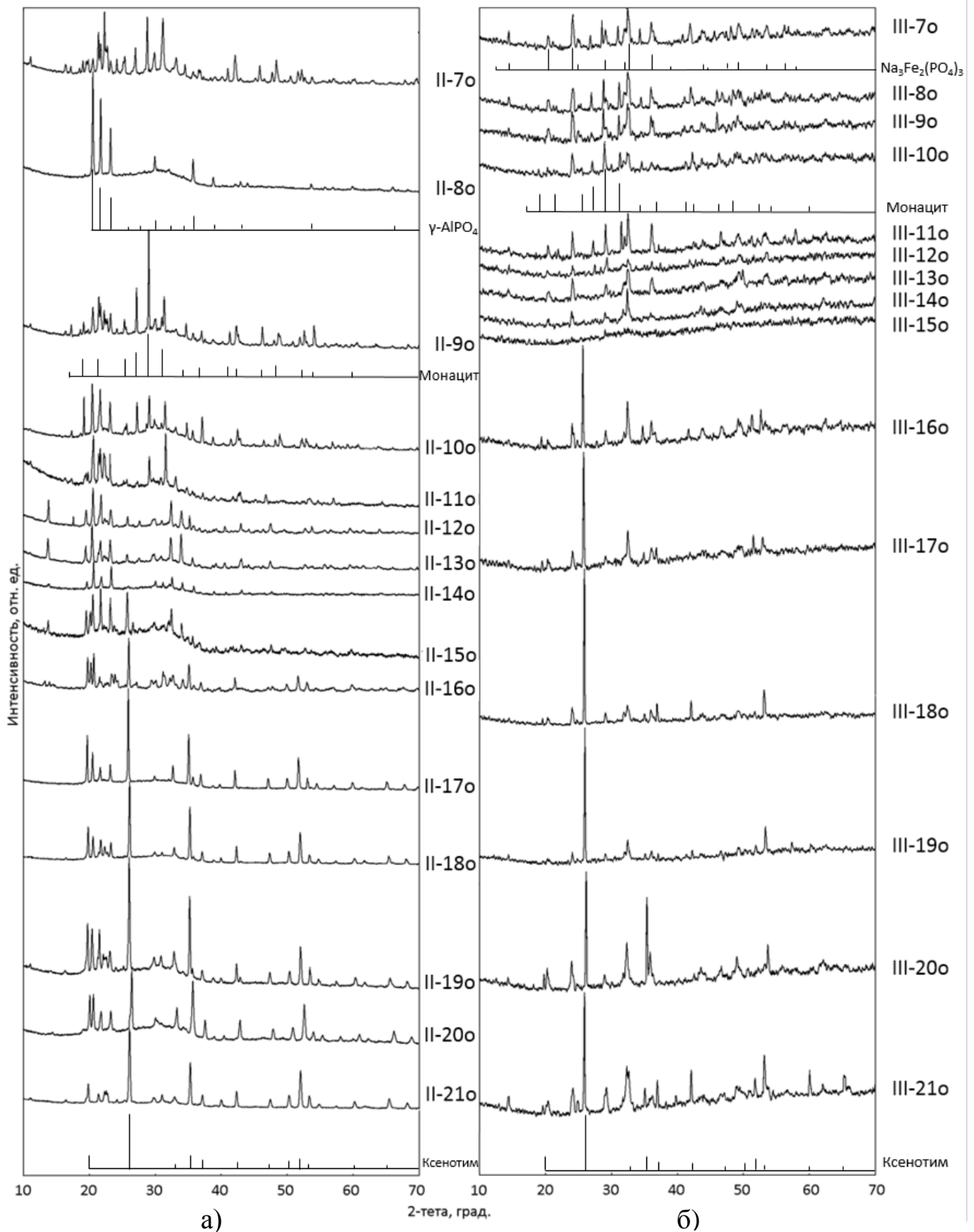


Рисунок 4.2 Рентген-диффрактограммы отожжённых стекол серии II (70o - 210o) (а) и серии III (70o - 210o) (б), содержащих 9,1 масс. % РЗЭ

Таблица 4.2 Фазы, выделяющиеся при отжиге стекол серии II и III, содержащих 4,8 масс. % PЗЭ (рис. 4.1)

Образец	Фазы и их отношение
II-1o	AlPO_4 (PT) > стекло (G)
II-2o	AlPO_4 (PT) > $(\text{La,Ce})\text{PO}_4 \approx$ стекло (G)
II-3o	AlPO_4 (PT) > $\text{CePO}_4 \approx$ стекло (G)
II-4o	AlPO_4 (PT) > $\text{EuPO}_4 \approx$ стекло (G)
II-5o	AlPO_4 (PT) \approx стекло (G)
II-6o	AlPO_4 (PT) \approx стекло (G)
III-1o	Стекло $\gg \text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3$
III-2o	$\text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3 \geq$ стекло
III-3o	$\text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3 \geq$ стекло
III-4o	Стекло $\gg \text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3$ (следы)
III-5o	Аморфная (стекло)
III-6o	Аморфная (стекло)

Таблица 4.3 Фазы, выделяющиеся при отжиге стекол серий II и III, содержащих 9,1 масс. % PЗЭ (рис. 4.2)

Образец	Фазы и их отношение
II-7o	$\beta\text{-Na}_6\text{Al}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \approx \text{LaPO}_4 > \text{AlPO}_4 \approx$ стекло
II-8o	$\text{AlPO}_4 >$ стекло
II-9o	$\text{CePO}_4 \approx \text{CeO}_2 > \beta\text{-Na}_6\text{Al}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \approx$ стекло
II-10o	$\text{AlPO}_4 \approx \text{PrPO}_4 > \text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3 \approx$ стекло
II-11o	$\text{AlPO}_4 \approx \text{NdPO}_4 > \text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3 \approx$ стекло
II-12o	$\text{AlPO}_4 > \text{Na}_3\text{Sm}(\text{PO}_4)_2 \approx$ стекло
II-13o	$\text{AlPO}_4 > \text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2 \approx$ стекло $> \beta\text{-Na}_6\text{Al}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3$
II-14o	$\text{AlPO}_4 \gg \text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2 \approx$ стекло
II-15o	$\text{AlPO}_4 \approx \text{Na}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2 \approx$ стекло
II-16o	$\text{TbPO}_4 > \text{AlPO}_4 \approx > \text{TbAlO}_3 >$ стекло
II-17o	$\text{DyPO}_4 \geq \text{AlPO}_4 >$ стекло
II-18o	$\text{HoPO}_4 > \text{AlPO}_4 >$ стекло $\gg \beta\text{-Na}_6\text{Al}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3$
II-19o	$\text{ErPO}_4 > \text{AlPO}_4 \gg \beta\text{-Na}_6\text{Al}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, стекло
II-20o	$\text{YbPO}_4 > \text{AlPO}_4 \gg \beta\text{-Na}_6\text{Al}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, стекло
II-21o	$\text{YPO}_4 \gg \beta\text{-Na}_6\text{Al}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, стекло
III-7o	$\text{LaPO}_4 \approx \text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3$, стекло
III-8o	$\text{CePO}_4 \approx \text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3$, стекло

Образец	Фазы и их отношение
III-9o	$\text{CePO}_4 \approx \text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3$, стекло
III-10o	$\text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3 > \text{PrPO}_4$, стекло
III-11o	$\text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3 > \text{NdPO}_4$, стекло
III-12o	$\text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3 > \text{SmPO}_4$, стекло
III-13o	$\text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3 > \text{EuPO}_4$, стекло
III-14o	$\text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3 \gg \text{EuPO}_4$, стекло
III-15o	Аморфная (стекло)
III-16o	$\text{TbPO}_4 > \text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3$, стекло
III-17o	$\text{DyPO}_4 > \text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3$, стекло
III-18o	$\text{HoPO}_4 > \text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3$, стекло
III-19o	$\text{ErPO}_4 \gg \text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3$, стекло
III-20o	$\text{YbPO}_4 \gg \text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3$, стекло
III-21o	$\text{YPO}_4 \gg \text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3$, стекло

В отожженных образцах стёкол серии III процесс кристаллизации происходил иначе (рис. 4.1 и 4.2б), чем в образцах серии II (рис. 4.1 и 4.2а). Кроме стеклофазы присутствуют только две кристаллические фазы – со структурой монацита и ортофосфата натрия-алюминия-железа, $(\text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3)$ (табл. 4.2 и 4.3). В образцах III-1o–III-6o, содержащих 4,8 масс. % РЗЭ, произошло фазовое разделение на частично закристаллизованную стекло- и кристаллическую фазу $(\text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3)$, причем с увеличением атомного номера РЗЭ остаточное содержание данной фазы в закристаллизованном стекле уменьшается, что, возможно, связано с понижением вязкости расплавов и ускорением фазового разделения. В образцах III-7o – III-10o, содержащих 9,8 масс. % лёгких РЗЭ, преобладает фаза монацита, а в III-11o – III-14o – ортофосфат натрия-алюминия-железа. Заметной разницы в фазовом составе между образцами III-13o и III-14o (как и в случае II-13o и II-14o), в которые вводили Eu(III) и Eu(II), не найдено, что, вероятно, объясняется окислением европия при плавлении в атмосфере воздуха. Образец III-15o после отжига остался аморфным. В образцах III-16o – III-21o, содержащих 9,8 масс. % тяжёлых РЗЭ, фаза ксенотима преобладает над $\text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3$.

Следует отметить, что кристаллические фазы монацит и ксенотим, образованные в НАЖФ матрице, рассматриваются в литературе (например в работе [128]) как возможные вмещающие фазы для актинидов (Np, Pu, Am, Cm) и лантанидов ВАО. Из-за высокого содержания U и Th многие природные монациты в течение геологического времени подвергались значительному облучению в результате альфа-распада (некоторые найденные образцы старше двух миллиардов лет). Несмотря на большие дозы облучения естественный монацит обычно находится в кристаллическом состоянии. Устойчивость монацита к аморфизации под действием излучения является важным фактором при выборе матрицы для иммобилизации ВАО [129]. Таким образом можно утверждать, что даже в случае кристаллизации разрабатываемых нами НАЖФ стекол радионуклиды ВАО будут находиться в форме устойчивых фаз, что обеспечит невозможность их выхода в окружающую среду.

Отожженные НАЖФ стекла серии III, содержащие 4,8 масс. % РЗЭ, были более детально изучены методом СЭМ-ЭДС. Полученные данные приведены на рисунке 4.3, а также в таблицах 4.4 и 4.5. Обнаружено, что образцы не вполне однородны по объему, а в тех из них, где имеет место частичная кристаллизация, она носит в значительной мере приповерхностный характер (рис. 4.3а), в то время как основной объем образован ликвидировавшим по бинодальному механизму стеклом с каплевидной второй аморфной фазой нанометровых размеров преимущественно кремнеземного состава с примесью фосфора и алюминия (рис. 4.3б). На аморфный характер данной фазы указывает отсутствие ее отражений на дифрактограммах всех изученных образцов (рис. 4.1). Закристаллизованная часть образована агломератами дендритных кристаллов фазы ортофосфата натрия-алюминия железа с обобщенной формулой $Na_3(Al,Fe)_2(PO_4)_3$ в остаточной стеклофазе (соответственно, светло- и темно-серые на СЭМ изображениях образца III-1о – рис. 4.3в). При СЭМ исследовании в образце III-2о, содержащем оксиды La и Ce, была найдена и фаза монацита, которая отсутствует на дифрактограмме из-за низкого содержания в образце.

Монацит образует индивидуальные удлиненные (преимущественно в краевых частях) или агрегированные (в объеме) кристаллы (на СЭМ изображениях - белого цвета) (рис. 4.3 *г,д,е*).

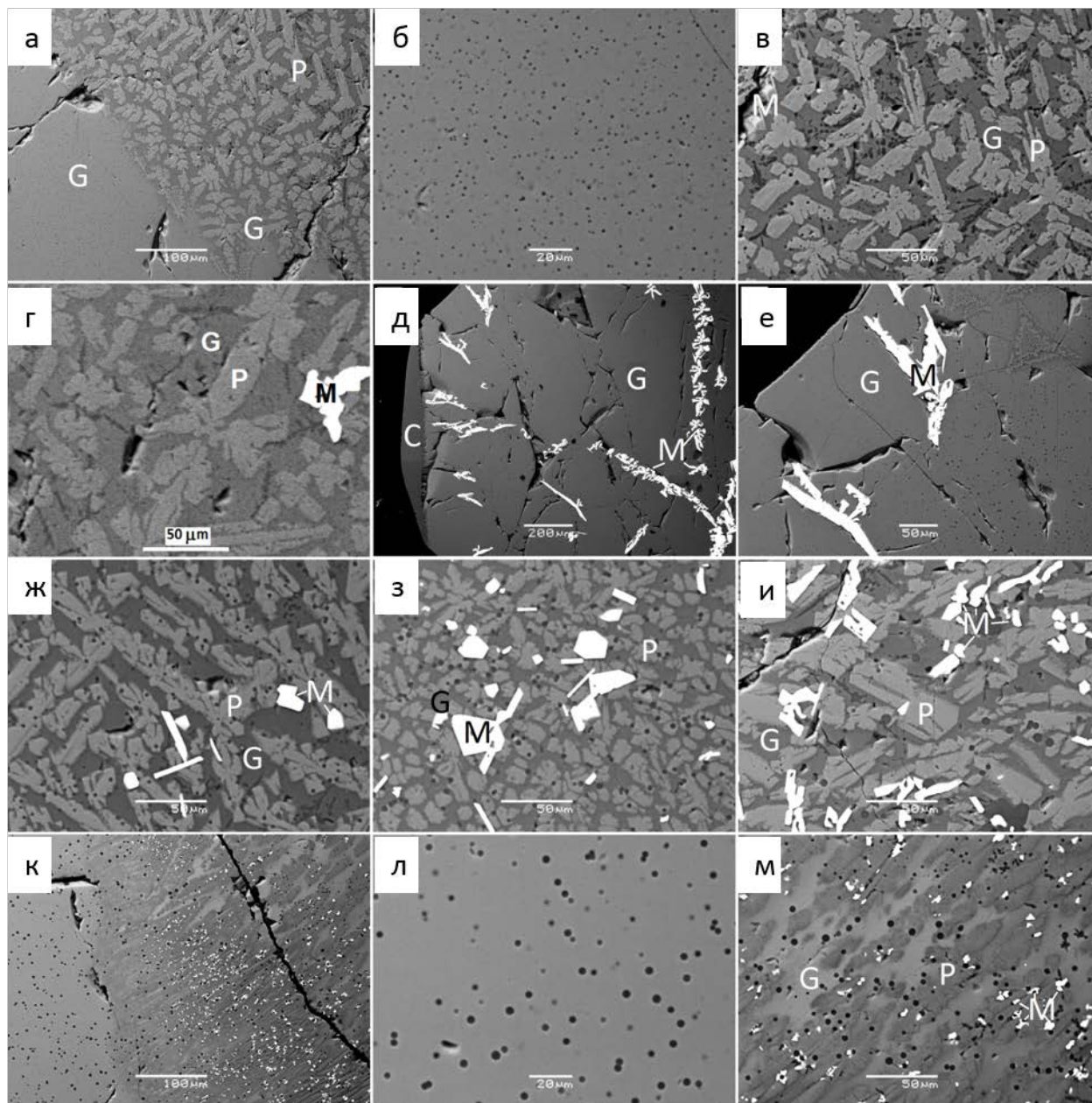


Рисунок 4.3. СЭМ изображения образцов III-1о(*а-в*), III-2о(*г-е*), III-3о(*ж-и*) и III-4о(*к-м*), полученных медленным охлаждением (отжигом) расплавов. С- Al_2O_3 , G-стекло, М- монацит ($LnPO_4$), P- $Na_3(Al,Fe)_2(PO_4)_3$.

Аналогичная картина наблюдается и в образце III-3о. Верхняя часть образца хорошо закристаллизована и образована дендритными кристаллами

ортофосфата натрия-железа-алюминия в матрице НАЖФ стекла, отличающимися по составу и цвету (рис. 4.3ж). В небольших количествах присутствует монацит. При этом в нижней части образца содержание монацита возрастает, а размер кристаллов сложного ортофосфата увеличивается (рис. 4.3з).

В образце III-4о переходная зона от приповерхностной к объемной имеет наиболее сложную текстуру (рис. 4.3к). Основной объем образца образован ликвирующим стеклом, а приповерхностная зона состоит из кристаллов ортофосфатной фазы, распределенных в остаточной стеклофазе (соответственно, темно- и светло-серой окраски на СЭМ изображениях на рис. 4.3л). Присутствуют также белые вкрапления монацита.

По причине малых размеров состав ликвационных капель удалось определить только в образце III-3о и он является высококремнеземным (табл. 4.5.). Состав остальных фаз определяется вполне надежно (табл. 4.4). В образце III-1о составы матричных стекол в приповерхностной зоне (кромка) и в объеме образца примерно одинаковы, а состав ортофосфатной фазы достаточно хорошо выдержан по объему и обогащен железом и несколько обеднен остальными макрокомпонентами относительно стеклофазы. В образце III-2о с La и Ce имеет место неравномерное распределение РЗЭ по высоте образца: в нижних слоях содержание La_2O_3 почти в 3 раза (0,34 и 0,12, соответственно, табл. 4.3), а Ce_2O_3 – более, чем в 2 раза ниже (0,76 и 0,33, соответственно), чем в верхних слоях, очевидно, за счет выделения фазы монацита. В образцах III-3о и III-4о наблюдается та же картина: в образце III-4о содержание Eu_2O_3 в закристаллизованной приповерхностной части почти в 2 раза ниже (7,16 и 4,38, соответственно), чем в переходной зоне и в объеме. При этом известно, что растворимость Eu_2O_3 в стекле значительно превышает растворимость Ce_2O_3 (в 10-15 раз) [16]. Все вводимые РЗЭ концентрируются в монаците и практически не входят в Na-Al-Fe ортофосфат (табл. 4.5). Медленно охлажденные образцы III-5о и III-6о остались аморфными.

Таблица 4.4 Содержание оксидов (масс. %) в матричной стеклофазе частично закристаллизованных отожжённых образцов НАЖФ стекла серии III (1о-4о)

Оксиды	III-1о		III-2о		III-3о		III-4о		
	Объем	Кромка	Верхнее	Нижнее	Верхнее	Нижнее	Корка	Кромка	Ядро
Na ₂ O	21,76	22,06	24,45	22,17	27,36	25,83	23,33	21,14	21,32
Al ₂ O ₃	9,12	9,15	8,96	9,28	10	8,64	8,94	8,81	8,73
SiO ₂	1,81	1,61	1,83	1,54	1,32	1,32	1,67	1,2	1,62
P ₂ O ₅	52,41	52,25	56,04	51,94	57,16	57,08	52,72	50,51	50,48
Fe ₂ O ₃	13,94	13,93	7,62	14,62	3,55	6,68	6,18	13,8	13,47
La ₂ O ₃	–	–	0,34	0,12	–	–	–	–	–
Ce ₂ O ₃	0,96	1,00	0,76	0,33	0,61	0,45	–	–	–
Eu ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	7,16	4,54	4,38
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Таблица 4.5 Содержание оксидов (масс.%) в кристаллической фазе частично закристаллизованных отожжённых образцов НАЖФ стекла серии III (1о-4о)

Оксиды	Na-Al-Fe ортофосфат				Моноцит			Капли
	III-1о	III-2о	III-3о	III-4о	III-2о	III-3о	III-4о	III-3о
Na ₂ O	19,80	19,48	20,02	20,40	0,54	0,97	2,30	1,43
Al ₂ O ₃	7,69	7,77	7,46	7,60	–	–	1,51	3,53
SiO ₂	1,90	1,91	2,61	1,57	0,42	0,12		87,48
P ₂ O ₅	48,03	48,42	48,71	48,06	30,52	30,39	34,73	7,22
Fe ₂ O ₃	22,58	22,42	21,20	21,38	0,09	0,56	–	0,35
La ₂ O ₃	–	–	–	–	13,51	–	–	–
Ce ₂ O ₃	–	–	–	–	54,93	67,96	–	–
Eu ₂ O ₃	–	–	–	0,99	–	–	61,46	–
Total	100	100	100	100	100,01	100	100	100,01
Ионы	Атомные единицы							
Na ⁺	2,93	2,88	2,95	2,99	0,03	0,07	0,16	0,03
Al ³⁺	0,68	0,70	0,67	0,68	0,00	0,00	0,06	0,04
Si ⁴⁺	–	–	–	–	0,01	0,01	–	0,87
P ⁵⁺	3,10	3,13	3,16	3,08	1,00	0,97	1,04	0,06
Fe ³⁺	1,29	1,28	1,22	1,23	0,01	0,01	–	–
La ³⁺	–	–	–	0,03	0,18	0,94	–	–
Ce ³⁺	–	–	–	–	0,77	–	–	–
Eu ³⁺	–	–	–	–	–	–	0,74	–
Σкатионов	8,00	8,00	8,00	8,00	2,00	2,00	2,00	1,00
O ²⁻	11,86	11,94	11,93	11,81	3,98	3,89	3,88	1,97

4.2 Структура анионного мотива образцов стёкол, содержащих редкоземельные элементы

Структура анионного мотива сетки стекла была изучена методами ИК спектроскопии. В ИК спектрах в области $4000-1600\text{ см}^{-1}$ (рис. 4.4 и 4.5) видны только полосы колебаний абсорбированной и структурно-связанной воды: валентные при $3200-3600\text{ см}^{-1}$ и деформационные при $1600-1700\text{ см}^{-1}$ [130].

В интервале волновых чисел менее 1600 см^{-1} проявляются полосы колебаний связей в структурной сетке стекла и решетках присутствующих в нем кристаллических фаз. Установлено, что все полученные закалкой образцы стекол визуально однородны и прозрачны в тонком слое. ИК спектры закалённых стёкол серии II и III (рис. 4.4, 4.5 и 4.6) состоят из полос деформационных колебаний в фосфорнокислородных группах ($< 550\text{ см}^{-1}$) и группах AlO_6 и $\text{Fe}^{2+/3+}\text{O}_6$ ($400-700\text{ см}^{-1}$), симметричных ($700-800\text{ см}^{-1}$) и антисимметричных ($850-950\text{ см}^{-1}$) колебаний мостиков P-O-P, соединяющих тетраэдры PO_4 в пиро-группы ($\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Q}^1$), колебаний связей O-P-O в тетраэдрах PO_4 (Q^0) ($950-1000\text{ см}^{-1}$) и симметричных (Q^1) ($970-1050\text{ см}^{-1}$) и антисимметричных (Q^1) ($1100-1250\text{ см}^{-1}$) колебаний групп PO_3 в фрагментах P_2O_7 .

Введение оксидов РЗЭ до 9,1 масс. % в образцы стекол не приводит к существенным изменениям в ИК спектрах (рис. 4.6), за исключением La-содержащего образца II-7з, в спектре которого наблюдается расщепление линий, обусловленное снятием вырождения с валентных и деформационных колебаний, вследствие протекания предкристаллизационных процессов. Отмечается незначительное уменьшение по интенсивности полос колебаний мостиковых связей P-O-P и полосы колебаний групп PO_3 , указывающее на уменьшение доли групп P_2O_7 , что свидетельствует о незначительной деполимеризации структурного каркаса стекла под воздействием РЗЭ. В спектрах стекол серии II также усиливается поглощение в диапазоне ниже 550 см^{-1} и проявляется плечо около 650 см^{-1} , которые можно связать с изменением координационного состояния алюминия (увеличение доли полиэдров AlO_6 и AlO_5 за счет AlO_4). В

стеклах серии III изменений в данных диапазонах не наблюдается (рис. 4.6б), но изменения, связанные с уменьшением степени связанности структурного каркаса стекла, выражены более отчетливо. Полоса антисимметричных валентных колебаний мостиковых связей P-O-P ($950-850\text{ см}^{-1}$) и групп PO_3 ($1100-1250\text{ см}^{-1}$) вырождаются в малозаметное плечо (рис. 4.6б).

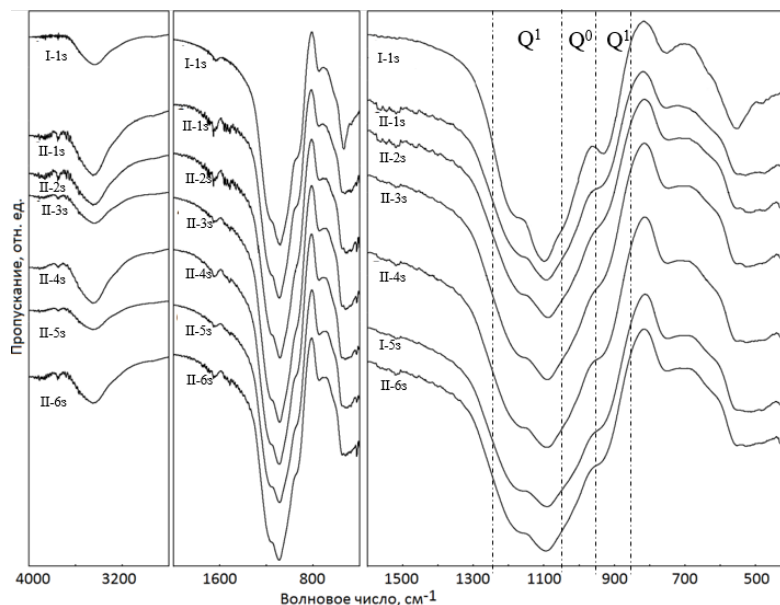


Рисунок 4.4 ИК спектры стекол серии II (13 - 63), полученных при закалке расплава; спектр образца I-13 для сравнения

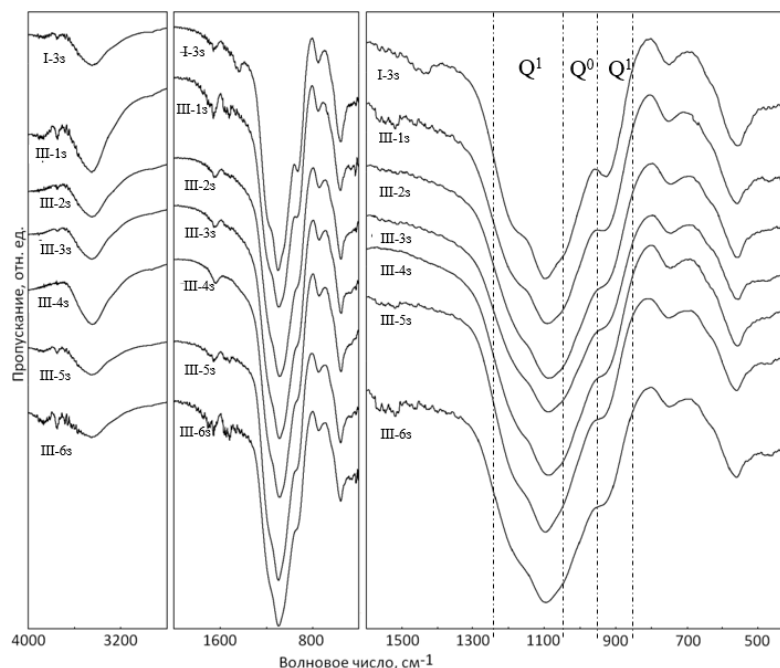


Рисунок 4.5 ИК спектры стёкол серии III (13-63), полученных при закалке расплава; спектр образца I-33 для сравнения

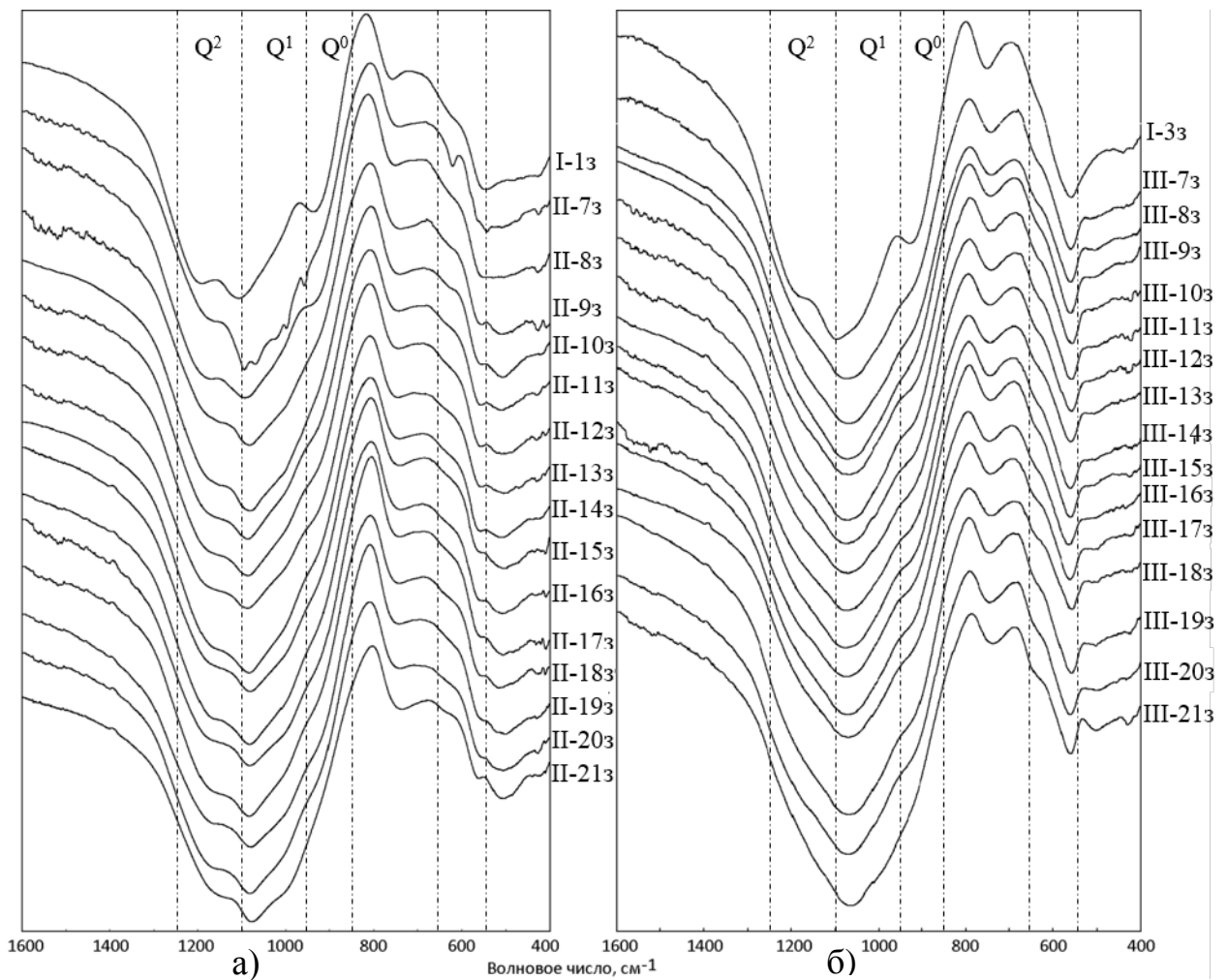


Рисунок 4.6 ИК спектры закалённых образцов стекол (а) серии II (73 – 213) и (б) серии III (73 – 213); спектры образцов I-13 и I-33 для сравнения

4.3 Состояние окисления основных компонентов и редкоземельных элементов

По данным РФЭС закалённых стекол серии III, содержащих 4,8 масс. % РЗЭ, основные элементы (Na, Al, P) находятся в типичных для них состояниях окисления, а железо – преимущественно в виде Fe(III). Хотя соотношение Fe(III) и Fe(II) варьирует, но, в целом, 80-90% всего железа присутствует в виде трёхвалентного. Все изученные нами в образцах РЗЭ (La, Ce, Eu, Gd) находятся в состоянии окисления (III) независимо от заряда введенного иона (рис. 4.7а-г и табл. 4.6).

O1s спектр (рис. 4.7г) каждого образца расщеплен на 2 линии с максимумами по энергии $531,3 \pm 0,2$ эВ (более интенсивная) и $532,7 \pm 0,2$ эВ (менее

интенсивная), обусловленные немостиковыми и мостиковыми ионами кислорода, соответственно [131]. В спектрах всех изученных образцов соотношение площадей под линиями примерно одинаково и составляет (75-80): (20-25), что соответствует пирофосфатной структуре анионного мотива сетки стекла. Это также подтверждает вывод о незначительном влиянии малых добавок оксидов РЗЭ на структурную сетку стекла.

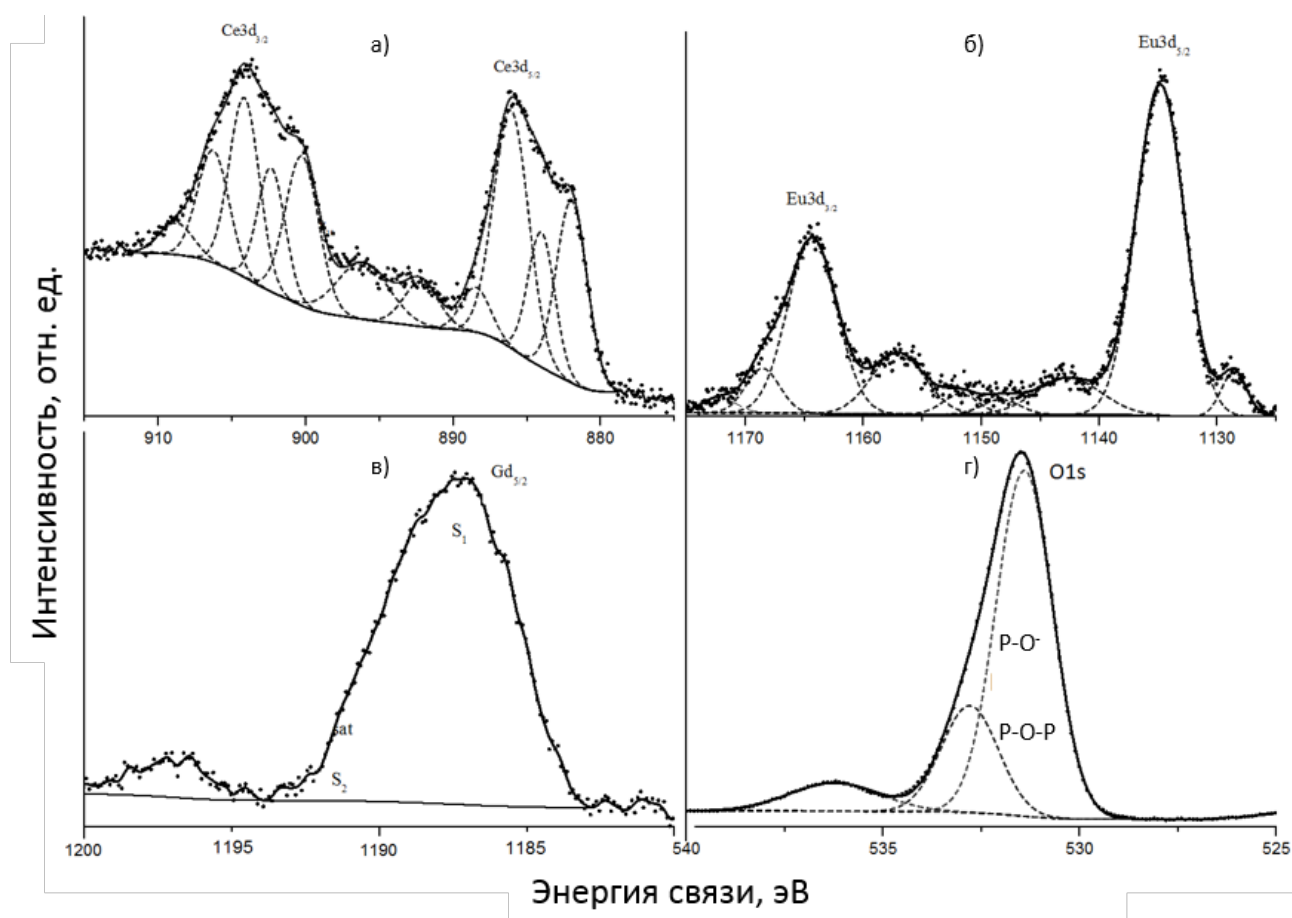


Рисунок 4.7 Спектры РФЭС образцов: III-1 (Ce(III), а); III-4 (Eu(III), б); III-6 (Gd(III), в) и кислорода (O1s) (г) в стеклах серии III (13-63)

Таблица 4.6 Энергия связи ионов E_b (eV) и ширина па полувысоте (eV) закалённых образцов стекла серии III

Образец	Валентная зона	Al2p	P2p	Na1s	Fe2p _{3/2}	Fe ⁿ⁺ %	Ln3d _{5/2}	O1s
III-1з	1,9 9,7 19,5 23,7 30,6	74,9 (1,5)	133,7 (1,9)	1071,4 (1,7)	709,7 Fe ²⁺ 711,8 Fe ³⁺	14 86	882,5 Ce ³⁺ 3,8 сат*	531,4 532,8
III-2з	2,0 9,6 18,8 23,7 30,6	75,0 (1,6)	133,7 (1,9)	1071,5 (1,7)	709,4 Fe ²⁺ 711,8 Fe ³⁺	8 92	835,5 La ³⁺ 3,4 сат 882,2 Ce ³⁺ 3,7 сат	531,3 532,7
III-3з	2,3 9,7 18,8 23,7 30,6	75,1 (1,6)	133,7 (1,9)	1071,5 (1,7)	710,0 Fe ²⁺ 712,1 Fe ³⁺	22 78	882,0 Ce ³⁺ 3,7 сат	531,3 532,7
III-4з	1,8 9,5 20,6 23,6 30,5	74,9 (1,4)	133,6 (1,8)	1071,4 (1,9)	709,3 Fe ²⁺ 711,6 Fe ³⁺	10 90	– 6,2 сат 1134,8 Eu ³⁺	531,1 532,4
III-5з	1,9 9,4 20,5 23,6 30,5	74,9 (1,5)	133,7 (1,8)	1071,4 (1,7)	709,6 Fe ²⁺ 712,0 Fe ³⁺	18 82	– 6,4 сат 1134,9 Eu ³⁺	531,3 532,9
III-6з	1,6 9,5 23,7 30,6	74,9 (1,4)	133,6 (1,8)	1071,5 (1,6)	709,6 Fe ²⁺ 711,6 Fe ³⁺	15 85	1187,2 сат 1196,7 Gd ³⁺	531,4 532,9

*сат – сателлитная полоса

4.4 Гидролитическая устойчивость стёкол, содержащих РЗЭ

Установлено, что скорости выщелачивания стеклообразующих элементов из закалённых стёкол серии III меньше до 2 раз по сравнению со стеклами стёклами серии II, не содержащих железа. Определены следующие диапазоны значений скоростей выщелачивания, г/(см²сут): Na – (4,3...10,6)·10⁻⁶, Al – (2,8...4,1)·10⁻⁶, P – (2,3...4,8)·10⁻⁶ и РЗЭ – (0,1...1,4)·10⁻⁶ (табл. 4.7). Отмечено, что включение РЗЭ по крайней мере до 9,1 масс.% не ухудшает гидролитическую устойчивость закалённых стёкол, по сравнению с базовыми составами стекла (I-1з и I-3з). В то же время показано, что устойчивость отожжённых стёкол снижается по сравнению с закалёнными стёклами – значения скоростей выщелачивания компонентов стёкол увеличиваются в 2-40 раз (табл. 4.7), что обусловлено образованием легкорастворимых фаз в стёклах серии II (β -Na₆Al₇(P₂O₇)₃) и смешанных фосфатов в стёклах серии III (Na₃(Al,Fe)₂(PO₄)₃). Несмотря на это, скорости выщелачивания РЗЭ остаются на том же низком уровне, что подтверждает ранее сделанное нами предположение (раздел 4.1), обусловленное образованием РЗЭ-содержащих фаз со структурой монацита или ксенотима. Таким образом, данные минералоподобные фазы в случае раскристаллизации стекла позволят удерживать РЗЭ и не допустить ухудшение свойств стекломатрицы при длительном хранении. В этой связи можно ожидать, что стёкла также будут иметь высокую гидролитическую устойчивость к выщелачиванию Am и Cm как химических аналогов РЗЭ.

Таблица 4.7 Скорости выщелачивания элементов из изученных стекол серии II и III по методике РСТ, для сравнения приведены данные серии I

Образцы		Скорость выщелачивания, г/см ² ·сут				
		Na	Al	Fe	P	PЗЭ
Образец I-1	Закалённые	$11,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	–	$5,5 \cdot 10^{-6}$	–
	Отожжённые	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$		$2,5 \cdot 10^{-4}$	
Образцы серии II	Закалённые	$(7,2-10,6) \cdot 10^{-6}$	$(2,8-4,1) \cdot 10^{-6}$		$(3,0-4,8) \cdot 10^{-6}$	$(0,2-1,3) \cdot 10^{-6}$
	Отожжённые	$(0,2-2,6) \cdot 10^{-4}$	$(1,9-10,1) \cdot 10^{-6}$		$(0,2-1,8) \cdot 10^{-4}$	$(0,2-1,4) \cdot 10^{-6}$
Образец I-3	Закалённые	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	–
	Отожжённые	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	
Образцы серии III	Закалённые	$(4,3-5,7) \cdot 10^{-6}$	$(1,6-2,1) \cdot 10^{-6}$	$(0,2-0,5) \cdot 10^{-6}$	$(2,3-3,1) \cdot 10^{-6}$	$(0,2-0,8) \cdot 10^{-6}$
	Отожжённые	$(0,5-12,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,2-21,1) \cdot 10^{-6}$	$(0,3-10,3) \cdot 10^{-6}$	$(0,2-8,4) \cdot 10^{-5}$	$(0,2-0,8) \cdot 10^{-6}$

4.5 Заключение к Главе 4

- Установлено, что включение оксидов РЗЭ в количестве до 9,1 масс.% в стекло системы мол.% (масс.%): 40 (23) Na_2O , 10 (9,5) Al_2O_3 , 10 (14,8) Fe_2O_3 , 40 (52,7) P_2O_5 , не приводит к кристаллизации закалённых стёкол. В то же время при отжиге стёкол такого состава происходит их частичная кристаллизация, при этом их фазовый состав зависит от природы вводимых РЗЭ. В образцах с легкими РЗЭ (La, Ce, Pr, Eu, Gd) доминирующей фазой является монацит, а в образцах с иттрием и тяжёлыми РЗЭ (Tb...Lu) – фаза со структурой ксенотима.
- Введение оксидов РЗЭ также не оказывает существенного влияния на структуру анионного мотива образцов стекла, однако при этом снижая степень полимеризации структурной сетки, на что указывает вырождение полос антисимметричных валентных колебаний мостиковых связей Р-О-Р и групп PO_3 .
- Основные стеклообразующие элементы – натрий, алюминий, фосфор – находятся в типичных для них состояниях окисления, а РЗЭ – присутствуют в стеклах в состоянии окисления (III) независимо от состояния их в вводимых оксидах, а железо – преимущественно в виде Fe(III).
- Введение РЗЭ в количестве до 9,1 масс.% не влияет на гидролитическую устойчивость закалённых образцов. Выделение кристаллических фаз в стеклах при отжиге приводит к увеличению скорости выщелачивания структурообразующих компонентов из стекломатериалов (2-40 раз). В то же время, показана низкая скорость выщелачивания РЗЭ ($(0,2-0,8) \cdot 10^{-6}$ г/см²·сут), независимо от степени закристаллизованности образцов стекла.

Глава 5. Влияние урана и трансураниевых элементов на фазовый состав, анионный мотив, структуру и гидролитическую устойчивость стекла

5.1 Фазовый состав урансодержащих стёкол

Синтезированы закаленные и отожженные образцы стекол серии IV и V, содержащие оксиды урана до 50 масс. % (состав в табл. 5.1). Установлено, что все образцы урансодержащих стекол, полученные закалкой расплавов, были визуальными прозрачными и рентгеноаморфными. В то же время отожженные урансодержащие стекла оказались частично закристаллизованы (рентген-дифрактограммы приведены на рис. 5.1).

Таблица 5.1 Составы стекол серии IV и V, содержащие оксиды урана (масс.%)

Образец	Добавка	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	UO ₂	UO ₃
IV-13,0	UO ₂	24,1	19,8	-	55,1	1,0	
IV-23,0		23,2	19,0	-	53,0	4,8	-
IV-33,0	UO ₃	23,2	19,0	-	53,0	-	4,8
IV-43,0		22,1	18,2	-	50,6	-	9,1
IV-53,0		16,3	13,3	-	37,1	-	33,3
IV-63,0		13,9	11,4	-	31,8	-	42,9
IV-73,0		12,2	10,0	-	27,8	-	50,0
V-13,0	UO ₂	22,7	9,4	14,7	52,2	1,0	
V-23,0		21,9	9,0	14,1	50,2	4,8	
V-33,0	UO ₃	21,9	9,0	14,1	50,2	-	4,8
V-43,0		20,9	8,6	13,5	47,9	-	9,1
V-53,0		15,3	6,3	9,9	35,2	-	33,3
V-63,0		13,1	5,4	8,5	30,1	-	42,9
V-73,0		11,4	4,8	7,4	26,4	-	50,0

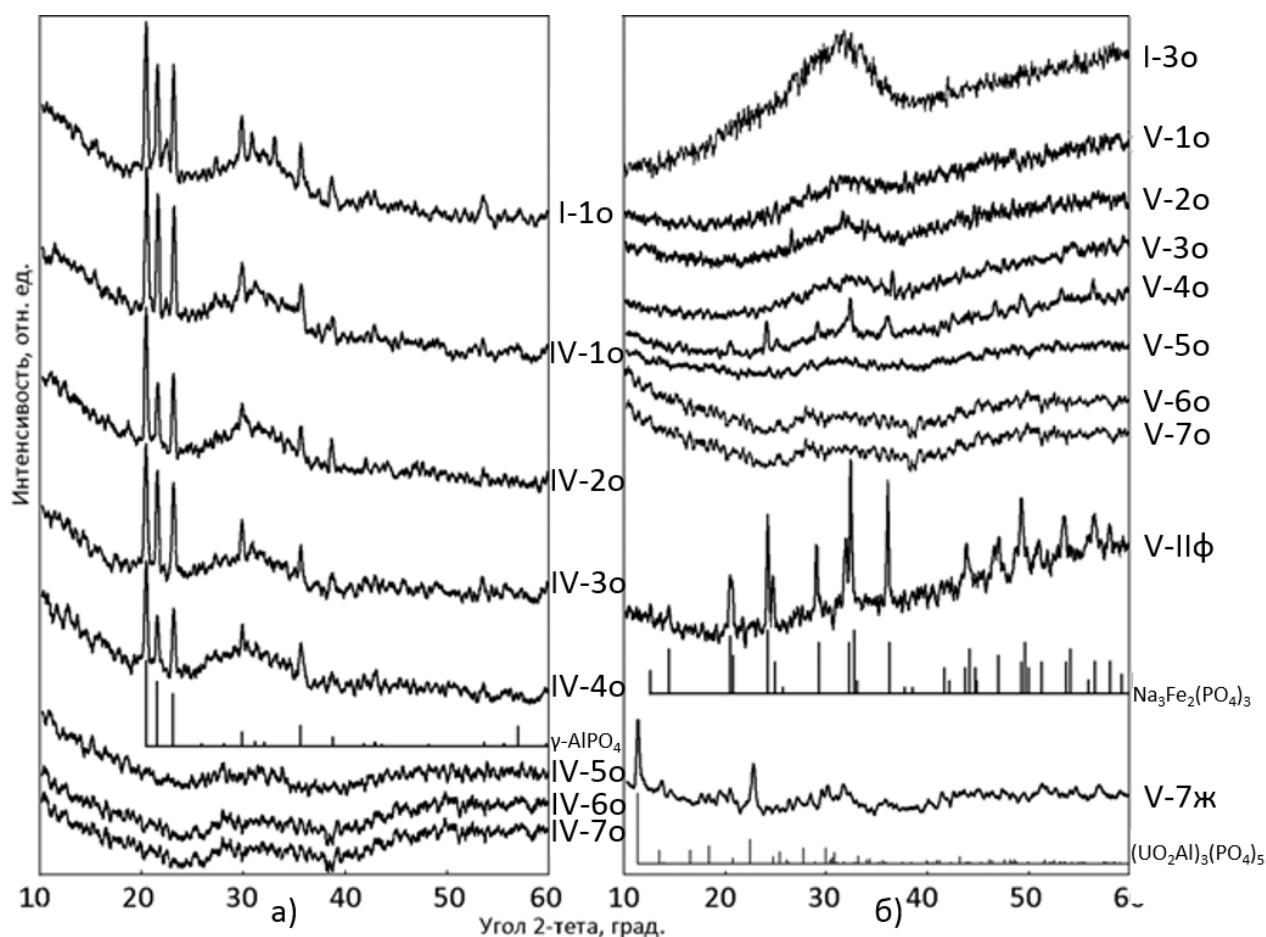


Рисунок 5.1. Рентген-дифрактограммы отожженных стёкол серии IV (1о - 7о) (а) и V (1о - 7о) (б) (для сравнения приведены спектры образцов I-1о и I-3о)

После отжига образцы серии IV, содержащие до 9,1 масс. % урана (IV-1о – IV-4о), частично кристаллизуются с выделением фазы фосфотридимита, как и безурановые стекла (I-1о) (рис. 5.1). Высокоурановые стекла (IV-5о – IV-7о) не кристаллизуются даже после отжига (рис. 5.1). Ни в одном из стекол серии IV не было найдено урансодержащей кристаллической фазы, следовательно, уран остался в стеклофазе.

Таким образом, высокоурановые безжелезистые стекла (IV-5о – IV-7о) остаются аморфными даже после отжига, в то время как в образцах серии V (образцы V-5о – V-7о) отделяется вторая фаза ортофосфата натрия-железа $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 5.1, б, V-IIφ). Такое поведение высокоурановых стекол можно связать с протеканием в последних окислительно-восстановительных реакций

между ионами уранила и железа типа $(\text{UO}_2)^{2+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow (\text{UO}_2)^+ + \text{Fe}^{3+}$ и вытеснению избытка ионов Fe^{3+} в отдельную фазу.

При отжиге образца стекла V-7о, содержащего 50 масс.% UO_3 , выделяется фаза, близкая по рентгеновским данным к ортофосфату алюминия-уранила (рис. 5.1, V-7ж), что указывает на достигнутый предел растворимости урана в полученном стекле. В этой связи гидролитическую устойчивость стекла V-7з,о не определяли (раздел 5.5).

5.2 Строение анионного мотива стекол, содержащих уран

При введении в стекла оксидов урана в их ИК спектрах (рис. 5.2 и 5.3) происходят следующие изменения. С увеличением содержания как UO_2 , так и UO_3 , соотношение интенсивностей полос с максимумами около 1170 см^{-1} и 1100 см^{-1} изменяется в пользу последней. При этом в высокоурановых образцах IV-7з – IV-8з и V-7з – V-8з полоса $\sim 1170 \text{ см}^{-1}$ практически исчезает и остается полоса с максимумом при $1070\text{-}1080 \text{ см}^{-1}$, обусловленная преимущественно колебаниями связей O-P-O в ортофосфатных группах (Q^0) PO_4 . Полосы $1000\text{-}880 \text{ см}^{-1}$ и $800\text{-}700 \text{ см}^{-1}$ уменьшаются по интенсивности при содержании до 9,1 масс.% UO_3 , а их максимумы смещаются в сторону больших волновых чисел, но при введении UO_3 в большем количестве положение и интенсивность полосы $1000\text{-}850 \text{ см}^{-1}$ восстанавливается до начального уровня, полосы $800\text{-}700 \text{ см}^{-1}$ продолжают снижаться. Таким образом, при высоких концентрациях оксидов урана в полосу $1000\text{-}800 \text{ см}^{-1}$ вносят вклад две дополнительные полосы: $\sim 945 \text{ см}^{-1}$, 880 см^{-1} и $\sim 810 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к колебаниям связей $\text{O}=\text{U}^{\text{VI}}=\text{O}$ и $\text{O}=\text{U}^{\text{V}}-\text{O}$, соответственно. В диапазоне менее 700 см^{-1} с увеличением содержания оксидов урана появляются и растут по интенсивности полосы с максимумами около $650\text{-}630 \text{ см}^{-1}$ и 500 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям связей O-Al-O в октаэдрах AlO_6 и деформационным колебаниям орто-групп PO_4 (Q^0).

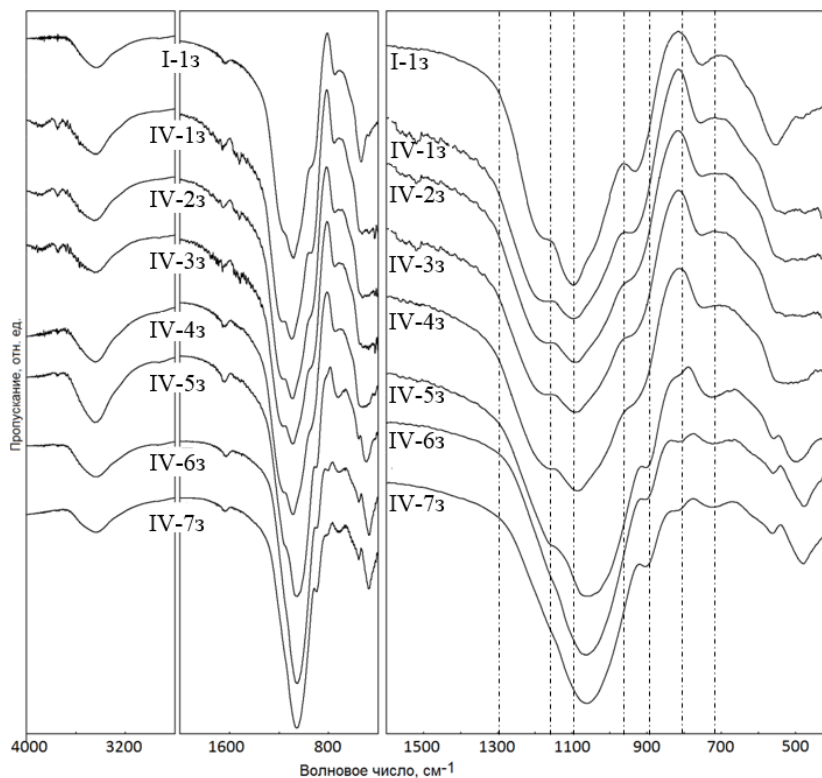


Рисунок 5.2 ИК спектры закаленных стекол серии IV (13 - 73; для сравнения приведён спектр образца I-13)

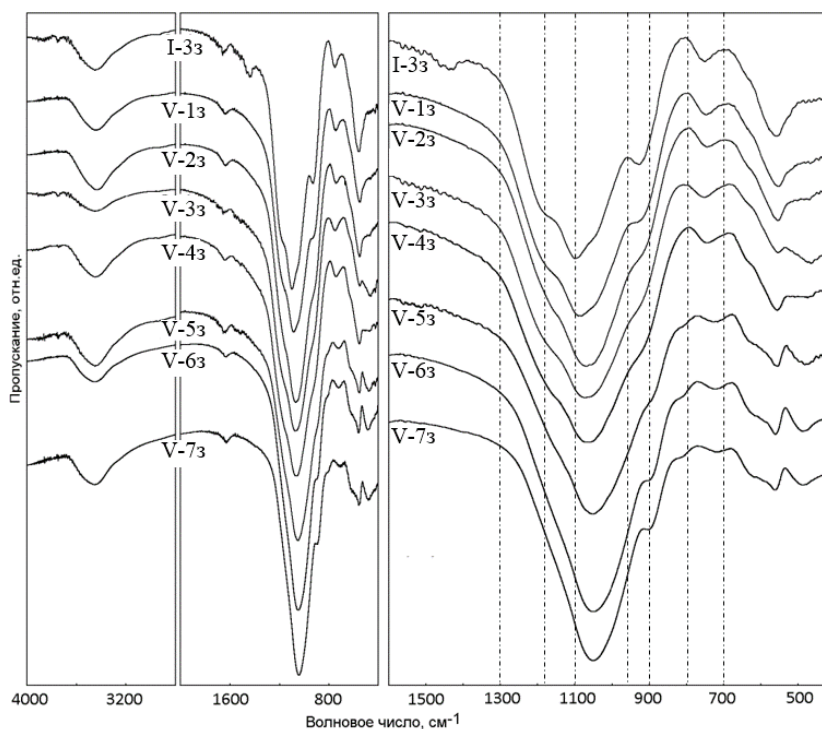


Рисунок 5.3 ИК спектры закаленных стекол серии V (13 - 73; для сравнения приведён спектр образца I-33)

Таким образом установлено, что ионы лантанидов и урана оказывают деполимеризующее действие на алюмо(железо)фосфорнокислородную сетку стекла, при этом уран при высоких концентрациях в стеклах вероятно находится в виде UO_2^{2+} и в виде UO_2^+ в состояниях окисления (VI) и (V), соответственно.

5.3 Состояние окисления урана и железа в стеклах

Состояние урана и железа определяли методом рентгено-абсорбционной спектроскопии (XAFS) в околопороговом (XANES) и протяженном (EXAFS) диапазонах. Спектры XANES урансодержащих НАЖФ образцов (рис. 5.4) подобны референтным спектрам стекол с ураном, в том числе с U(V) [132,133].

Спектр L_3 края поглощения урана в образце V-5з подобен таковому для UO_3 , что указывает на преобладание в нем U(VI) в форме уранил-ионов UO_2^{2+} . EXAFS спектры L_3 края поглощения урана (рис. 5.5) и их Фурье-трансформанты (ФТ) (рис. 5.6) показывают, что достаточно надежно может быть охарактеризовано только ближайшее окружение ионов урана (в пределах первой-второй координационной сферы). Средние значения межатомных расстояний U-O и КЧ уменьшаются при увеличении концентрации оксидов урана в стеклах (табл. 5.2).

Компьютерное моделирование показывает присутствие в структуре образца V-1з одного межатомного расстояния U-O ($\sim 2,25$ Å) при значении КЧ, близком к 6. Это соответствует урану, преимущественно в форме U(IV), в слабо искаженном октаэдрическом кислородном окружении. В остальных образцах первая координационная сфера урана расщеплена на две подсферы (рис. 5.6 и табл. 5.2). В образце V-2з первая координационная сфера расщеплена на 2 компоненты – $\sim 1,74$ Å с КЧ ~ 1 и $\sim 2,21$ Å с КЧ $\sim 5,5$ при суммарном КЧ ~ 6 (табл. 5.2). По-видимому, в этом образце стекла присутствуют U(VI) и U(V) и находятся в искаженном октаэдрическом кислородном окружении.

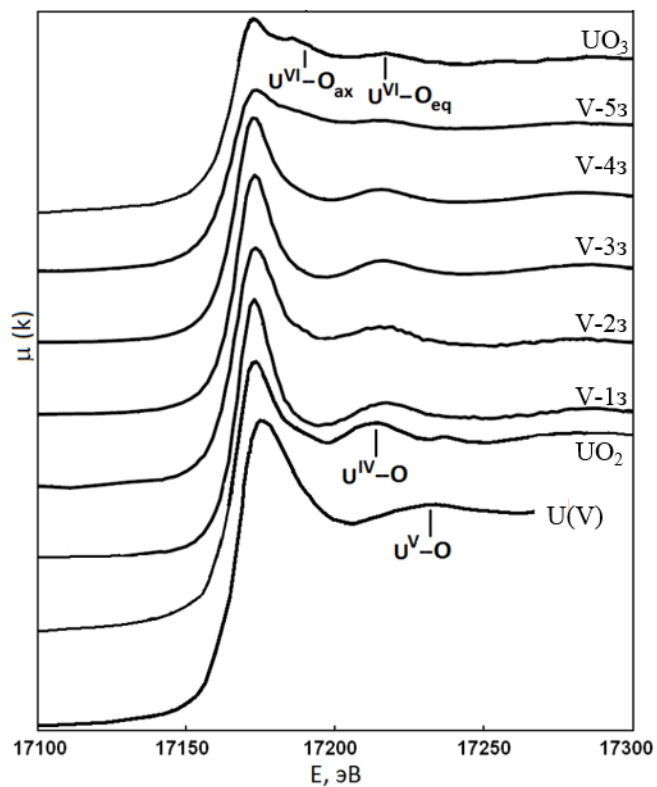


Рисунок 5.4 Спектры XANES L₃ края поглощения урана в закаленных стеклах серии V (13 - 53) (UO_3 , UO_2 и $U(V)$ –спектры сравнения)

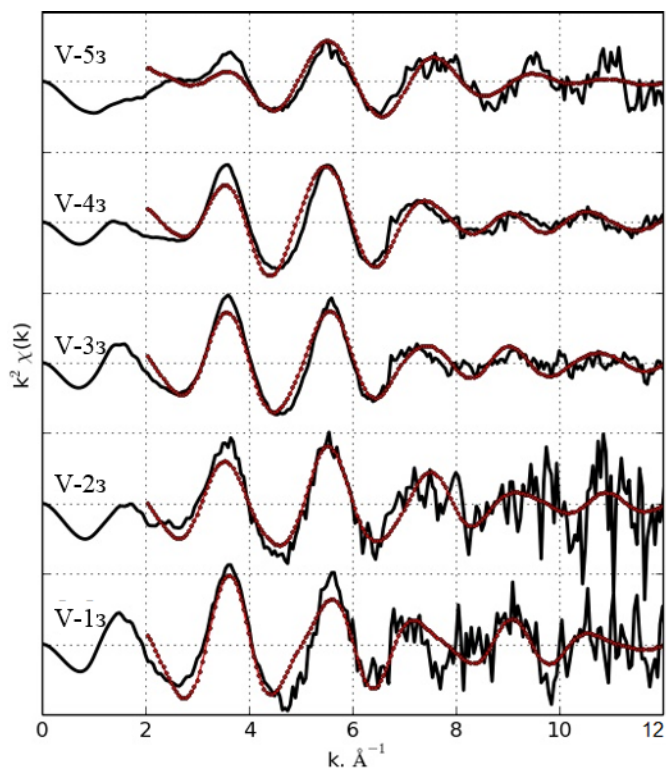


Рисунок 5.5 Спектры EXAFS L₃ края поглощения урана в закаленных стеклах серии V (13 - 53)

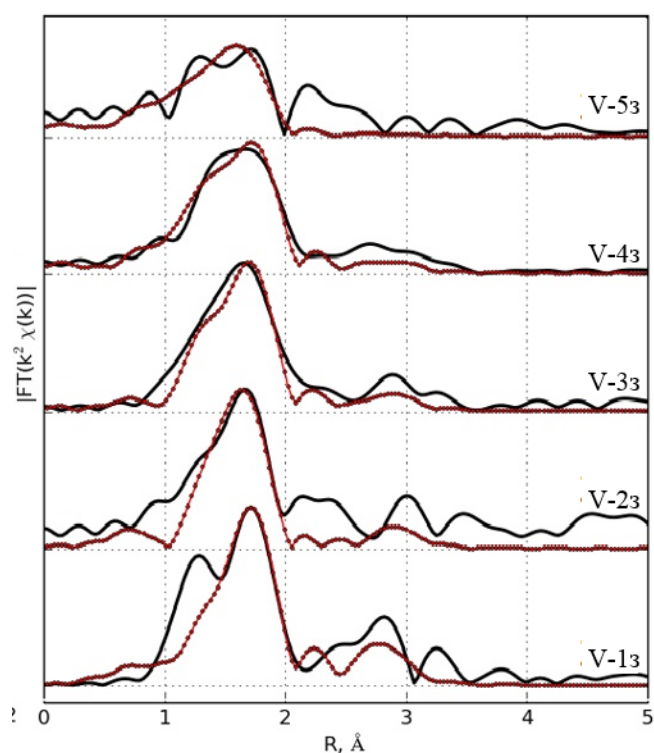


Рисунок 5.6 Фурье-трансформанты спектров EXAFS L_3 края поглощения урана в закаленных стеклах серии V (13 - 53)

Таблица 5.2 Результаты математического моделирования параметров 1 и 2 координационных сфер урана

Образец	R1-1(U-O)	N1-1(U-O)	R1-2(U-O)	N1-2(U-O)	R2(U-Me)	N2(U-Me)
V-13	-	-	2,25	5,8	2,89	2,4
V-23	1,74	0,7	2,21	5,3	3,00	1,6
V-33	1,68	0,6	2,24	4,8	2,94	1,1
V-43	1,73	1,3	2,26	4,4	2,92	0,8
V-53	1,75	1,4	2,19	3,1	3,08	0,0

Установлено, что для образца V-33 характерно наличие в первой сфере двух межатомных расстояний ($\sim 1,68$ и $\sim 2,24$ Å) при суммарном координационном числе $\sim 5,5$ (табл. 5.2). Низкие значения межатомного расстояния U-O и КЧ в первой подсфере могут указывать на то, что у части октаэдров UO_6 один ион кислорода отсутствует, и они трансформируются в

тетрагональные пирамиды с КЧ=5. Тогда наряду с типичными уранильными комплексами присутствует U(V) в кислородном окружении с конфигурацией тетрагональной пирамиды. При дальнейшем увеличении концентрации UO₃ (образцы V-4з и V-5з) в структуре стекла продолжают сосуществовать U(VI) и U(V) в виде комплексов UO₂²⁺ и UO₂⁺. Относительно низкое значение суммарного КЧ урана по кислороду в первой сфере (особенно в стекле V-5з) указывает на сильное разупорядочение локального окружения урана. Как видно из рис 5.4, если спектр XANES L₃ края поглощения в образце V-4з подобен спектру U(IV), то для образца V-5з подобен таковому для UO₃ и, следовательно, в нем практически весь уран находится в виде U(VI). Вторая координационная сфера урана выражена достаточно слабо за исключением образца V-5з, содержащего 33 масс.% UO₃, таким образом в стеклах, содержащих менее 10 масс.% оксидов урана, он распределен равномерно и не образует кластеров. Для всех стекол расстояние от иона урана до ближайшего структурообразующего иона составляет около 3 Å. Таким ионом, скорее всего, является ^{IV}P⁵⁺ (r = 0.17 Å [134]), что приводит к тому, что как уран-кислородные, так и фосфор-кислородные полиэдры претерпевают значительную деформацию.

Как отмечалось выше, в стеклах, подобных стеклу сравнения, основная доля урана находится в форме U(VI). В изученных нами стеклах, синтезированных в атмосфере воздуха, значительная доля урана присутствует как U(V), а в стекле V-1з – даже как U(IV). Наличие значительного количества урана в более низких состояниях окисления предположительно связано с присутствием в стеклах железа, которое восстанавливает U(VI) до U(V) и, возможно, до U(IV) по следующим схемам: U⁶⁺ + Fe²⁺ = U⁵⁺ + Fe³⁺ и U⁵⁺ + Fe²⁺ = U⁴⁺ + Fe³⁺. Несмотря на то, что железо в образцы стекла при варке вводили в виде Fe₂O₃, в реальных стеклах, как было показано нами ранее, до 40% всего железа может присутствовать в состоянии окисления Fe(II) и играть роль восстановителя для урана.

Таким образом, в полученных стеклах уран демонстрирует сложное кристаллохимическое поведение, находясь в нескольких состояниях окисления, образование смеси U(V) и U(IV), по крайней мере частично, связано с восстановительным действием Fe(II).

Определение вклада каждого из трех состояний окисления урана из спектров XANES является достаточно сложной задачей. С достаточной достоверностью можно определить долю U(VI) – она составляет примерно 25% в образце V-1з и возрастает до 95% в V-7з. Остальное приходится на U(V) и U(IV), причем при повышении концентрации урана, вводившегося как в виде UO₂, так и уранилнитрата, доля U(VI) возрастает, а более низковалентных состояний – снижается (табл. 5.3).

Таблица 5.3 Соотношение Fe и U образцов серии V в различных состояниях окисления по данным спектроскопических методов (для сравнения приведены данные образца I-1з)

Стекло	XANES				РФЭС			
	Fe(III)	Fe(II)	U(VI)	U(V)+ U(IV)	Fe(III)	Fe(II)	U(VI)	U(V)
I-3з	70	30	-	-	75	25	-	-
V-1з	80	20	25	75	81	19	27	73
V-2з	75	25	50	50	91	9	60	40
V-3з	90	10	55	45	89	11	53	47
V-4з	85	15	60	40	89	11	58	42
V-5з	90	10	80	20	82	18	84	16
V-6з	85	15	90	10	90	10	90	10
V-7з	80	20	95	5	95	5	95	5

На поверхности образцов по данным РФЭС (рис. 5.7) при увеличении концентрации в стеклах урана, который вводили в виде уранилнитрата, доля Fe(III) относительно Fe(II) постепенно снижается и увеличивается с

содержанием оксида урана более 33,4 масс. %, а доля U(VI) относительно U(V) – возрастает (табл. 5.3 и 5.4).

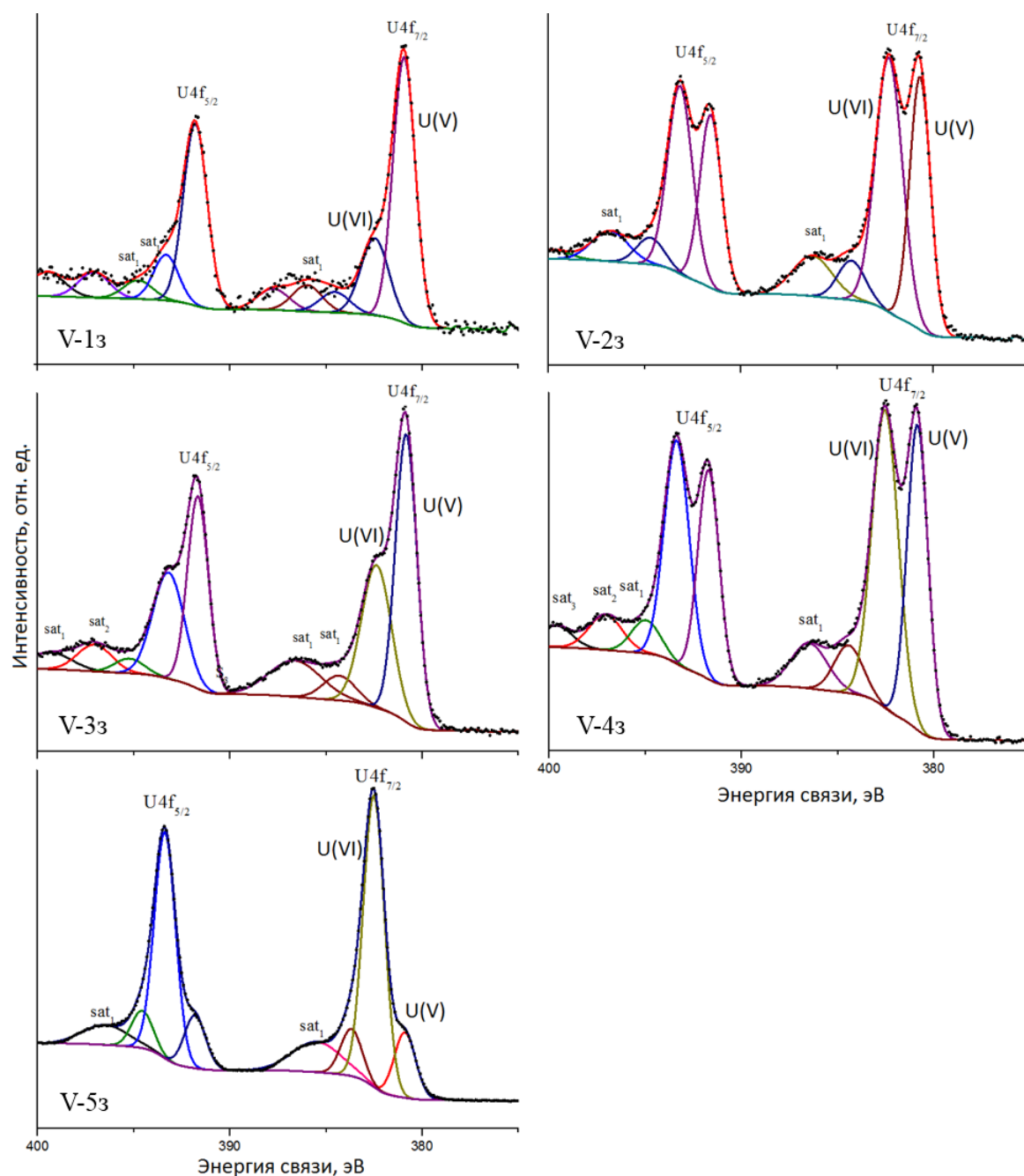


Рисунок 5.7 Спектры РФЭС урана в закаленных стеклах серии V (13 - 53) и их компьютерное разложение

Таблица 5.4 Энергии связи электронов E_b (эВ) и доли разнозарядных форм железа и урана, определенные из РФЭС закаленных стекол серии III (рис. 5.7)

Стекло	V.B	Al2p	P2p	Na1s	Fe2p _{3/2}	Fe ⁿ⁺ %	U4f _{7/2}	U ⁿ⁺ %	O1s
V-1з	2.1 9.8 23.7 30.6	75.0 (1.4)	133.8 (1.8)	1071.4 (1.6)	709.7 Fe ²⁺ 711.8 Fe ³⁺	19 81	380.9 U ⁵⁺ 7.7 sat ₂ 382.5 U ⁶⁺ 3.8 sat ₁	73 27	531.4 532.9
V-2з	2.1 9.6 19.5 23.7 30.5	74.7 (1.6)	133.5 (1.9)	1071.2 (1.6)	709.5 Fe ²⁺ 711.7 Fe ³⁺	9 91	380.7 U ⁵⁺ 8.2 sat ₂ 382.3 U ⁶⁺ 3.6 sat ₂ 10.5 sat ₃	40 60	531.1 532.6
V-3з	2.1 9.8 19.7 23.7 30.6	75.0 (1.4)	133.7 (1.8)	1071.5 (1.6)	709.6 Fe ²⁺ 711.7 Fe ³⁺	11 89	380.8 U ⁵⁺ 7.6 sat ₂ 382.4 U ⁶⁺ 3.8 sat ₂ 10.5 sat ₃	47 53	531.4 532.9
V-4з	2.2 9.8 19.5 23.7 30.7	75.0 (1.4)	133.7 (1.8)	1071.5 (1.6)	709.7 Fe ²⁺ 711.8 Fe ³⁺	11 89	380.8 U ⁵⁺ 7.9 sat ₂ 382.5 U ⁶⁺ 3.7 sat ₂ 10.7 sat ₃	42 58	531.4 533.0
V-5з	2.1 9.7 19.5 23.7 30.7	75.0 (1.5)	133.6 (1.8)	1071.7 (1.7)	709.8 Fe ²⁺ 711.7 Fe ³⁺	18 82	380.9 U ⁵⁺ - sat ₂ 382.5 U ⁶⁺ 3.1 sat ₂ 10.5 sat ₃	16 84	531.4 533.0

*sat – сателлитная полоса

При изучении взаимного влияния урана и железа на их состояние окисления в стеклах показано, что поскольку при низких концентрациях урана, даже при введении его в виде UO₂, часть его окисляется от U(IV) до высоковалентных форм, независимо от присутствия в стеклах железа, определяющей является роль реакций с кислородом воздуха, а роль окислительно-восстановительных реакций $U^{4+} + Fe^{3+} = U^{5+} + Fe^{2+}$ и $U^{5+} + Fe^{3+} = U^{6+} + Fe^{2+}$ существенно меньше.

В целом на поверхности образцов, при содержании в НАЖФ стеклах до 9,1 масс.% оксидов урана, уран в основном присутствует вероятно, в форме U(V), предположительно вследствие протекания реакции $U^{6+} + Fe^{2+} = U^{5+} + Fe^{3+}$, и только при более высоких концентрациях UO₃, когда его концентрация значительно превышает концентрацию оксидов железа (табл. 5.4), и

окислительных условиях варки и уран и железо могут сохраняться в высших состояниях окисления – U(VI) и Fe(III). При низких концентрациях оксидов урана он присутствует преимущественно в виде U(V) и с ростом концентрации UO_3 увеличивается доля U(VI), который становится доминирующим при содержании UO_3 более 30 масс.%. Преобладающей формой железа во всех стеклах является Fe(III) в искаженном октаэдрическом кислородном окружении.

5.4 Гидролитическая устойчивость урансодержащих стекол

В таблице 5.5 приведены значения скорости выщелачивания структурообразующих элементов (Na, Al, Fe, P) и урана из синтезированных закаленных стекол серии IV и V при 90°C согласно теста РСТ. Установлено, что стекла серии IV и V обладают схожей гидролитической устойчивостью к выщелачиванию стеклообразующих элементов.

По данным ИК и РФЭС было показано (раздел 5.2 и 5.3), что при введении урана в образцы стекла урана в форме уранилнитрата он присутствует на поверхности синтезированных образцов в основном как U(VI) и вероятно U(V), образуя по мере увеличения его концентрации собственную полианионную структуру из цепей ионов UO_2^{2+} и UO^{2+} , что в результате приводит к снижению выщелачивания урана (табл. 5.5), а слабосвязанных с ними ионов натрия, хотя и снижается, но в меньшей степени, до определенного предела – около 34 масс.% для НАЖФ стекол (образец V-5з). При дальнейшем повышении концентрации UO_3 образуется уже полианионная структура стёкол из алюмо-железофосфатной сетки и практически не связанных с ней уран-кислородных цепей с доминирующим U(VI). При этом скорости выщелачивания натрия и урана возрастают (образец V-6з).

Установленная зависимость величин скорости выщелачивания для железа от состава стекол (табл. 5.5) демонстрирует поведение железа, подобное поведению остальных элементов, но сами значения указанных величин для стекла V-5з, содержащего 33,4 масс.% UO_3 (табл. 5.5), являются аномально

низкими. Причиной этого может быть двойная форма существования железа: в виде ионов-сеткообразователей, образующих октаэдры $Fe^{3+}O_6$, встроенные в алюмоокислородную сетку, а также в виде ионов модификаторов, преимущественно Fe^{2+} [135]. Вероятно, в данном стекле доля первых максимальна, что приводит к минимальному выщелачиванию железа.

Сравнение определенных нами величин скоростей выщелачивания с литературными данными показывает, что гидролитическая устойчивость изученных нами как безурановых, так и урансодержащих стекол находится на том же уровне, что и для ранее изученных алюмофосфатных стекол других составов [136], а также железofосфатных стекол как упрощенного состава, так и содержащих имитированные ВАО площадок Айдахо и Хэнфорда (табл. 5.6).

Таблица 5.5 Скорости выщелачивания элементов из изученных стекол серии IV и V по методике РСТ, для сравнения приведены данные серии I

№ образцов стекол	Скорость выщелачивания, [$10^4 г/(см^2 \cdot сут)$]				
	Na	Al	Fe	P	U
<i>Натрий-алюмо-фосфатные стекла</i>					
I-1з	0,17	0,08	-	0,09	-
IV-1з	0,18	0,09	-	0,10	0,14
IV-2з	0,15	0,07	-	0,07	0,09
IV-3з	0,22	0,12	-	0,13	0,19
IV-4з	0,16	0,07	-	0,08	0,11
IV-5з	0,21	0,12	-	0,12	0,12
IV-6з	0,12	0,06	-	0,05	0,04
IV-7з	0,16	0,08	-	0,08	0,06
<i>Натрий-алюмо(железо)-фосфатные стекла</i>					
I-3з	0,26	0,17	0,12	0,16	-
V-1з	0,30	0,15	0,11	0,18	0,22
V-2з	0,17	0,07	0,04	0,09	0,10
V-3з	0,16	0,06	0,03	0,08	0,09
V-4з	0,16	0,06	0,02	0,08	0,07
V-5з	0,18	0,07	0,02	0,08	0,03
V-6з	0,21	0,10	0,04	0,11	0,08

Таблица 5.6 Литературные данные о характеристиках железофосфатных стекол

Название стекла	Характеристики стекла	Na	Al	Fe	P	Si	K	Др.	Nd
IP40WG- ССИМ [136]	Содержание*, %	19,4	13,0	10,9	48,5	3,4	4,4		
	$V_i, 10^4 \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$	0,27	0,12	0,02	0,17	0,05	0,11		
IP40WG [136]	Содержание*, %	23,2	12,7	11,5	47,3	-	3,0		
	$V_i, 10^4 \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$	0,08	0,02	<0,01	0,04	-	0,03		
FZ-1[137]	Содержание*, %	18	10	26	46	-	-	10	
	$V_i, 10^4 \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$	0,10	0,11	<1,4	0,04	-	-	-	
FeP0.67[138]	Содержание*, %	5	-	34	51			8,4	1,6
	$V_i, 10^4 \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$	0,08	-	<0,01	0,01	-	-	-	0,005
FeP0.25[138]	Содержание*, %	5	-	17	68	-	-	8,4	1,6
	$V_i, 10^4 \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$	0,85	-	0,02	0,6	-	-	-	0,03

*при пересчете на оксид

5.5 Изучение стекол, содержащих весовые количества нептуния, плутония и америция

Синтезированы закалённые образцы стекла серий VI и VII, допированные Np, Pu и Am. Составы полученных образцов приведены в табл. 5.7.

Таблица 5.7 Составы стекол серии VI и VII, содержащие ТУЭ (масс.%)

Стекло	Добавка	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Pu (Am)	Np
VI -13	Pu, Am	24,1	19,9	-	55,5	0,5 (0,0012)	
VI -23	Np	24,1	19,9	-	55,5	-	0,5
VII-13	Pu, Am	22,9	9,4	14,7	52,5	0,5 (0,0012)	
VII-23	Np	22,9	9,4	14,7	52,5	-	0,5

5.5.1 Состояние окисления нептуния и плутония в стекле

В обзорных спектрах РФЭС стекла серии VI и VII наблюдаются малоинтенсивные линии Np4f- и Pu4f- электронов (рис. 5.8, табл. 5.8). Также наблюдаются основные линии элементов стекла для ионов Na⁺, Al³⁺, P⁵⁺. Железо в стеклах присутствует в виде ионов Fe³⁺ и Fe²⁺. Их соотношение в Np- и Pu-содержащих стеклах примерно одинаково и составляет 90:10, что несколько выше, чем в стеклах, не содержащих актиниды (раздел 5.3).

Состояние окисления и координационное число по кислороду актинидов в образце могут быть определены на основании относительной интенсивности An5f- электронов [139]. В случаях, когда наблюдение линии An5f-электронов в спектрах затруднено, например, при малых концентрациях актинидов в образце, то для определения ионного состава и степени окисления актинидов Np(Pu) обычно используются только линии дублета Np(Pu)4f- электронов. Возникновение такого дублета связано со спин-орбитальным расщеплением с $\Delta E_{sl}(Np4f) = 11,7$ и $\Delta E_{sl}(Pu4f) = 12,7$ эВ, соответственно [140, 141]. Энергии связи Eb(An4f7/2) An4f7/2- электронов ионов актинидов растут с увеличением их степени окисления Anⁿ⁺ [**Ошибка! Закладка не определена.**].

Нами показано, что спектр Pu4f-электронов независимо от состава стёкол состоит из двух основных дублетов, обусловленных спин-орбитальным расщеплением (рис. 5.9 а,в). Величина спин-орбитального взаимодействия составляет 12,7 эВ и не зависит от валентного состояния или атомной среды. Отмечено, что каждая линия дуплета 4f в свою очередь дополнительно разделена на два пика, что указывает на одновременное присутствие двух различных степеней окисления Pu. Существует общая тенденция к химическому сдвигу центральных линий высших состояний окисления до более высокой энергии связи, так как потеря валентных электронов приводит к тому, что ион сильнее связывает оставшиеся электроны вследствие уменьшения экранирования ядерного кулоновского потенциала.

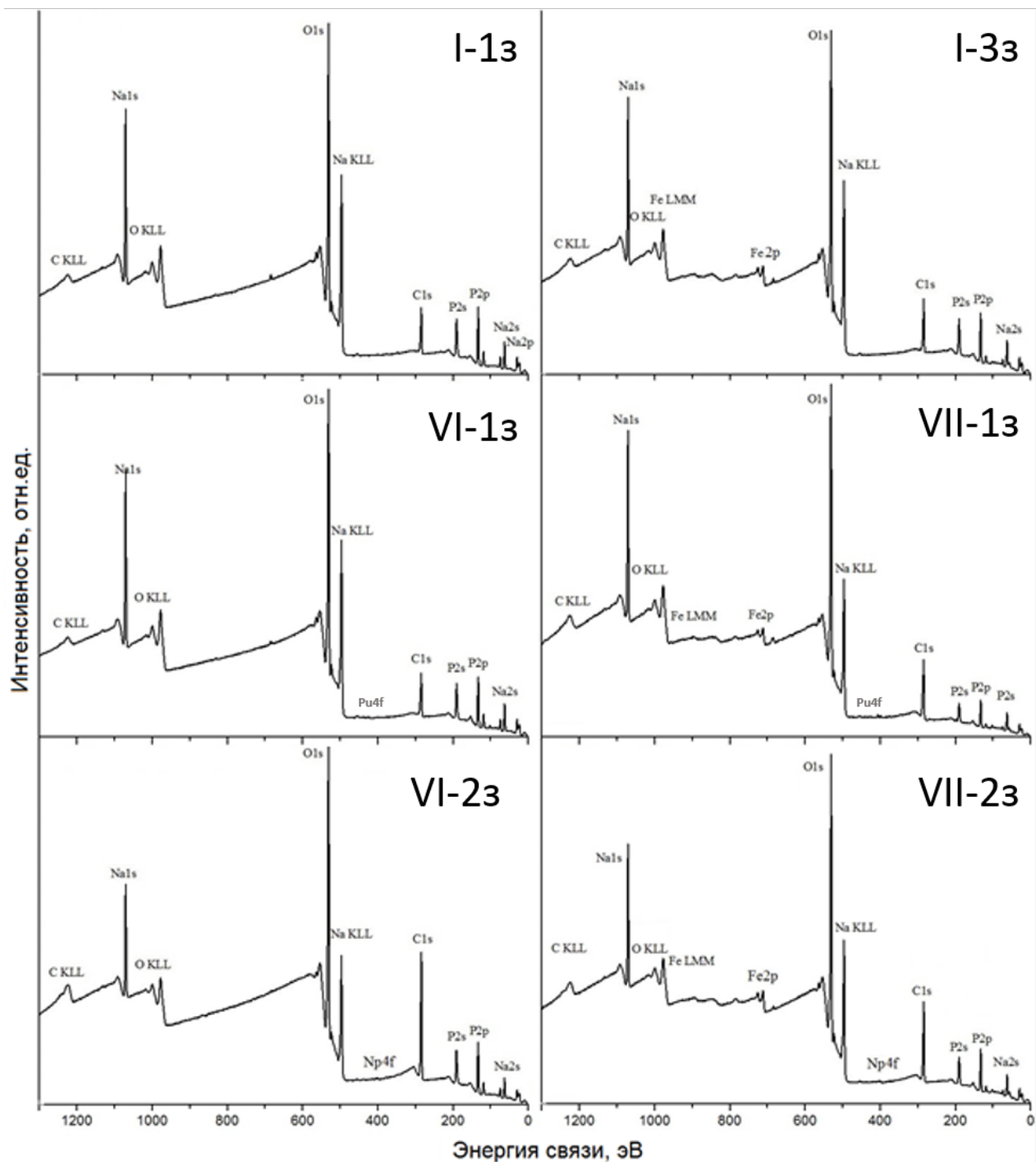


Рисунок 5.8 Обзорные РФЭС спектры закаленных стекол серии VI(13 - 23) и серии VII (13 - 23); для сравнения приведены спектры образцов I-13 и I-33

Установлено, что энергии связи $Pu4f_{7/2}$ (424,7 и 427,2 эВ, рис. 5.9 а,в) в образце близки к литературным данным для оксидов Pu_2O_3 и PuO_2 (424,6 и 426,7 эВ, соответственно) [142]. В то же время слабые спутниковые линии наблюдаются на стороне высокой энергии связи обоих членов спин-

орбитального дублета, отличающиеся на 7,3 эВ от первичных линий ядра. Подобные им спутники наблюдались ранее в работе [143] в спектрах первичных линий ядра PuO_2 , отличающихся также на 6,9 эВ. Однако из-за малой интенсивности спектров $\text{Pu}4f$ - электронов стекол 1-Pu и 2-Pu параметры спутниковых линий имеют оценочный характер.

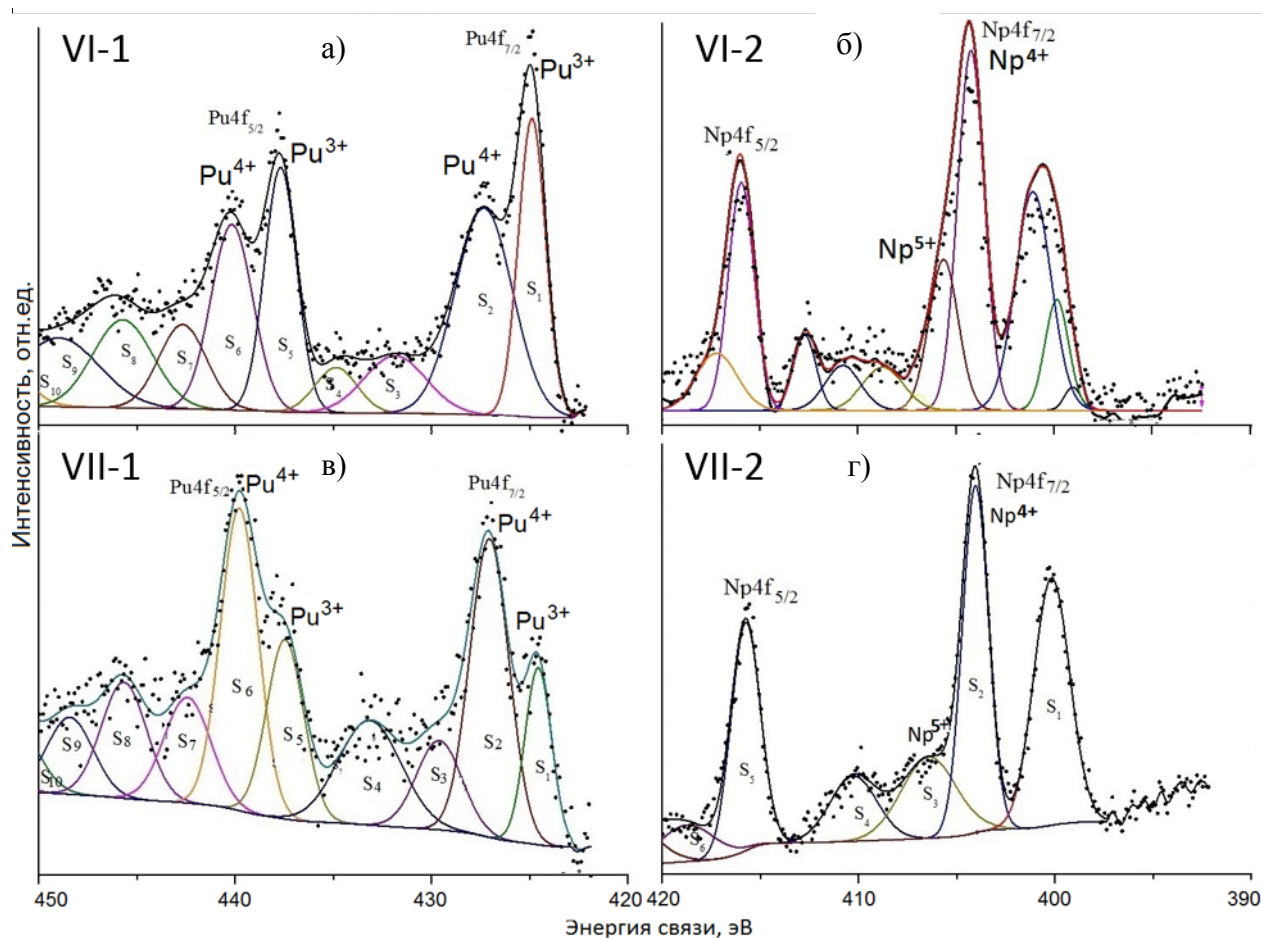


Рисунок 5.9 Рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов серии VI (1з и 2з) (а и б, соответственно) и серии VII (1з и 2з) (в и г, соответственно)

Установлено, что величина спин-орбитального взаимодействия $\text{Np}4f$ - электронов составляет 11,7 эВ, а энергия связи $E_b(\text{Np}4f_{7/2}) - 404,2$ эВ (рис. 5.9б,г), что сравнима с величиной связи ионов Np^{4+} ($E_b = 404,0$ эВ) с координационным числом по кислороду $N \approx 8$ [144] в спектре боросиликатного стекла и нестехиометрическом оксиде нептуния NpO_x ($E_b = 403,8$ эВ) [145]. Следует

отметить, что данная величина меньше, чем в соединениях с Np^{6+} ($E_b = 405,2$ эВ) [146]. Таким образом, нептуний на поверхности приготовленных стёкол находится преимущественно в форме Np(IV) . Плечо со стороны высоких энергий связи ($405,5$ эВ) можно связать с присутствием небольшого количества Np(V) , скорее всего в нептуноильной форме NpO_2^+ с $N \approx 5-6$. На спектрах (рис. 5.9 б,г) наблюдается дополнительная линия $400,2$ эВ, связанная с $\text{N}1s$ - электронами азота.

Таблица 5.8 Энергия связи ионов Eb (eV) и ширина на полувысоте (eV) закалённых образцов стекла серий VI и VII (для сравнения приведены данные для образцов I-1з и I-3з)

Образец	Валентная зона	Al2p	P2p	Na1s	Fe2p _{3/2}	Fe ⁿ⁺ %	An4f _{7/2}	An ⁿ⁺ (%)	O1s
I-1з		74,9 (1,5)	133,7 (1,8)	1071,4 (1,6)	–	–	–	–	531,4 (1,8) 532,8 (1,8)
VI -1з	2,2 9,8 17,5 23,8 30,7	74,9 (1,5)	133,6 (1,9)	1071,4 (1,6)	–	–	425,0 (1,8) Pu ³⁺ 427,5 (1,8) Pu ⁴⁺	62 38	531,3 (1,8) 532,6 (1,8)
VI -2з	– 9,9 17,4 23,6 30,7	75,0 (1,5)	134,0 (1,9)	1071,2 (1,6)	–	–	404,3 (2,1) Np ⁴⁺ 405,6 (2,1) Np ⁵⁺	81 29	531,5 (1,9) 532,9 (1,9)
I-3з	1,8 9,7 23,6 30,7	74,9 (1,5)	133,7 (1,9)	1071,3 (1,6)	709,7 Fe ²⁺ 711,6 Fe ³⁺	13 87	–	–	531,2 (1,8) 532,8 (1,8)
VII-1з	1,7 9,4 17,0 23,4 30,5	74,6 (1,6)	133,4 (1,7)	1071,6 (1,6)	709,3 Fe ²⁺ 711,6 Fe ³⁺	10 90	424,7 (2,0) Pu ³⁺ 427,2 (2,0) Pu ⁴⁺	41 59	531,2 (1,8) 532,7 (1,8)
VII -2з	2,0 9,6 17,2 23,6 30,6	74,8 (1,4)	133,5 (1,8)	1071,4 (1,6)	709,3 Fe ²⁺ 711,6 Fe ³⁺	10 90	404,1 (1,7) Np ⁴⁺ 406,0 (1,7) Np ⁵⁺	82 18	531,2(1,8) 532,6 (1,8)

*sat – сателлитная полоса

5.5.2 Гидролитическая устойчивость стекол, содержащих нептуний, плутоний и америций

Изучена гидролитическая устойчивость закалённых стекол выбранного нами оптимального состава (мол.%): $40 \text{ Na}_2\text{O}$, $10 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $10 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, $40 \text{ P}_2\text{O}_5$, допированных $0,5 \text{ масс.}\% \text{ NpO}_2$, PuO_2 и $0,001 \text{ масс.}\% \text{ Am}_2\text{O}_3$, что превышает в два раза допустимое содержание ТУЭ в остеклованных отходах [127]).

Определены дифференциальные скорости выщелачивания Np, Pu и Am (рис. 5.10) в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003, которые составляют для Np, Pu и Am, г/(см²сут): в первые сутки контакта с дистиллированной водой $1,5 \cdot 10^{-7}$; $2,1 \cdot 10^{-8}$ и $2,4 \cdot 10^{-8}$, соответственно; уменьшаются через 7 суток до $3,1 \cdot 10^{-8}$; $5,7 \cdot 10^{-9}$ и $1,1 \cdot 10^{-8}$, соответственно, на 30-е сутки до $2,7 \cdot 10^{-8}$; $4,0 \cdot 10^{-9}$ и $3,8 \cdot 10^{-9}$, соответственно.

Таким образом, установленные значения скорости выщелачивания актинидов значительно ниже требуемых нормативных значений для скорости выщелачивания из стёкол для Pu-239 – не более 10^{-7} г/см²сут [127]. Следует отметить, что в нормативных требованиях [127] **Ошибка! Закладка не определена.**] не указана продолжительность испытаний, в течение которой необходимо достичь конкретных значений скорости выщелачивания радионуклидов. Специалисты ФГУП «ПО «Маяк» [147] с учетом многолетнего опыта работ с алюмофосфатными стеклами на практике при оценке гидролитической устойчивости стекол учитывают дополнительное условие: скорость выщелачивания радионуклида должна достигать нормативного значения в первые 14 суток от начала испытаний. Таким образом, полученные нами образцы стекла полностью соответствуют и этому дополнительному условию.

Более высокие значения скорости выщелачивания Np в сравнении с Pu и Am, как было показано в разделе 5.5.1, связаны с присутствием его частично в форме Np(V), в виде иона нептуноила NpO_2^+ , обладающего высокой мобильностью [148, 149].

Интегральная скорость выщелачивания Np, Pu, Am на 30 сутки составляет $3,5 \cdot 10^{-8}$; $3,4 \cdot 10^{-9}$ и $6,2 \cdot 10^{-9}$ г/см²·сут, соответственно, что также удовлетворяет требованиям - менее 10^{-7} г/см² сут (рис. 5.11). Степень выщелачивания Np, Pu, Am

составляет, %: $1,4 \cdot 10^{-3}$, $1,9 \cdot 10^{-5}$ и $1,9 \cdot 10^{-5}$, соответственно, что указывает на то, что низкие скорости выщелачивания не связаны с обеднением образцов по ТУЭ.

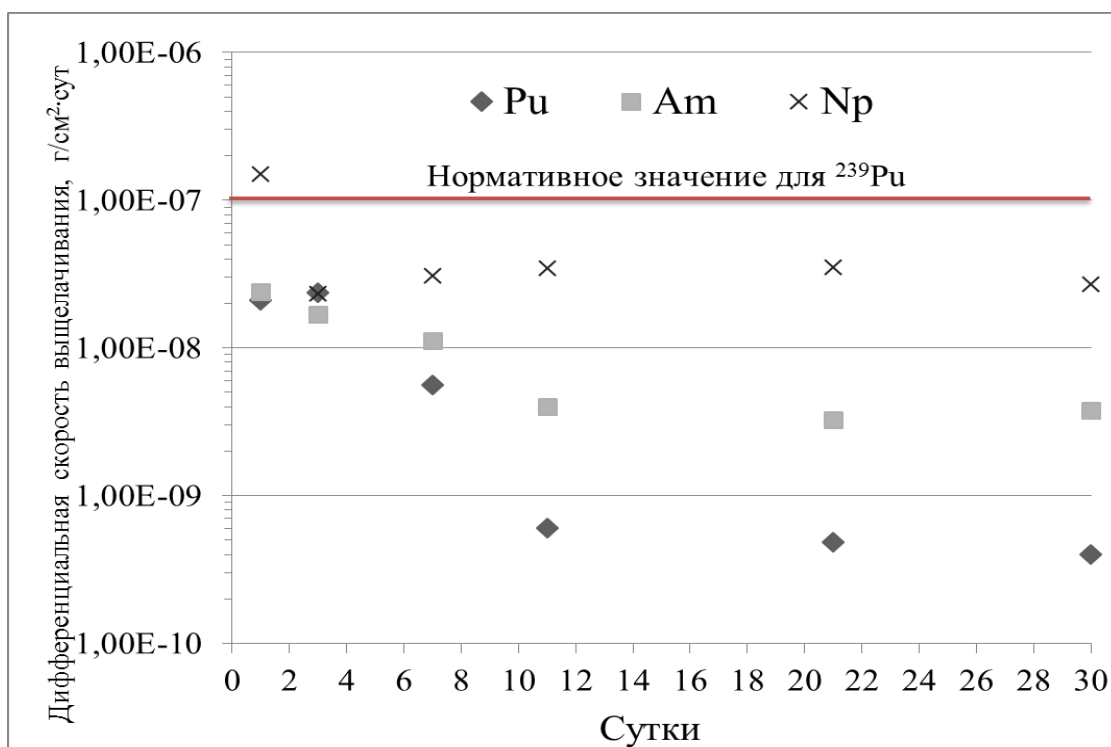


Рисунок 5.10 Дифференциальная скорость выщелачивания Np, Pu и Am из образцов серии VII (1з - 2з)

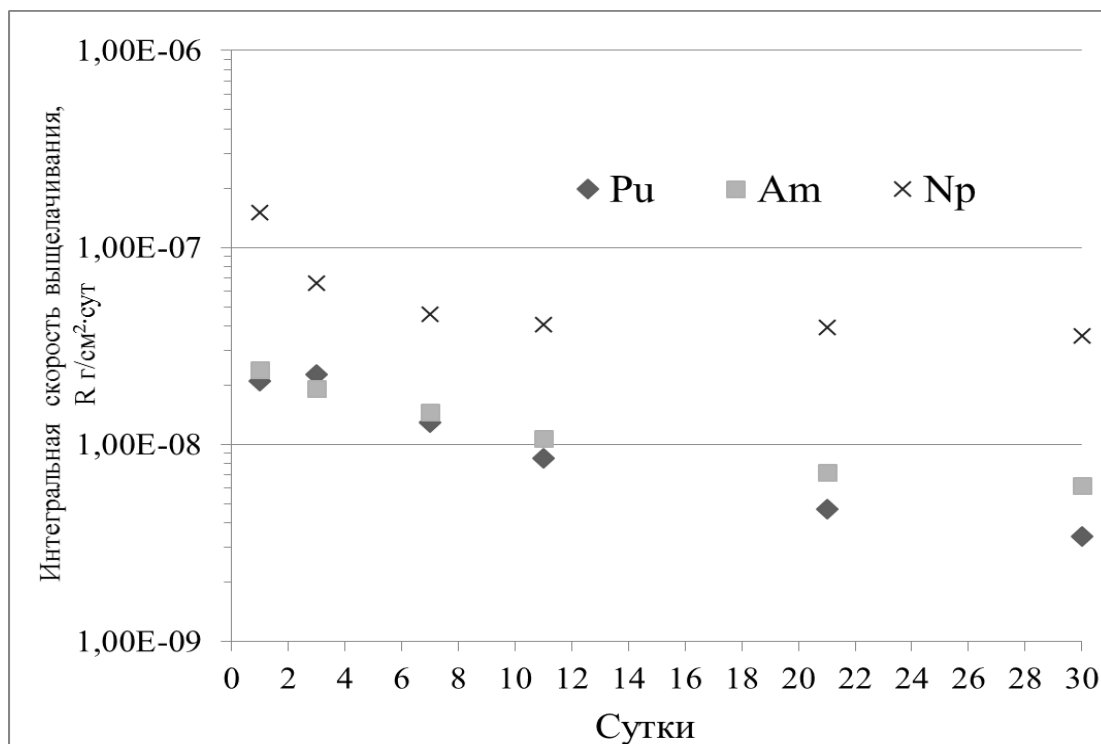


Рисунок 5.11 Интегральная скорость выщелачивания Np, Pu и Am из образцов серии VII (1з - 2з)

5.6 Заключение главы 5

- Показано, что введение урана в состав НАЖФ стекла влияет на его фазовый состав. Так, закаленные образцы стёкол остаются аморфными, но при отжиге стекла частично кристаллизуются. При отжиге стекла, содержащего 50 масс.% UO_3 , выделяется фаза, близкая по рентгеновским данным к ортофосфату алюминия-уранила, что указывает на достигнутый предел растворимости оксида урана в НАЖФ стекле.
- Введение урана приводит к изменениям анионного мотива стекла в зависимости от его содержания, и ионы урана оказывают деполимеризующее действие на сетку стекла. Показано, что при увеличении концентрации урана формируется собственная полианионная структура.
- В полученных стеклах уран демонстрирует сложное кристаллохимическое поведение, находясь в нескольких состояниях окисления, образование смеси $U(V)$ и $U(IV)$, по крайней мере частично, связано с восстановительным действием $Fe(II)$. При низких концентрациях урана, даже при введении его в виде UO_2 , часть его окисляется от $U(IV)$ до высоковалентных форм, независимо от присутствия в стеклах железа, определяющей является роль реакций с кислородом воздуха.
- Введение оксидов урана до 33,4 масс.% не приводит к снижению гидролитической устойчивости стекол. Скорость выщелачивания согласно стандарта РСТ (90 °С) как основных структурообразующих элементов (Na, Al, Fe, P), так и урана находится на уровне ($10^{-6} - 10^{-5}$ г/см²·сут).
- По данным РФЭС на поверхности приготовленных образцов нептуний находится преимущественно в форме $Np(IV)$, а также частично $Np(V)$. В то же время установлено, что плутоний присутствует в форме $Pu(IV)$, так и $Pu(III)$.
- Скорость выщелачивания из образцов стекла на 30-е сутки составляет для Np , Pu и Am , г/(см²·сут): $2,7 \cdot 10^{-8}$; $4,0 \cdot 10^{-9}$ и $3,8 \cdot 10^{-9}$, соответственно, что

соответствует действующим нормативным требованиям НП-019-15 для алюмофосфатного стекла (для Pu-239 – не более $1,0 \cdot 10^{-7}$ г/см²·сут).

Таким образом матрица (мол. %: 40 Na₂O, 10 Al₂O₃, 10 Fe₂O₃, 40 P₂O₅), выбранная на основе проведенных исследований и как показано обладающая необходимой кристаллизационной, радиационной и гидролитической устойчивостью может быть использована для практической иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов.

Выводы

1) Оптимальным составом стекла обладающим кристаллизационной, гидролитической и радиационной устойчивостью является следующий, мол.% 40 Na_2O , $10 \text{Al}_2\text{O}_3$, $10 \text{Fe}_2\text{O}_3$, $40 \text{P}_2\text{O}_5$. Структура анионного мотива закаленных стекол образована пиро- и ортофосфатными группами, связанными с тетраэдрами AlO_4 и октаэдрами FeO_6 и имеет вид соответствующий стеклообразному состоянию. Скорость выщелачивания структурообразующих элементов, определенная в соответствии с ГОСТ Р 52126, составляет: $1,7 \cdot 10^{-6}$; $5,7 \cdot 10^{-7}$; $6,2 \cdot 10^{-7}$; $6,3 \cdot 10^{-7}$ г/см²·сут, для Na, Al, Fe, P соответственно.

2) Введение оксидов РЗЭ в состав стекла до 9,1 масс.% не приводит к кристаллизации и не ухудшает гидролитическую устойчивость закаленных образцов. Скорость выщелачивания Na, Al, Fe, P согласно стандарта РСТ из закаленных образцов стекла находится не более $5,7 \cdot 10^{-6}$; $2,1 \cdot 10^{-6}$; $0,5 \cdot 10^{-6}$; $3,1 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут), соответственно. Скорость выщелачивания РЗЭ ($(0,2-0,8) \cdot 10^{-6}$ г/см²·сут), независимо от степени закристаллизованности образцов стекла. Основные стеклообразующие элементы – натрий, алюминий, фосфор – находятся в типичных для них состояниях окисления, железо в виде Fe(III) и Fe(II) в соотношении 5,6, а РЗЭ стабилизируются в стеклах в состоянии окисления (III).

3) Установлено, что предел растворимости оксида урана в стекле не менее 42,9 масс.% оксидов урана. Показано, что введение оксидов урана до 50 масс. % не приводит к кристаллизации закаленных стёкол, а до 5 масс.% - отожжённых образцов. Ионы урана оказывают деполимеризующее действие на анионный мотив сетки стекла. Показано, что при увеличении концентрации урана формируется собственная полианионная структура. Состояние окисления урана зависит от количества введённого оксида, но не зависит от вида оксида. Так соотношение U(VI)/U(IV,V) увеличивается – от 0,33 с содержанием оксидов урана 1 масс.% и до 19 – при 50 масс.% Введение оксидов урана до 33,4 масс.% не приводит к снижению гидролитической устойчивости стекол. Скорость выщелачивания Na, Al, Fe, P и урана, определенная в соответствии стандарта РСТ, находится на уровне 10^{-6} – 10^{-5} г/(см²·сут).

4) Установлено, что на поверхности приготовленных образцов нептуний находится преимущественно в формах Np(IV) и Np(V), при их соотношении 4:1. Плутоний присутствует как Pu(IV) и Pu(III) в соотношении 3:2. Скорости выщелачивания для Np, Pu и Am ($\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$): $2,7 \cdot 10^{-8}$; $4,0 \cdot 10^{-9}$ и $3,8 \cdot 10^{-9}$, соответственно, что соответствует нормативным требованиям для алюмофосфатных стёкол.

Список литературных источников

1. Дмитриев С.А., Стефановский С.В. Обращение с радиоактивными отходами: Учеб. пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2000. 125 с.
2. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. Под. ред. А.А. Вашмана и А.С. Полякова. М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. 172 с.
3. Bowan B.W. II, Joseph I., Matlack K.S. et. al. Test of Simultaneous Melt Rate and Waste Loading Enhancement for DWPF HLW Streams // Waste Management 2010 Conference, March 7-11, 2010, Phoenix, AZ. 2010. CD-ROM. ID 10254.
4. Глаголенко Ю.В., Дрожко Е.Г., Ровный С.И. Основные направления решения экологических проблем, связанных с текущей и прошлой деятельностью ФГУП «ПО «Маяк» // Вопр. радиац. безоп. 2006. №1. С. 23-34.
5. Федеральная целевая программа «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016 – 2020 годы и на период до 2030 года» / Департамент государственных целевых программ и капитальных вложений Минэкономразвития России URL: <http://fcp.economy.gov.ru/cgi-bin/cis/fcp.cgi/Fcp/ViewFcp/View/2016/448/> (дата обращения: 19.01.2018)
6. Фёдоров Ю.С., Куляко Ю.М., Блажева И.В. и др. Растворение ОЯТ ВВЭР-1000 в слабокислом растворе нитрата железа и извлечение актинидов и редкоземельных элементов растворами ТБФ //Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – №. 3. – С. 229-233.
7. Куляко Ю.М., Перевалов С.А., Трофимов Т.И. и др. Факторы, определяющие эффективность растворения керамических таблеток UO₂ в водных растворах нитрата железа //Радиохимия. – 2014. – Т. 56. – №. 3. – С. 210-213.
8. Stefanovsky S.V., Remizov M.B., Belanova E.A. et al. Phase Composition, Structure, and Hydrolytic Durability of Phosphate Glass Materials for Immobilizing Liquid Highly Active Waste Rich in IronGroup Elements // Glass Physics and Chemistry, 2015, Vol. 41, No. 5, P. 489–499.
9. Dacheux N., Clavier N., Ritt J. Behavior of thorium–uranium (IV) phosphate–diphosphate sintered samples during leaching tests. Part I–Kinetic study //Journal of nuclear materials. – 2006. – V. 349. – №. 3. – P. 291-303.

-
10. Joseph K., Jolley K., Smith R. Iron phosphate glasses: structure determination and displacement energy thresholds, using a fixed charge potential model //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2015. – V. 411. – P. 137-144.
 11. Pyo J.Y., Lee C.W., Park H.S. et al. Tellurite glasses for vitrification of technetium-99 from pyrochemical processing //Journal of Nuclear Materials. – 2017. - V. 493. P. 1-5.
 12. Caurant D., Loiseau P., Majérus O. et al. Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes, Nova Science Publishers, Inc., 2009, P. 445.
 13. Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности (НРБ-2009). М.: Ромпотребнадзор, 2009. 72 с.
 14. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010), утвержденные Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 26.04.2010 № 40.
 15. Очкин А.В., Бабаев Н.С., Магомедбеков Э.П. Введение в радиоэкологию. М.: ИздАТ, 2003, 200 с.
 16. Donald I. W. Waste immobilization in glass and ceramic based hosts: radioactive, toxic and hazardous wastes / I. W. Donald. – Wiley-Blackwell Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd., 2010. – 507 p.
 17. Андрюшин И. А., Юдин Ю. А. Обзор проблем обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом //Саров: изд-во ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». – 2010. -119 с.
 18. Tank waste retrieval, processing, and on-site disposal at three Department of Energy sites: Final report [Электронный ресурс] / Committee on the Management of Certain Radioactive Waste Streams Stored in Tanks at Three Department of Energy Sites: Nuclear and Radiation Studies Board : Division on Earth and Life Studies : National Research Council of the National Academy of Sciences. – Washington D.C.: The National Academies Press, 2006. – 214 p. URL: <http://www.wmsym.org/archives/2007/panels/48-05.pdf>. (дата обращения: 19.01.2018)

-
19. Бабаин В. А., Смирнов И. В., Аляпышев М. Ю. и др. Использование UNEX-процесса для переработки отходов с высоким содержанием редкоземельных элементов. I // Вопросы радиационной безопасности. – 2006. – № 3. – С. 3-12.
20. Логунов М.В., Дзекун Е. Г., Скобцов А. С. И др. Разработка и опытно-технологические испытания комплексной экстракционно-осадительной технологии фракционирования жидких высокоактивных отходов на ФГУП «ПО «Маяк»» // Вопр. радиац. безопас. – 2008. – № 4. – С. 3–15.
21. Salvatores M., Palmiotti G. Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: Achievements and challenges // Progress in Particle and Nuclear Physics. – 2011. – Т. 66. – №. 1. – С. 144-166.
22. Nishihara K., Nakayama S., Morita Y., et al. Impact of partitioning and transmutation on LWR high-level waste disposal // J. Nucl. Sci. Technol. – 2008. – V. 45, No. 1. – P. 84–97.
23. Мастрюкова Т. А., Артюшин ОИ О. И. Л., Тананаев И. Г. Рос. хим. ж //Ж. Рос. хим. об-ва им. ДИ Менделеева. – 2005. – Т. 49. – №. 2. – С. 86-96.
24. Верещагина Т. А. Микросферические сорбенты на основе ценосфер для иммобилизации жидких радиоактивных отходов в минералоподобной форме: диссертация ... доктора химических наук: 05.17.01 / Верещагина Татьяна Александровна; [Место защиты: Институт химии и химической технологии СО РАН - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки].- Красноярск, 2014.- 375 с.
25. Тананаев И. Г. Методы экстракции в радиохимической технологии и радиоэкологии. / DocPlayer.ru, 2017 URL: <http://docplayer.ru/75489218> (дата обращения: 12.05.2017)
26. Глаголенко Ю. В., Дзекун Е. Г., Дрожко Е. Г. и др. Стратегия обращения с радиоактивными отходами на производственном объединении «Маяк» // Вопросы радиационной безопасности. – 1996. – №. 2. – С. 3-11.
27. Пат. 2400846 Российская Федерация, МПК G21F9/28. Способ растворения некондиционного и/или отработавшего ядерного топлива [Текст] / Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Маликов Д. А., Мясоедов Б.Ф., Перевалов С.А., Самсонов М.Д.,

Трофимов Т.И.; заявитель и патентообладатель ГЕОХИ РАН (RU). - № 2009125329/06; заявл. 02.07.2009; опубл. 27.09.2010, Бюл. № 27. — 9 с. : ил.

28. The International Commission on Radiological Protection / Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 Unported License URL: <http://www.icrp.org/> (дата обращения: 19.01.2018)

29. Caurant D., Loiseau P., Majérus O. et al. Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes, Nova Science Publishers, Inc., 2009, P. 445.

30. Stefanovsky S.V., Yudintsev S.V., Giere R. et al. Nuclear Waste Forms // Energy, Waste and the Environment: A Geological Perspective. Geological Society, Special Publication. London. 2004. V.236. P. 37-63.

31. Waste Forms Technology and Performance: Final Report. Washington, D.C. The National Academies Press, 2011. 340 p.

32. Caurant D., Loiseau P., Majérus O. et al. Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes. New York: Nova Sci. Publ. 2009.

33. Ojovan M.I., Lee W.E. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation. Amsterdam: Elsevier, 2005. 310 p.

34. Винокуров С. Е. Минералоподобные матрицы для иммобилизации актинидов, выделенных из высокоактивных отходов : Дис. ... канд. хим. наук : 02.00.14 : Москва, 2004 131 с. РГБ ОД, 61:04-2/604

35. Nakamura H., Tashiro S. Progress Report on Safety Research of High Level Waste Management for the Period April 1982 to March 1983, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokyo, Rep. JAERI-M-83-076 (1983). Цит. по: Chemical Durability and Related Properties of Solidified High-Level Waste Forms. Tech. Rep. Ser. №257, Vienna: IAEA, 1985. - P. 43.

36. Hussain M., Kahl L. Incorporation of precipitation from treatment of medium level liquid radioactive waste into glass matrix or ceramics together with high level waste // Proc. Int. Symp. Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, 1979. (Chikalla T.D, Mendel J., Eds), US DOE, Washington, DC, Conf. 790420, 1979.

-
37. International Organization for Standardization. Draft International Standard, ISO/DIS-6961, 1979.
38. Oversby V.M., Ringwood A.E. Leaching studies on Synroc at 950 C and 2000 C // Radioact. Waste Manag. 1982. V.2. P.223-225.
39. US DOE, Nuclear Waste Materials Handbook (Test Methods), Technical Information Center, Washington, DC, Rep. DOE/TIC-11400. 1981.
40. Altenhein F.K., Lutze W., Ewing R.C. Long-Term Radioactivity Release From Solidified High-Level Waste-Part I: An Approach To Evaluating Experimental Data //MRS Online Proceedings Library Archive. – 1981. – Т. 11.
41. Chemical Durability and Related Properties of Solidified High-Level Waste Forms. Tech. Rep. Ser. №257, Vienna: IAEA, 1985. - P. 18
- 42 . ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – М.: Госстандарт России, 2003.
43. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT). ASTM Standard C 1285-94, ASTM, Philadelphia, 1994.
44. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В. и др. Магнийкалийфосфатный компаунд для иммобилизации радиоактивных отходов: фазовый состав, структура, физико-химическая и гидrolитическая устойчивость //Радиохимия. – 2018. – Т. 60. – №. 1. – С. 66-73.
45. Омеляненко Б.И. Лившиц Т.С, Юдинцев С.В. и др. Природные и искусственные минералы матрицы для иммобилизации актинидов //Геология рудных месторождений. – 2007. – Т. 49. – №. 3. – С. 195-217.
46. Обручиков А.В. Обращение с радиоактивными отходами: учеб. пособие/ А.В. Обручиков, Е.А. Тюпина – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 188 с.
47. Кобеко П.П. Аморфные вещества / П.П. Кобеко – Москва, Ленинград: Изд-во АН СССР, 1952. – 435 с.
48. Лебедев А. А. О полиморфизме и отжиге стекла // Тр. ГОИ. 1921. Т. 2. С. 1–26.

-
49. Zachariasen W.H. The atomic arrangement in glass // J. Am. Chem. Soc. – 1932. – V. 54. – № 10. – pp. 3841–3851.
50. Соболев И.А., Ожован М. И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г. Стекла для радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1999. 240 с.: ил.
- 51 . Ожован М., Полуэктов П. Применение стекол при иммобилизации радиоактивных отходов // Atomic-Energy.ru 2008- 2017. URL: <http://www.atomic-energy.ru/technology/33037> (дата обращения: 07.07.2017).
52. Мухин Е.Я., Гуткина Н.Г. Кристаллизация стекол и методы ее предупреждения. М.: Государственное издательство оборонной промышленности, 1960.
53. Галактионов А.Д., Фотиев А.А., Штин А.П., Ходос М.Я. Физико-химические свойства щелочных алюмофосфатных стекол. Сборник «Синтез и свойства соединений редких элементов 3-5 групп», - АН СССР, УНЦ, Свердловск, 1976, с.95-104.
54. Уотсон Д., Эрлбак Р. Удаление продуктов деления в стекле // Труды Второй Международной Конференции по Мирному Использованию Атомной Энергии. Женева, 1958. М. 1959. С. 187-200.
- 55 . Watson L.C., Aikin A.M., Bancroft A.R. The Permanent Disposal of Highly Radioactive Wastes by Incorporation into Glass // Disposal of Radioactive Wastes. Proc. Conf. Monaco, 16-21 Nov. 1959. Vienna: IAEA, 1960. V.1. P. 375-390.
- 56 . Брежнева Н.Е., Озиранер С.Н., Минаев А.А., Кузнецов Д.Г. Свойства фосфатных силикатных стекол для отверждения радиоактивных отходов // Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle. Vienna: IAEA, 1976. V.2. P. 85-94.
57. Characteristics of Solidified High Level Waste Products. Techn. Rep. Series No. 187. Vienna: IAEA, 1979.
58. Hench L.L., Clark D.E., Campbell J. High level Waste Immobilization Forms // Nucl. Chem. Waste Manag. 1984. V.5. P. 149-173.
59. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 351 с.
- 60 . Князев О.А., Никонов Б.С., Стефановский С.В. Особенности структуры остеклованных радиоактивных отходов // Перспект. Матер. 1996, №6. С. 92-98.

-
61. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1985. - 183 с.
62. Химическая технология стекла и ситаллов. Под ред. Н.М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1983. 432 с. ,
63. Veal B.W., Mundy J.N., Lam D.J. Actinides in silicate glasses. Handbook of the Physics and Chemistry of Actinides, Eds. A.J. Freeman and G.H. Lander, 1987, p. 271-309.
64. Maslakov K.I., Stefanovsky S.V., Teterin A.Yu. et al. X-Ray Photoelectron Study of Lanthanide Borosilicate Glass // Glass Physics and Chemistry, 2009, Vol. 35, pp. 21-27.
65. Matyunin Y. I., Alexeev O. A., Ananina T. N. Immobilization of plutonium dioxide into borobasalt, pyroxene and andradite compositions //GLOBAL 2001 International Conference on «Back End of the Fuel Cycle: From Research to Solutions», Paris. – 2001.
66. Wirkus C.D., Wilder D.R. Uranium-Bearing Glasses in the Silicate and Phosphate Systems // J. Nucl. Mat. – 1962. – V.5. – P. 140-146.
67. Hatch L.P., Weth G.C., Tuthill E.J. Ultimate Disposal of High-Level Radioactive Wastes – Fixation in Phosphate Glass with Emphasis on the Continuous Mode of Plant Operation // Treatment and Storage of High Level Radioactive Wastes. Vienna: IAEA, 1963. P. 531-542.
68. Brezhneva N.E., Minaev A.A., Oziraner S.N. Vitrification of High Sodium-Aluminum Wastes: Composition Ranges and Properties // Scientific Basis for Nuclear Waste Management. V.1, G.J. McCarthy (ed.), New York: Plenum Press, 1979. P. 43-50.
69. Sales B.C., Boatner L.A. Physical and Chemical Characteristics of Lead-Iron Phosphate Nuclear Waste Glass // J. Non-Cryst. Solids. – 1986. – V.79. – P. 83-116.
70. Day D.E., Wu Z., Ray C.S., Hrma P. Chemically Durable Iron Phosphate Glass Wasteforms // J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – V. 241. – P. 1-12.
71. Marasinghe G.K., Karabulut M., Ray C.S. et al. Properties and Structure of Vitrified Iron Phosphate Nuclear Wasteforms // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – V.263-264. –P. 146-154.

-
72. Kim C.W., Ray C.S., Zhu D. et al. Chemically Durable Iron Phosphate Glasses for Vitriifying Sodium Bearing Waste (SBW) Using Conventional and Cold Crucible Induction Melting (CCIM) Techniques // J. Nucl. Mater. – 2003. – V.322. – P. 152-164.
73. Kim C.W., Day D.E. Immobilization of Hanford LAW in Iron Phosphate Glass // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – V. 331. – P. 20-31.
74. Fukui T., Ishinomori T., Endo Y. et al. Iron Phosphate Glass as Potential Waste Matrix for High-Level Radioactive Waste // Proc. Waste Management. – 2003 Conference. February 23-27. Tucson.
75. Aloy A.S., Soshnikov R.A., Trofimenko A.V. et al. Iron-Phosphate Glass (IPG) Waste Forms Produced using Induction Melter with Cold Crucible // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2004. – V. 807. – P. 187-192.
76. Day D.E., Brow R.K., Ray C.S. et al. Iron Phosphate Glass for Vitriifying Hanford AZ102 LAW in Joule Heated and Cold Crucible Induction Melters // Proc. Waste Management 2012 Conf. February 26 – March 1, 2012. Phoenix, AZ. – 2012. CD-ROM. Paper 12240.
77. Гладушко О.А., Горбачев В.В., Зибарова Т.А. Исследование структуры стекол системы $P_2O_5-B_2O_3-Al_2O_3$ методом ИК-спектроскопии // Физика и химия стекла – 1982. –Т. 6. – №1. – С.113-115.
78. Штин А.И., Долинский А.И., Слепухин В.К. Стеклообразование и некоторые свойства стекол в системе $K_2O-Al_2O_3-P_2O_5-TiO_2$. Физика и химия стекла. – 1977. – Т.6. – № 1. – С.67-73.
- 79 . Вашман А.А. Структурное и валентное состояние ионов железа в натрийалюмофосфатном стекле // Атомная энергия. – 1994. –Т.76. – №. 6. С. 485-490.
80. Kowada Y., Adashi H., Minami T. Electronic states and chemical bonding in phosphate glasses. - J. Phys. Chem., 1993, v.97, p.8989-8992.
81. Karabulut M., Marasinghe G. K., Ray C. S. et al. An investigation of the local iron environment in iron phosphate glasses having different Fe (II) concentrations //Journal of non-crystalline solids. – 2002. – Т. 306. – №. 2. – С. 182-192.

-
82. Минаев А.А. Рентгенографическое исследование поведения железа при остекловывании радиоактивных отходов // Радиохимия – 1979. – № 1. – С.28-32.
83. Иванов И.П., Котова Н.П. Исследование устойчивости Na Al -фосфатного стекла, содержащего радиоактивные изотопы Sr и Cs, в контакте с водой при $T = 25$ – 350°C и $P = P_{\text{sat}} - 500$ бар // Радиохимия. – 1999. – Т. 41. – № 1. – С. 90 - 94.
84. Meaker T.F., Peeler D.K., Marra J.C. et al. Actinide solubility in lanthanide borosilicate glass for possible immobilization and disposition // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1997. – V.465. – P. 1281-1286.
85. Bates J.K., Ellison A.J., Emery J.W., Hoh J.C. Glass as a waste form for the Immobilization of plutonium. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1996, – V.412. – P. 57-64.
86. Chamberlain D.B., Hanchar J.M., J.W. Emery, et al. Development and testing of a glass waste form for the immobilization of plutonium // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1997. – V.465. – P. 1229-1236.
87. Bibler N. E., Ramsey W.G., Meaker T.F. et al. Durabilities and microstructures of radioactive glasses for immobilization of excess actinides at the Savannah River site //MRS Online Proceedings Library Archive. – 1995. – Т. 412.
88. Mesko M.G., Meaker T.F., Ramsey W.G. et al. Optimization of lanthanide borosilicate frit compositions for the immobilization of actinides using a Plackett-Burman/simplex algorithm design // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1997. – V. 465. – P. 105-110.
89. Rudisill T.S., Pareizs J.M., Ramsey W.G. Americium/curium extraction from a lanthanide borosilicate glass // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1997. – V.465. – P.111-116.
90. Алой А.С., Баранов С.В., Логунов М.В. и др. Источники гамма-излучения с цезием-137. Свойства, производство, применение. Озерск, 2013. 232 с.
91. Gin S., Abdelouas A., Criscenti L.J., et. al. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass // Materials Today. – 2013. – V. 16. – N. 6. – Pp. 243 – 248.
92. Gin S., Beaudoux X., Angeli F., et. al. Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides // Journal of Non-Crystalline Solids – 2012. – N. 358. – Pp. 2559 – 2570.

-
93. Белюстин А.А., Шульц М.М. Взаимодиффузия катионов и сопутствующие процессы в поверхностных слоях щелочносиликатных стекол, обработанных водными растворами // Физика и химия стекла. – 1983. – Т. 9. – Вып. 1. – С. 3-27
94. Perret D., Crovisier J.-L., Stille P. Thermodynamic stability of waste glasses compared to leaching behaviour // Applied Geochemistry. - 2003. - V. 18. - Pp. 1165 – 1184.
95. Никандрова М. В. Механизм фиксации высокоактивных отходов в измененном поверхностном слое боросиликатного стекла: диссертация ... кандидата Химических наук: 02.00.14 / Никандрова Мария Владимировна; [Место защиты: Санкт-Петербургский государственный университет], 2016.- 155 с.
96. Grambow B. A general rate equation for nuclear waste glass corrosion // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1985. - Vol. 44. - Pp. 15–27.
97. Abratis P. K., McGrail B. P., Trivedi D. P. et. al. The kinetics and mechanisms of simulated British Magnox waste glass dissolution as a function of pH, silicic acid activity and time in low temperature aqueous systems // Applied Geochemistry. – 2000. – V. 15. – P. 1399–1416.
98. Grambow B., Muller R. First order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment // Journal of nuclear materials. - 2001. - V. 298. - Pp. 112 – 124.
99. Jollivet P., Angeli F., Cailleteau C. Investigation of gel porosity clogging during glass leaching // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2008. - V. 354. - P. 4952 – 4958.
100. Neeway J., Abdelouas A., Grambow B. Schumacher S. Dissolution mechanism of the SON68 reference nuclear waste glass: new data in dynamic system in 132 silica saturation conditions // Journal of Nuclear Materials. – 2011. – V. 415.- P. 31–37.
101. Jegou C., Gin S., Larche F. Alteration kinetics of simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate // Journal of nuclear materials. - 2000. - V. 280. - P. 216 – 229.
102. Rebiscoul D., Van der Lee A., Rieutord F., et. al. Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration: new evidence of a gel as a diffusive barrier // Journal of Nuclear Materials. – 2004 – V. 326. – P. 9–19.

-
103. Cailleteau C., Angeli F., Devreux F., et. al. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms // *Nature Materials*. – 2008. – V. 7. – P. 978–983.
104. Frugier P., Gin S., Minet Y., et. al. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: current state of knowledge and basis of the new GRAAL model // *Journal of Nuclear Materials*. – 2008. – V. 380. – P. 8–21.
105. Hunter F.M.I., Hoch A.R., Heath T.G. et. al. Review of glass dissolution models and application to UK glasses // www.nda.gov.uk URL: <http://www.nda.gov.uk/publication/review-of-glass-dissolution-models-and-application-to-uk-glasses/> (дата обращения 07.07.2017).
106. Poluektov P. P., Schmidt O. V., Kascheev V. A. et al. Modelling aqueous corrosion of nuclear waste phosphate glass // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. – Т. 484. – С. 357-366.
107. Möbus G., Ojovan M., Cook S. et al. Nano-scale quasi-melting of alkali-borosilicate glasses under electron irradiation // *Journal of Nuclear Materials*. – 2010. – Т. 396. – №. 2-3. – С. 264-271.
108. Chromcikova, M., Vokelova, J., Michalkova, J., et al. Chemical Durability of Gamma-Irradiated Glass Fibrous Insulation // *Nuclear Technology*. – 2016. – Т. 193. – №. 2. – С. 297-305.
109. Abdelouas A., Ferrand K., Grambow B., et. al. Effect of gamma and alpha irradiation on the corrosion of the French borosilicate glass SON 68 // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2004. - V. 807. - Pp. 171 – 180.
110. Van Iseghem P., Valcke E., Lodding A. In situ testing of the chemical durability of vitrified high-level waste in Boom Clay formation in Belgium: discussion of recent data and concept of a new test // *Journal of Nuclear Materials*. – 2001. - V. 298. - № 1. - Pp. 86 – 94.
111. Lemmens K., Van Iseghem P. The effect of gamma radiation on the dissolution of high-level waste glass in Boom Clay // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2001. - V. 663. - Pp. 175 - 182.

-
112. Pederson L.R., McVay G.L. Influence of gamma-radiation on leaching and simulated nuclear waste glass: temperature and dose rate dependence in deaerated water // Journal of the American Ceramic Society. - 1983. - V. 66. - Pp. 863 - 867.
113. Bibler N.E., Kelley J.A. Effect of internal alpha radiation on borosilicate glass containing savannah River Plant waste // Savannah River Laboratory. – Report № DP-1482, 1978.
114. Van Iseghem P., Valcke E., Lodding A. In situ testing of the chemical durability of vitrified high-level waste in Boom Clay formation in Belgium: discussion of recent data and concept of a new test // Journal of Nuclear Materials. – 2001. - V. 298. - № 1. - Pp. 86 – 94.
115. Ojovan M.I., Lee W. Alkali ion exchange in γ -irradiated glasses // Journal of Nuclear Materials. - 2004. - V. 335. - Pp. 425 – 432.
116. Brezneva N. E., Minaev A. A., Oziraner S. N. Vitrification of high sodium-aluminum wastes: Composition ranges and properties //Scientific Basis for Nuclear Waste Management. – Springer US, 1979. – С. 43-50.
117. Стефановский С. В., Стефановская О.И., Кадыко М.И. и др. Влияние условий синтеза на фазовый состав и структуру натрий-алюмо-железофосфатных стекол //Вопросы радиационной безопасности. – 2015. – №. 3. – С. 56-66
118. Wong J. Glass Structure by Spectroscopy [Text] / J. Wong, C.A. Angell//Marcel Dekker, Inc. New York – Basel. – 1976. – 863 p.
119. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры минералов [Текст] / И.И. Плюснина // М.: Издательство Московского университета. – 1977. – 175 с.
120. Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С. Колебательные спектры сложных окислов. Л.: Наука, 1975. 296 с.
121. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A. Sixth edition, Wiley, USA, 2009. 419 p.
122. Rokita M., Handke M., Mozgawa W. // J. Mol. Struct. 2000.Vol. 555. P. 351–356.
123. Glazkova Y. S., Kalmykov S. N., Presnyakov I. A.et al. Oxidation state and local environment of iron and hydrolytic stability of multicomponent aluminum-iron-phosphate

-
- glasses for immobilization of high-level waste //Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. – Т. 7. – №. 3. – С. 444-452.
124. Matsnev M. E., Rusakov V. S. SpectrRelax: an application for Mössbauer spectra modeling and fitting //AIP Conference Proceedings. – AIP, 2012. – Т. 1489. – №. 1. – С. 178-185.
125. Karabulut M., Marasinghe G. K., Ray C. S. et al. An investigation of the local iron environment in iron phosphate glasses having different Fe (II) concentrations //Journal of non-crystalline solids. – 2002. – Т. 306. – №. 2. – С. 182-192.
126. Oziraner S. N. Minaev A. A., Kuznetsov D. G. et al. Comparison of some properties of phosphate and silicate glasses intended for vitrification of aluminium containing radioactive wastes. – 1976.
127. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности, НП-019-15, Ростехнадзор, 2015
128. Vereshchagina T. A., Vasilieva N. G., Anshits A. G. Geocological Approach to the Choice of Mineral-Like Matrices as Radionuclide Containers for Permanent Burial in Granitoids // Chemistry for Sustainable Development. – 2008. – №16. – P. 359–373.
129. Ewing, R. C. Phosphates as nuclear waste forms / R. C. Ewing, L. M. Wang // Reviews in Mineralogy & Geochemistry ; edited by M. J. Kohn, J. Rakovan, J. M. Hughes. – 2002. – № 48. – P. 673–699.
130. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений // Пер. с англ. под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир. – 1966. – 411 с.
131. Bruckner R., Chun H. U., Goretzki H. et al. XPS measurements and structural aspects of silicate and phosphate glasses //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1980. – Т. 42. – №. 1-3. – С. 49-60.
132. Farges F., Ponader C. W., Calas G. et al. Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: II. UIV, UV, and UVI //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1992. – Т. 56. – №. 12. – С. 4205-4220.

-
133. Jollivet P., Den Auwer C., Simoni E. Evolution of the uranium local environment during alteration of SON68 glass // *Journal of nuclear materials*. – 2002. – Т. 301. – №. 2-3. – С. 142-152.
134. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*. – 1976. – Т. 32. – №. 5. – С. 751-767.
135. Глазкова Я.С., Калмыков С.Н., Пресняков И.А. и др. // *ДАН*. 2015. Т. 463, №1. С. 58-62.
136. Day D.E., Ray C.S. A Review of Iron Phosphate Glasses and Recommendations for Vitriifying Hanford Waste. Report INL/EXT-13-30839. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, 2013.
137. Day D., Wu Z., Ray C. et al., Chemically durable iron phosphate glass wastefoms. *J. Non-Cryst. Solids* 241(1), 1–12 (1998). doi:10.1016/S0022-3093(98)00759-5
138. Fukui T., Ishinomori T., Endo Y. et al. Iron Phosphate Glass as Potential Waste Matrix for High-Level Radioactive Waste // *Waste Management '03 Conference*, February 23-27, 2003. Tucson, AZ. 2003.
139. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Utkin I.O. XPS study of the An5f electronic states in actinide (Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk) compounds // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2002. – Т. 39. – №. sup3. – С. 140-143.
140. Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A.Yu. et al. Electronic structure and chemical bonding in PuO₂ // *Physical Review B*. – 2013. – Т. 87. – №. 24. – С. 245108.
141. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Ivanov K.E. et al. X-ray photoelectron spectra structure and chemical bond nature in NpO₂ // *Physical Review B*. – 2014. – Т. 89. – №. 3. – С. 035102.
142. Naumkin A., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S., Powell C. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database / U.S. Secretary of Commerce. 2012. URL: <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
143. Karim D. P., Lam D. J., Diamond H. et al. Xps valence state determination of Np and Pu in multicomponent borosilicate glass and application to leached 76–68 waste glass surfaces // *MRS Online Proceedings Library Archive*. – 1981. – Т. 6. –p. 67.

-
144. Lam D. J., Veal B. W., Paulikas A. P. X-ray photoemission spectroscopy (XPS) study of uranium, neptunium and plutonium oxides in silicate-based glasses. – Argonne National Lab., 1982. – №. CONF-820909--20.
145. Naumkin A., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S., Powell C. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database / U.S. Secretary of Commerce. 2012. URL: <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
146. Teterin Y. A., Teterin A. Y. The structure of X-ray photoelectron spectra of light actinide compounds //Russian chemical reviews. – 2004. – Т. 73. – №. 6. – С. 541-580.
147. Власова, Н. В., Ремизов, М. Б., Козлов, П. В. и др. Исследование химической устойчивости алюмофосфатных стёкол, имитирующих отверждённые ВАО, подлежащие возврату зарубежным поставщикам ОЯТ //Вопросы радиационной безопасности. – 2017. – №. 3. – С. 32-37.
148. Veal B. W., Mundy J. N., Lam D. J. Actinides in silicate glasses //Handbook on the physics and chemistry of the actinides. Vol. 5. – 1987.
149. Shirley D. A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold //Physical Review B. – 1972. – Т. 5. – №. 12. – С. 4709.