= утилизация и захоронение отходов ==

УДК 621.039.7

# УСТОЙЧИВОСТЬ БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С ИМИТАТОРАМИ РАДИОНУКЛИДОВ В ВОДЕ

© 2024 г. В. И. Мальковский<sup>1,\*</sup>, С. В. Юдинцев<sup>1,\*\*</sup>, М. С. Никольский<sup>1,\*\*\*</sup>, О. И. Стефановская<sup>2,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер. 35, Москва, 119017 Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31, к. 4, Москва, 119071 Россия \*E-mail: malkovsky@inbox.ru \*\*E-mail: yudintsevsv@gmail.com \*\*\*E-mail: mnickolsky@gmail.com \*\*\*\*E-mail: olga-stef@yandex.ru Поступила в редакцию 24.04.2024 г. После доработки 11.07.2024 г. Принята к публикации 10.10.2024 г.

Скорости выщелачивания элементов из B-Si стекла с имитаторами радионуклидов при 90°С через 14 суток снижаются на 1-2 порядка из-за образования на его поверхности гелевого слоя. Устойчивость стекла в воде после ее контакта с бентонитом ниже, чем в дистиллированной воде. Изменение стекла определяют: диффузия воды, обмен щелочных металлов и протонов, гидролиз и разрыв связей атомов сетки стекла, появление геля, насыщение раствора кремнеземом и глиноземом, осаждение вторичных фаз. Имитаторы радионуклидов в основном остаются в гелевом слое, а B, щелочные металлы, U и Mo в высших степенях окисления накапливаются в растворе. Заметная доля имитаторов радионуклидов в продуктах выщелачивания стекла находится в составе коллоидов.

Ключевые слова: радионуклиды, имитаторы, стекломатрица, выщелачивание, коллоиды

DOI: 10.31857/S0869780924050061 EDN: QPFLXQ

## введение

В связи с ограничениями на выбросы парниковых газов в течение десятилетий атомные станции (АЭС) будут важной частью мировой энергетики [30]. На завершающей стадии замкнутого ядерного топливного цикла образуются жидкие высокорадиоактивные отходы (ВАО) переработки отработавшего ядерного топлива, которые предполагается изолировать от биосферы в глубоких подземных хранилищах. Для этого жидкие ВАО иммобилизуют в стекломатрицы Al-Р (Россия) или B-Si (другие страны) состава [4, 8, 13-20, 27, 31, 32, 34 и др.]. Высокая термостойкость B-Si стекол позволяет включать в них больше радиоактивных компонентов, чем в Al-P матрицу, что повышает эффективность перевода жидких ВАО в твердые формы. Поэтому в России также изучают свойства B-Si стеклообразных матриц [1, 6, 18, 35], однако число публикаций невелико и любые новые данные представляют интерес.

В национальных программах захоронения остеклованных ВАО основное внимание уделяется хранилищам шахтного типа [4, 16, 33], которые

представляют собой систему горизонтальных галерей на глубине нескольких сотен метров, соединенную с поверхностью стволами для транспортировки ВАО и эксплуатации хранилища. Контейнеры с ВАО предполагается помещать в короткие скважины в основании галерей. В пространство между контейнерами и стенками скважин помещают буферный материал на основе бентонита [2, 4, 10, 12, 16, 35]. После консервации хранилище заполнят подземные воды, которые просочатся через слой бентонита и после коррозии контейнера начнут контактировать с остеклованными ВАО [15, 16, 35]. В работах [2, 7] изучалось их воздействие на Al-P стекло. Поскольку в России B-Si стекла считаются альтернативой Al-P стеклам, то вопрос о влиянии бентонита на выщелачивание B-Si стеклообразных матриц ВАО имеет большое практическое значение.

В ряде стран предполагается размещать хранилище в глинистых толщах [15–17, 28]. В работе [28] изучен вопрос о влиянии глинистых материалов на выщелачивание B-Si стекол

SON68 – неактивного аналога стекла R7T7 (Франция). В одном опыте выщелачивание осуществляли дистиллированной водой, в другом – водой, равновесной с глиной. Сравнение результатов показало, что контакт воды с глиной увеличивает интенсивность выщелачивания стекла на порядок. Отмечалось существенное снижение концентрации Мд в растворе со временем за счет его осаждения на поверхности стекла. Наблюдалась корреляция между количествами осажденного Mg и Si, поступающими в раствор из стекла, из чего сделан вывод, что рост выщелачивания в присутствии глин вызван осаждением силиката магния на поверхности стекла. В дистиллированной воде Al и Si выщелачиваются из стекла SON68 слабее, чем Na, B и Li. В результате на поверхности формируется слой измененного стекла, обогащенный Al и Si, обедненный Na, B и Li, что замедляет выщелачивание. Осаждение силикатов магния приводит к снижению концентрации Si в измененном слое. Это ведет к уменьшению его толщины и увеличению проницаемости, с чем связан рост интенсивности выщелачивания в присутствии глины. Однако эти результаты не дают полного ответа на вопрос о влиянии бентонита на устойчивость стекла и, особенно, доле коллоидной формы имитаторов радионуклидов в растворах.

В Европе предполагается захоранивать остеклованные ВАО в юрских глинах келловейскооксфордского ярусов, поэтому изучалось выщелачивание B-Si стекла в их присутствии [15, 16, 27]. За индикатор степени растворения принят бор, поскольку он поступает в раствор только из стекла, а его сорбция продуктами изменения стекла незначительна. Полученные результаты неоднозначны. С одной стороны, интенсивность выщелачивания B-Si-стекла в присутствии глины увеличилась в 4 раза, с другой – с ростом соотношения масс глины и стекла в эксперименте концентрации В в растворе могли снижаться. Отмечается, что на результаты эксперимента влияют примеси в глинах и реакции с кислородом воздуха.

В работе [18] изучалось влияние взаимодействия воды с разными минералами на характер изменения стекломатриц. Перед опытом вода сутки контактировала с бентонитом, цеолитом или каолинитом, затем проводилось выщелачивание образцов Al-P и B-Si стекол. Данные о влиянии растворов на интенсивность выщелачивания в этой работе не приведены.

Нами изучено выщелачивание B-Si стекол водой до и после ее контакта с бентонитом. Цель работы — анализ изменения интенсивности выщелачивания стекломатрицы в таком растворе по сравнению с дистиллированной водой, а также доли и состава коллоидных форм элементов имитаторов радионуклидов в растворах.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В опытах применяли дистиллированную воду и воду после контакта с бентонитом (Месторождение 10-й Хутор, Хакасия), далее бентонитовая вода (отношение масс вода – бентонит 2 : 1, 13 сут, 90°С), состоящего из монтмориллонита (~77%), кварца (~13%), остальное – альбит, каолинит и кальцит. Состав бентонита (масс. %): 1.0 Na<sub>2</sub>O, 3.0 MgO, 18.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 61.7 SiO<sub>2</sub>, 1.0 K<sub>2</sub>O, 2.2 CaO, 0.7 TiO<sub>2</sub>, 0.1 MnO, 4.2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, потери при прокаливании – 7.9 %. Полученная бентонитовая вода имеет состав, мг/л: Na - 280, Mg - 10.0, Al – 1.8, Si – 10.3, K – 13.7, Ca – 15.5, Fe – 1.0. При выщелачивании B-Si стекла использовалась нефильтрованная бентонитовая вода. Это сделано для соответствия параметров эксперимента реальным условиям выщелачивания остеклованных ВАО в подземном хранилище. Стекло расчетного состава (масс.%): 2.8 Li<sub>2</sub>O, 14.4 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 13.4 Na<sub>2</sub>O, 2.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 45.6 SiO<sub>2</sub>, 2.4 CaO, 0.5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5 NiO, 0.6 SrO, 2.4 ZrO<sub>2</sub>, 2.2 MoO<sub>3</sub>, 1.5 Cs<sub>2</sub>O, 0.8 BaO, 1.0 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.0 CeO<sub>2</sub>, 4.0 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5 UO<sub>2</sub> изготовлено из смеси оксидов и солей. Шихту спекали 0.5 ч при 700°С, плавили 2 ч при 1150°С и сливали на металлическую плиту для закалки. Образцы размером  $10 \times 10 \times 5$  мм помещали в Ті автоклав с тефлоновой вставкой, добавляли 25 мл воды и выдерживали при 90°С, смену раствора проводили через 1 и 3 суток, общая длительность опыта составила 14 суток. Этот срок выбран с учетом того, что главные изменения стекла и раствора при 90°С происходят за первые десятки суток [6, 11, 21, 23]. Стекло изучали в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ/ЭДС), состав раствора после опыта определен на атомно-эмиссионном спектрометре (ICP-AES) и масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Доли коллоидной формы элементов в растворе определяли его фильтрованием через мембраны с диаметром пор 450 и 25 нм и последующим анализом фильтрата методами ICP-AES и ICP-MS.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По данным СЭМ/ЭДС анализа исходное стекло однородно (рис. 1а) и имеет состав, близкий к расчетному (табл. 1). После контакта с раствором на его поверхности возникает пленка толщиной первые микроны (рис. 1б, в), известная как "гелевый слой" [17-19, 21, 32]. В гелевом слое имеется большое количество воды, на воздухе она испаряется с уменьшением объема, что ведет к фрагментации гелевого слоя, особенно в опыте с бентонитовой водой (см. рис. 1в). Составы стекла и гелевого слоя пересчитаны на сумму в 100 масс. % (см. табл. 1), в анализах не учтены легкие элементы (H, Li, B). Гелевый слой, по сравнению со стеклом, содержит меньше Na и Mo, больше Al, Ca, Fe, Zr и P3Э. Наличие в геле воды затрудняет сравнение содержаний элементов



**Рис. 1.** СЭМ изображение стекла до (а – показаны площадки ЭДС анализа) и после (б, в) его контакта с дистиллированной (б) и бентонитовой (в) водой при 90°С в течение 14 сут.

в нем и в стекле. Рассмотрим данные о составах растворов после опытов, поскольку именно они характеризуют устойчивость матрицы (табл. 2–5).

По содержанию в растворе выделяются три группы элементов: Al, Na, Si, Ca, Cs, Mo (тысячи мкг/л), Fe, Ba, Cr, Ni, Sr (сотни мкг/л), U, Zr, P3Э (десятки и единицы мкг/л). Для одних элементов (Al, Na, Si, Fe, Cr, Cs, Mo, U) содержания в нефильтрованных растворах растут со временем взаимодействия, т.е. производная их концентраций по времени положительна, но у части из них (Al, Si, Fe, Ca, Ba, Ni, Sr) скорость роста замедляется (т.е. величина производной концентрации по времени, оставаясь положительной, уменьшается). Наименьшая концентрация характерна для P3Э и Zr. Фильтрование снижает концентрацию в растворе большинства элементов (кроме Na, Cr, Cs и Mo). Наиболее заметно это для Al, Si, Sr, Ba, Zr и U, слабее фильтрование влияет на содержание Ca и Fe (см. табл. 2, 3).

В опытах с бентонитовой водой концентрация элементов матрицы в растворах выше, особенно Na, Ca и Si, появляются Mg и K в связи с поступлением из бентонита (см. табл. 4). В них выше содержания имитаторов радионуклидов, чем в опытах с дистиллированной водой.

Фильтрование снижает содержание РЗЭ, Zr, Ni, Sr (см. табл. 5) в растворе, содержания других элементов ВАО меняются слабее. Для первых можно предположить высокую долю коллоидов, остальные элементы находятся преимущественно в растворенном виде.

**Таблица 1.** Составы образца (масс. %) до и после контакта с раствором (без учета В, Li и H): 1 – гелевый слой, 2 – стекло под гелевым слоем. Остальное – кислород до суммы 100 масс. %. Пределы обнаружения:  $\sigma_{\text{вес.}\%} < 0.1$ 

Образец		Na	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Ni	Sr
		Эл	ементы ст	екломатри	цы	продукты коррозии и деления			
Исходное стекло		9.81	1.81	25.52	1.57	0.29	1.28	0.34	0.89
Дистиллиро- ванная вода	1	2.13	2.39	26.30	2.24	0.55	2.41	0.25	1.08
	2	4.27	2.68	28.05	2.07	0.39	1.66	0.28	1.10
Бентонитовая вода	1	2.06	2.99	20.51	2.57	0.56	3.92	0.90	1.28
	2	8.99	2.17	25.88	1.82	0.37	1.53	0.39	1.04
Образец		Zr	Мо	Cs	Ba	La	Ce	Nd	U
		npo	дукты деле	ения и корро	зии	продукты деления и актиниды			
Исходное стекло		1.73	1.43	1.52	0.56	0.63	2.25	2.62	0.47
Дистиллиро-	1	4.41	0.68	1.43	0.91	1.50	5.16	5.86	0.69
ванная вода	2	2.54	1.10	1.53	0.78	0.90	3.00	3.58	0.66
Бентонитовая вода	1	5.46	0.77	1.10	1.18	1.89	6.70	7.91	1.23
	2	1.92	1.61	1.69	0.69	0.80	2.69	3.20	0.55

Элемент	Первые сутки контакта				+3 сут.		+10 сут.		
	Исх.	450 нм	25 нм	Исх.	450 нм	25 нм	Исх.	450 нм	25 нм
Na	8.24	7.81	7.30	9.95	9.68	10.4	22.4	19.5	22.7
Al	0.49	0.23	0.26	0.99	0.28	0.25	1.17	0.23	0.21
Si	1.89	2.77	2.42	9.00	2.94	2.78	12.5	5.63	3.75
Ca	3.09	3.24	3.41	3.12	2.54	4.04	3.50	1.91	2.36
Fe	0.56	0.46	0.25	0.62	1.41	0.67	0.74	0.40	0.55
* 0	IGD IE	a	-	3.1	11 G E	0.01 /	<u> </u>		

Таблица 2. Концентрации элементов матрицы (мг/л), дистиллированная вода, ICP-AES\*

\* Здесь и далее для ICP-AES пределы обнаружения для Na, Al, Ca, Fe- 0.01 мг/л, для Si- 0.005 мг/л

Таблица 3. Концентрации имитаторов отходов (мкг/л), дистиллированная вода, ICP-MS\*

Элемент	Первые сутки контакта			+3 сут.			+10 сут.		
	Исх.	450 нм	25 нм	Исх.	450 нм	25 нм	Исх.	450 нм	25 нм
Ba	827	513	773	1665	697	319	1045	408	612
Ce	0.8	0.6	0.4	0.9	0.8	0.6	1.2	0.6	0.6
Cr	45	34	34	87	77	75	202	175	199
Cs	704	640	519	1196	1025	923	2430	1864	1932
La	0.3	0.1	< 0.05	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1	0.1
Мо	982	939	840	1500	1463	1458	3492	3035	3422
Nd	0.8	0.2	0.2	0.6	0.3	0.2	0.5	0.3	0.2
Ni	196	212	330	496	347	233	383	81	259
Sr	89	60	43	210	107	79	178	77	56
Zr	5.1	1.0	1.3	1.7	2.0	1.3	1.5	0.9	0.8
U	5.4	2.0	0.5	19	8.9	2.8	46	29	32

\* Здесь и далее для ICP-MS пределы обнаружения элементов равны, мкг/л: Ba - 0.08, Ce - 0.011, Cr - 0.5, Cs - 0.016, La - 0.05, Mo - 0.1, Nd - 0.002, Ni - 0.3, Sr - 0.04, Zr - 0.01, U - 0.01.

Таблица 4. Концентрации элементов матриць	ы (мг/л), бентонитовая вода,	<b>ICP-AES</b>
---	------------------------------	----------------

Элемент	Первые сутки контакта				+3 сут		+10 сут		
	Исх.	450 нм	25 нм	Исх.	450 нм	25 нм	Исх.	450 нм	25 нм
Na	437	622	331	181	484	108	192	189	253
Mg*	16.70	4.32	4.12	4.47	1.23	1.07	7.52	0.42	1.61
Al	6.89	0.42	0.26	1.81	0.40	0.40	3.04	10.6	32.7
Si	37.10	59.44	10.20	8.53	22.6	8.12	14.7	12.4	35.4
K*	20.3	28.5	19.90	8.64	23.3	8.89	6.63	5.97	11.1
Ca	32.3	23.7	25.80	9.68	12.75	9.67	9.44	2.87	11.6
Fe	2.07	0.20	0.48	0.76	0.19	0.44	1.23	0.45	1.38

\* Элементы, перешедшие в раствор из бентонита.

#### МАЛЬКОВСКИЙ и др.

Элемент	Первые сутки контакта				+3 сут.		+10 сут.			
	Исх.	450 нм	25 нм	Исх.	450 нм	25 нм	Исх.	450 нм	25 нм	
Ba	1156	1129	632	438	630	1830	1141	761	1995	
Ce	114	47	2	42	155	7.0	145	49	5.4	
Cr	231	361	191	185	545	510	691	734	1019	
Cs	2977	4450	1632	1907	5071	3236	7110	4021	4696	
La	59	2.1	2.1	24	1.1	4.6	90	1.2	138	
Nd	138	47	2.0	59	159	12.7	213	48	91	
Ni	576	139	63	207	78	185	973	111	1466	
Sr	1783	1169	495	810	972	583	2509	321	467	
Zr	11.8	2.5	6.1	12	6.0	33.9	20	1.2	9.2	
U	879	1333	939	518	1560	587	967	868	851	

Таблица 5. Концентрации имитаторов отходов (мкг/л), бентонитовая вода, ICP-MS

Примечание: Мо в составе растворов этой серии опытов не определялся.

Из данных по составам стекла и нефильтрованных растворов (см. табл. 1–5) вычислены скорости выщелачивания по формуле

$$N_i = (C_i \times V) / (S \times f \times t), \tag{1}$$

где  $C_i$  — массовая концентрация элемента в растворе, V — объем раствора, S — площадь образца, t — время контакта стекла и раствора, f — массовая доля элемента в стекле. Вычисленные скорости выщелачивания на каждом интервале времени между заменами воды отнесены к серединам этих интервалов. Для элементов матрицы (рис. 2а, в) значения  $N_i$  снижаются от Na и Ca к Al, Fe и Si. В бентонитовой воде значения на порядок выше. Скорости выщелачивания имитаторов радионуклидов в опытах длительностью 14 сут снижаются на порядок (см. рис. 26, г) из-за уменьшения интенсивности взаимодействия стекла и раствора, вероятно в связи с появлением экранирующего поверхностного гелевого слоя.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Часть продуктов выщелачивания остеклованных ВАО, в том числе радионуклиды, могут поступать в раствор в коллоидной форме, получившей название первичного коллоида [5]. Подвижность радионуклидов в виде коллоида может быть существенно выше, чем в ионной форме [24]. Поэтому важно определить долю коллоидной формы элементов в растворах. В моделях выщелачивания B-Si-стекол предполагается, что элементы поступают из неизмененного стекла в раствор за счет диффузии, а положение этой границы смещается из-за растворения [22, 32]. Математическая формулировка такой модели получила название задачи Стефана. Согласно решению одномерной задачи Стефана, при конгруэнтном растворении вещества интенсивность поступления в раствор уменьшается со временем пропорционально  $1/\sqrt{t}$  [3]. Рассмотрим выщелачивание стекла дистиллированной водой. На начальной стадии угол наклона кривых N(t) к оси абсцисс для Na, Ca и Fe примерно одинаков (см. рис. 2а, б), при аппроксимации зависимостей N(t) степенными функциями  $t^{-a}$  показатель степени a для них равен 0.6. С учетом возможных ошибок в определении концентраций элементов это согласуется с теоретическим решением задачи Стефана. Графиком степенной зависимости в логарифмических координатах служит прямая линия. Поэтому зависимости N(t) для Al и Si плохо аппроксимируются степенными функциями, так как на начальном отрезке времени N(t) для Al изменяется незначительно, а для Si возрастает. Несовпадение кривых N(t) говорит о неконгруэнтности выщелачивания. Так Na легко поступает из стекла в раствор, за счет этого фронт вышелачивания смещается и образуется гелевый слой, обедненный Na и Ca, обогащенный слаборастворимыми Al и Si [25, 26]. По-видимому, при выщелачивании стекла Al поступает в раствор как Al(OH)<sub>4</sub>, и почти сразу достигается насыщение с концентрацией Al<sup>3+</sup> порядка 10<sup>-5</sup> моль/л [9]. Из-за низкой растворимости Al<sup>3+</sup> смещение фронта выщелачивания можно интерпретировать как толщину измененного слоя. Пропорциональное  $1/\sqrt{t}$  убывание N(t) для Na обусловлено тем, что смещение фронта (и толщина измененного слоя) растет пропорционально  $\sqrt{t}$ .

Таким образом, путь, который проходят катионы Na<sup>+</sup>, диффундируя от фронта выщелачивания до границы между измененным слоем



Рис. 2. Скорости выщелачивания элементов обычной (а, б) и бентонитовой (в, г) водой.

и раствором, растет пропорционально. Это не относится к выщелачиванию слаборастворимых Al и Si. Катионы  $A1^{3+}$  и Si<sup>4+</sup> поступают в раствор не только от фронта выщелачивания, но и от всего измененного слоя. Поскольку измененный слой обогащен Al и Si, большее количество их катионов поступает в раствор как раз не от фронта выщелачивания, а от всего измененного слоя. Поэтому диффузионный путь Al<sup>3+</sup> и Si<sup>4+</sup> в раствор растет значительно медленнее, чем  $\sqrt{t}$ . Содержания Al и Si в измененном слое не равны исходным и даже растут (за счет диффузии при движении фронта выщелачивания и сорбции в гелевом слое), что может привести к временному росту интенсивности их поступления, как в случае Si. В некоторых фильтратах концентрации элементов

выше их концентрации в исходных растворах (см. табл. 2–5). Это, вероятно, связано с неоднородностью раствора, из которого отбирались аликвоты для анализа, обусловленной неравномерным пространственным распределением в нем крупных коллоидных частиц.

Снижение концентрации Al в фильтратах (см. табл. 2) указывает, что на всех интервалах выщелачивания Al находится в основном в форме коллоида. Доля коллоидной формы Si в растворе на начальной стадии выщелачивания незначительна, в дальнейшем до 70 отн. % Si в растворе приходится на частицы размером более 25 нм. Содержание Na<sup>+</sup> в растворе на фронте выщелачивания выше, чем в объеме раствора, что увеличивает растворимость Al<sup>3+</sup> [9]. Раствор оказывается неравновесным: он насыщен у поверхности стекла из-за высоких концентраций Na<sup>+</sup>. Ионы Al<sup>3+</sup> за счет броуновского движения поступают в основной объем раствора, в результате происходит спонтанное формирование коллоидных частиц. Поэтому Al присутствует в растворе преимущественно в коллоидной форме с самого начала процесса. Аналогичным образом формируется и коллоидная фракция Si.

В опытах с бентонитовой водой интерпретация данных об элементах, входящих в каркас стекломатрицы, затруднена. Это связано с тем, что многие из этих элементов входят в состав бентонита. Казалось бы, эту неопределенность легко устранить, вычтя из значений концентраций в фильтрате концентрации этих элементов в растворе, который заливался в автоклав. Однако это не является решением проблемы, поскольку те же элементы могут осаждаться на поверхности стекла. Таким образом, однозначно определить массу этих элементов, поступающих в раствор из стекла, не представляется возможным.

С практической точки зрения главное значение имеет выщелачивание имитаторов радионуклидов. Бентонит существенно влияет на выщелачивание B-Si-стекол (см. рис. 2в, г). Снижается интенсивность растворения Ва и Сs, вероятно, из-за роста концентрации Na в бентонитовой воде и связанной с ним конкуренцией за гидроксильные группы поверхности стекла (см. табл. 2, 4). В начале эксперимента интенсивность выщелачивания U повышается почти на порядок, но с течением времени она становится почти такой же, как и при выщелачивании стекла дистиллированной водой.

Несущественно меняется интенсивность выщелачивания Sr и Zr, но почти на порядок в бентонитовой воде увеличивается скорость выщелачивания Ce, Nd, La. Отметим, что кривые зависимостей N(t), за исключением Zr, группируются в два компактных семейства (см. рис. 2), в одно из которых входят осколочные радионуклиды Cs и Sr, а другое составляют Ce и Nd — также продукты деления и РЗЭ-имитаторы малых актинидов.

При взаимодействии с бентонитом pH водного раствора увеличивается [7], что может привести к интенсификации выщелачивания стекломатрицы. Зависимость скорости выщелачивания боросиликатных стекол от величины pH можно описать соотношением [13]:

$$N(\text{pH}) = N_0 10^{\eta([\text{pH}]-7)}$$

где  $N_0$  — величина скорости выщелачивания при pH 7,  $\eta$  — безразмерный коэффициент аппроксимации, принимающий значения в диапазоне  $0.3\div0.6$  в зависимости от элемента, по которому рассчитана величина N. Помимо роста pH усиление выщелачивания B-Si-стекол в присутствии бентонита принято объяснять наличием тонита [28]. Считается, что Mg соединяется с Si, поступившим при выщелачивании, образуя слаборастворимые силикаты магния. Дефицит Si в растворе у поверхности стекла за счет образования силикатов магния приводит к снижению содержания Si в измененном слое стекла. За счет выноса Si от фронта выщелачивания снижается толщина геля и увеличивается его пористость, а значит и коэффициент диффузии элементов. Полученные результаты согласуются с такой моделью. Мд не входит в состав стекла и поступает в раствор из бентонита. Концентрации Мд в растворе снижаются по мере взаимодействия со стеклом, что может произойти только за счет отложения Мд на его поверхности. Содержания Si в растворе также снижаются со временем. Это указывает на возможность формирования на поверхности стекла вторичных отложений, в которых имеются силикаты магния. Данный эффект неоднократно описывался ранее [15, 17].

Коллоиды радионуклидов значительно более подвижны в подземных водах, чем в растворенной форме. Поэтому важно определить, какая часть имитаторов радионуклидов переходит в раствор в виде первичного коллоида, как доля коллоидной формы меняется со временем и как на это влияет присутствие бентонита. Возможно, что часть имитаторов радионуклидов, поступая в раствор в ионной форме, затем осаждается на бентонитовых коллоидах, которые являются таким образом конкурентами первичному коллоиду.

Обозначим концентрацию имитатора радионуклида в растворе  $C_{El}(t)$ , а его концентрацию в фильтрате через мембрану с диаметром пор 25 нм –  $C_{El,25}(t)$ . Долю коллоидной формы f(t)в содержании элемента El в растворе оценим как

$$F(t) = 1 - C_{El,25}(t) / C_{El}(t).$$

Нижняя граница размера коллоидных частиц равна 1 нм, поэтому *F* является заниженной оценкой. Большая часть имитаторов радионуклидов в растворе находится в коллоидной форме (рис. 3), их доля заметно возрастает для РЗЭ-имитаторов малых актинидов в бентонитовой воде.

Изменение матрицы со временем будут определять 4 процесса [19, 34]: 1) растворение на фронте выщелачивания (граница стекла и геля); 2) диффузия элементов стекла от фронта вышелачивания матрицы в раствор; 3) диффузия воды и ионов из раствора к фронту выщелачивания; 4) осаждение вторичных фаз на поверхности геля. Толщина такого гелевого слоя обычно составляет от сотен нанометров до первых десятков микрометров [14]. На первой стадии скорость растворения стекла максимальная, она называется начальной или "forward rate" [19–21, 26, 32]. С появлением геля на поверхности система переходит в квазиравновесное состояние, где скорость изменения стекла, получившая название "остаточная



**Рис. 3.** Зависимость коллоидной доли содержаний элементов в растворе от времени опыта. Сплошные линии – опыты с дистиллированной водой, пунктирные – с бентонитовой водой.

скорость выщелачивания" становится минимальной и практически постоянной. Соотношение начальной и остаточной скоростей выщелачивания меняется в диапазоне от  $10^2$  до  $10^4$ . Время перехода от начальной к квазиравновесной стадии зависит от температуры, составов стекла и раствора, площади поверхности стекла, объема и скорости обновления раствора [6, 11, 16], при 90°С это занимает от нескольких дней до 20-30 сут. Изученная нами система находится на 2-й стадии взаимодействия (переход от начальной к квазиравновесной стадии) с постепенным снижением скорости выноса элементов из стекла. Изменение стекла в воде определяют [19]: диффузия воды в стекло, обмен щелочей и протонов, гидролиз с разрывом связей атомов в стекле, появление геля и его эволюция, насыщение раствора кремнеземом и глиноземом, осаждение вторичных фаз. Радионуклиды остаются в гелевом слое и могут захватываться вторичными фазами при их осаждении или за счет сорбции. При контакте стекла и воды образуется слой изменений (гель) с резким снижением скоростей растворения стекла и выщелачивания элементов. Только бор, щелочи, а также U и Мо в высших степенях окисления накапливаются в растворе. Активизировать растворение стекла может осаждение вторичных фаз и изменение состава раствора. Изменение концентрации элементов в опытах со временем показало, что в нашем случае перехода системы в стадию 3 еще не произошло.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Система инженерных барьеров подземного хранилища отходов включает матрицу ВАО, контейнер и буферный слой, засыпку из щебня породы и цементные стенки горных выработок. В Российской Федерации, как и в ряде других стран, рассматривается возможность применения В-Si-стекла как матрицы, а в качестве материала буферного слоя — бентонит. Через какое-то время после консервации хранилище заполнят подземные воды. Со временем произойдет коррозия контейнеров, и воды начнут взаимодействовать с отходами. Степень их загрязнения радионуклидами определяется интенсивностью выщелачивания стекломатрицы ВАО. Подземные воды до контакта с ВАО пройдут через буферный слой бентонита, их состав изменится, что повлияет на вышелачивание матрицы, содержание и форму продуктов вышелачивания в водах.

Исследовано взаимодействие воды и бентонита при 90°С в течение 14 сут. В растворе имеются в заметных количествах Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si. Высокая доля коллоидов наблюдалась для Al, остальные элементы содержались растворе в ионной форме либо в виде частиц с размерами менее 25 нм. По сравнению с дистиллированной водой интенсивность выщелачивания имитаторов актинидов бентонитовой водой возрастает на порядок, а Ва и Сs снижается. Интенсивность выщелачивания U и Sr растет в начале процесса, затем падает до значений, полученных при выщелачивании стекла дистиллированной водой. Данные о концентрации Mg и Si в растворах свидетельствуют об отложении на поверхности стекла силикатов магния. В результате гелевый слой в опытах с бентонитовой водой становится более проницаем для диффузии элементов, что согласуется с литературными данными.

Более половины РЗЭ-имитаторов малых актинидов и стронция содержится в растворе в коллоидной форме. При взаимодействии стекла с бентонитовой водой доля коллоидной фракции РЗЭ выше, чем в дистиллированной воде. При выщелачивании дистиллированной водой доля коллоидной фракции U сначала составляет около 90%, снижаясь затем до 25%. Коллоидная фракция U в продуктах выщелачивания стекла бентонитовой водой отсутствовала.

Устойчивость матрицы к действию раствора растет с увеличением в стекле глинозема. Стекла с низким содержанием Al быстрее растворяются [14], достигая стадии с минимальной (остаточной) скоростью выщелачивания. В стеклах с высоким содержанием Al гелевый слой максимально обогащен алюминием, что делает его более устойчивым и способным лучше защищать стекло от изменений в воде.

На поведение матрицы кроме бентонитового буфера будут влиять контейнер и продукты его коррозии, цементная облицовка выработок [11, 16, 19, 27]. По данным [16], средняя скорость растворения стекла в хранилище определена как 0.006 г/(м<sup>2</sup>·сут) при разбросе значений от 0.00005 до 0.06 г/(м<sup>2</sup>·сут). Наименее устойчиво стекло в сильнощелочных водах, рН которых определяет цементная облицовка. Образование слоя изменений замедляет растворение стекломатрицы, остаточная скорость ее выщелачивания снижается на 2-3 порядка. Высокая устойчивость B-Si стекломатриц доказана натурными опытами [25], археологическими данными и изучением их природных аналогов – базальтовых вулканических стекол [29].

#### Работа выполнена по теме НИР государственного задания Минобрнауки России для ИГЕМ РАН.

Авторы признательны Б.Р. Тагирову за помощь в проведении экспериментов. Бентонит любезно предоставлен сотрудниками ООО "Компания Бентонит".

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Алой А.С., Трофименко А.В., Кольцова Т.И., Никандрова М.В. Физико-химические характеристики остеклованных модельных ВАО ОДЦ ГХК // Радиоактивные отходы. 2018. № 4(5). С. 67–75.
- Болдырев К.А., Мартынов К.В., Крючков Д.В. и др. Численное моделирование выщелачивания алюмофосфатного стекла в статическом режиме в присутствии бентонита // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 5. С. 427–432.
- 3. *Карслоу Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел / Пер. с англ. М.: Наука, 1964. 487 с.
- Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омельяненко Б.И., Юдинцев С.В. и др. Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы. М: ИФЗ РАН, 2008. 280 с.
- Мальковский В.И. Перенос техногенных радионуклидов в земной коре. М.: ООО "Сам Полиграфист", 2020. 190 с.
- 6. Мартынов К.В., Андрющенко Н.Д., Некрасов А.Н., Захарова Е.В. Синтез и выщелачивание боро-содержащих стекол для РАО в условиях глубинного захоронения // Радиоактивные отходы. 2023. № 3 (24). С. 44–64.
- 7. Мартынов К.В., Захарова Е.В. Взаимодействие подземной воды с барьерным бентонитом и фосфатным стеклом, содержащим имитаторы РАО // Вопросы радиационной безопасности. 2019. №3. С. 23–39.
- 8. *Ремизов М.Б., Козлов П.В., Логунов М.В. и др.* Концептуальные и технические решения по созданию на ПО "Маяк" установок остекловывания текущих и накопленных жидких ВАО // Вопросы радиационной безопасности. 2014. № 3. С. 17–25.
- Толчев А.В., Казанцева Е.Л., Куликов М.А. Динамика взаимодействия "твердое тело – жидкость" при термообработке гидроксида алюминия в дистиллированной воде // Вестник ЮУрГУ. 2012. № 36. С. 29–32.
- Alonso U., Missana T., Fernández A.M., García-Gutiérrez M. Erosion behaviour of raw bentonites under compacted and confined conditions: Relevance of smectite content and clay/water interactions // Applied Geochemistry. 2018. V. 94. P. 11–20.
- 11. Backhouse D.J., Fisher A.J., Neeway J.J. et al. Corrosion of the International Simple Glass under acidic to

hyperalkaline conditions // Materials Degradation. 2018. V. 2. 29.

- Birgersson M., Hedström M., Karnland O., Sjöland A. Bentonite buffer: macroscopic performance from nanoscale properties // In Apted M J, Ahm J (eds). Geological repository systems for safe disposal of spent nuclear fuels and radioactive waste. 2nd ed.: Woodhead Publishing. 2017. P. 319–364.
- Cassingham N., Corkhill C.L., Backhouse D.J. et al. The initial dissolution rates of simulated UK Magnox – ThORP blend nuclear waste glass as a function of pH, temperature and waste loading // Mineralogical Magazine. 2015. V. 79(6). P. 1529–1542.
- Damodaran K., Gin S., Narayanasamy S., Delaye J.-M. On the effect of Al on alumino-borosilicate glass chemical durability // npj Materials Degradation. 2023. V. 7: 46.
- Debure M., De Windt L., Frugier P., Gin S. Mechanisms involved in the increase of borosilicate glass alteration by interaction with the Callovian-Oxfordian clayey fraction // Applied Geochemistry. 2018. V. 98. P. 206–220.
- Deissmann G., Haneke K., Filby A., Wiegers R. Dissolution behaviour of HLW glasses under OPERA repository conditions. OPERA-PU-IBR511A. Vlissingen, NL: Opera, 2016. 76 p.
- Fisher A.J., Imran M.N.B., Mann C., Gausse C. et al. The dissolution of UK simulant vitrified high level waste in groundwater solutions // J. of Nuclear Materials. 2020. V. 538: 152245.
- Frolova A.V., Danilov S.S., Vinokurov S.E. Corrosion behavior of some glasses immobilized with REE in simulated mineral solutions // Ceramics Intern. 2022. V. 48. P. 19644–19654.
- Gin S., Abdelouas A., Criscenti L.J., Ebert W.L. et al. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass // Materials Today. 2013. V. 16. N 6. P. 243–248.
- 20. Gin S., Delaye J.-M., Angeli F., Schuller S. Aqueous alteration of silicate glass: state of knowledge and perspectives // npj Materials Degradation. 2021. V. 5: 42.
- Gin S., Jollivet P., Fournier M., Angeli F., Frugier P. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers // Nature Communications. 2015. V. 6: 6360.
- Grambow B., Müller R. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment // J. of Nuclear Materials. 2001. V. 298. P. 112–124.
- Harrison M.T. The effect of composition on short- and longterm durability of UK HLW glass // Procedia Materials Science. 2014. V. 7. P. 186–192.
- Honeyman B.D. Colloidal culprits in contamination // Nature. 1999. V. 397. P. 23–24.
- Jantzen C.M., Kaplan D.I., Bibler N.E., Peeler D.K., Plodinec M.J. Performance of a buried radioactive high level waste (HLW) glass after 24 years // J. of Nuclear Materials. 2008. V. 378. P. 244–256.
- Jantzen C.M., Trivelpiece C.L., Crawford C.L. et al. Accelerated leach testing of glass (ALTGLASS):
  I. Informatics approach to high level waste glass gel formation and aging // Int. J. Appl. Glass. Sci. 2017. V. 8. P. 69–83.
- Johnson L., King F. The effect of the evolution of the environmental conditions on the corrosion evolutionary path in a repository for spent fuel and high-level waste in Opalinus Clay // J. of Nuclear Materials. 2008. V. 379. P. 9–15.

- Jollivet P., Frugier P., Parisot G., Mestre J.P. et al. Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68 // J. of Nuclear Materials. 2012. V. 420. P. 508–518.
- Libourel G., Verney-Carron A., Morlok A., Gin S. et al. The use of natural and archeological analogues for understanding the long-term behavior of nuclear glasses // C. R. Geoscience. 2011. V. 343. P. 237–245.
- Net Zero Roadmap. A global pathway to keep the 1.5°C goal in reach. 2023 Update. Paris: International Energy Agency, 2023. 224 p.
- Ojovan M., Lee W.E. Glassy waste forms for nuclear waste immobilization // Metallurgical and Materials Transactions A. 2011. V. 42A. P. 837–851.
- Poluektov P.P., Schmidt O.V., Kascheev V.A., Ojovan M.I. Modelling aqueous corrosion of nuclear waste phosphate glass // J. of Nuclear Materials. 2017. V. 484. P. 357–366.
- 33. Status and trends in spent fuel and radioactive waste management. Vienna: IAEA, 2022. 88 p.
- 34. *Thorpe C.L., Neeway J.J., Pearce C.I., Hand R.J. et al.* Forty years of durability assessment of nuclear waste glass by standard methods // npj Materials Degradation. 2021. V. 5: 61.
- Zubekhina B., Burakov B., Shiryaev A., Liu X., Petrov Y. Long-term chemical alteration of <sup>238</sup>Pu-doped borosilicate glass in a simulated geological environment with bentonite buffer // Sustainability. 2023. V. 15: 6306.

# STABILITY OF BOROSILICATE GLASS WITH SIMULATORS OF RADIONUCLIDES IN WATER

V. I. Malkovsky<sup>a</sup>, S. V. Yudintsev<sup>a</sup>, M. S. Nickolsky<sup>a,#</sup>, O. I. Stefanovsky<sup>b</sup>

 <sup>a</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Staromonetny per. 35, Moscow, 119017 Russia
<sup>b</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, bld. 4, Moscow, 119071Russia
<sup>#</sup>E-mail: mnickolsky@gmail.com

The rates of leaching of elements from B-Si glass with radionuclide simulators at  $90^{\circ}$ C after 14 days are reduced by 1-2 orders of magnitude due to the formation of a gel layer on its surface. The stability of glass in water after its contact with bentonite is lower than in distilled water. Alteration of the glass is determined by the diffusion of water into it, exchange of alkalis and protons, hydrolysis and breaking of bonds between atoms in the glass network, appearance of gel, saturation of the solution with silica and alumina, precipitation of secondary phases. Radionuclides remain in the gel layer and only B, alkalis, as well as U and Mo in higher oxidation states accumulate in the solution. A significant proportion of waste simulants in glass leaching products is found in form of colloids.

Keywords: radionuclides, simulants, glass matrix, leaching, colloids

#### REFERENCES

- 1. Aloi, A.S., Trofimenko, A.V., Kol'tsova, T.I., Nikandrova, M.V. [Physicochemical characteristics of vitrified model HLW at the Experimental and Demonstration Center of the Mining and Chemical Combine]. *Radioaktivnye otkhody*, 2018, no. 4(5), pp. 67–75. (in Russian)
- Boldyrev, K.A., Martynov, K.V., Kryuchkov, D.V., et al. [Numerical modeling of leaching of aluminophosphate glass in a static mode in the presence of bentonite]. *Radiokhimiya*, 2019, vol. 61, no. 5, pp. 427–432. (in Russian)
- 3. Carslaw, G., Eger, D. Thermal conductivity of solids. (Translated from English). Moscow, Nauka Publ., 1964, 487 p. (in Russian)
- 4. Laverov, N.P., Velichkin, V.I., Omel'yanenko, B.I., Yudintsev, S.V., et al. [Isolation of spent nuclear materials: geological and geochemical foundations]. Moscow, Institute of Earth's Physics RAS, 2008, 280 p. (in Russian)
- 5. Malkovskii, V.I. [Transfer of technogenic radionuclides in the Earth's crust]. Moscow, OOO "Sam Poligrafist" Publ., 2020, 190 p. (in Russian)
- Martynov, K.V., Andryushchenko, N.D., Nekrasov, A.N., Zakharova, E.V. [Synthesis and leaching of boroncontaining glasses for radioactive waste in deep disposal conditions]. *Radioaktivnye otkhody*, 2023, no. 3 (24), pp. 44-64. (in Russian)

- Martynov, K.V., Zakharova, E.V. [Interaction of groundwater with barrier bentonite and phosphate glass containing radioactive waste simulators]. *Voprosy radiatsionnoi bezopasnosti*, 2019, no. 3, pp. 23–39. (in Russian)
- Remizov, M.B., Kozlov, P.V., Logunov, M.V., et al. [Conceptual and technical solutions for the creation of vitrification units for flowing and accumulated liquid HLW at Mayak PA]. *Voprosy radiatsionnoi bezopasnosti*, 2014, no. 3, pp. 17–25. (in Russian)
- 9. Tolchev, AV, Kazantseva, E.L., Kulikov, M.A. [Dynamics of solid-liquid interaction during heat treatment of aluminum hydroxide in distilled water]. *Vestnik YuUrGU*, 2012, no. 36, pp. 29–32. (in Russian)
- Alonso, U., Missana, T., Fernández, A.M., García-Gutiérrez, M. Erosion behaviour of raw bentonites under compacted and confined conditions: Relevance of smectite content and clay/water interactions. *Applied Geochemistry*, 2018, vol. 94, pp. 11–20.
- Backhouse, D.J., Fisher, A.J., Neeway, J.J., et al. Corrosion of the International Simple Glass under acidic to hyperalkaline conditions. *Materials Degradation*, 2018, vol. 2, p. 29.
- Birgersson, M., Hedström, M., Karnland, O., Sjöland, A. Bentonite buffer: macroscopic performance from nanoscale properties. In: Apted, M.J., Ahm, J., Eds. Geological repository systems for safe disposal of spent

nuclear fuels and radioactive waste. 2nd ed. Woodhead Publishing, 2017, pp. 319–364.

- Cassingham, N., Corkhill, C.L., Backhouse, D.J., et al. The initial dissolution rates of simulated UK Magnox – ThORP blend nuclear waste glass as a function of pH, temperature and waste loading. *Mineralogical Magazine*, 2015, vol. 79(6), pp. 1529–1542.
- Damodaran, K., Gin, S., Narayanasamy, S., Delaye, J.-M. On the effect of Al on alumino-borosilicate glass chemical durability. *Materials Degradation*, 2023, vol. 7, p. 46.
- Debure, M., De Windt, L., Frugier, P., Gin, S. Mechanisms involved in the increase of borosilicate glass alteration by interaction with the Callovian-Oxfordian clayey fraction. *Applied Geochemistry*, 2018, vol. 98, pp. 206–220.
- Deissmann, G., Haneke, K., Filby, A., Wiegers, R. Dissolution behaviour of HLW glasses under OPERA repository conditions. OPERA-PU-IBR511A. Vlissingen, NL: Opera, 2016, 76 p.
- Fisher, A.J., Imran, M.N.B., Mann, C., Gausse, C., et al. The dissolution of UK simulant vitrified high level waste in groundwater solutions. *J. of Nuclear Materials*, 2020, vol. 538, p. 152245.
- Frolova, A.V., Danilov, S.S., Vinokurov, S.E. Corrosion behavior of some glasses immobilized with REE in simulated mineral solutions. *Ceramics Intern.*, 2022, vol. 48, pp. 19644–19654.
- Gin, S., Abdelouas, A., Criscenti, L.J., Ebert, W.L., et al. An international initiative on long-term behavior of highlevel nuclear waste glass. *Materials Today*, 2013, vol. 16, no. 6, pp. 243–248.
- 20. Gin, S., Delaye, J.-M., Angeli, F., Schuller, S. Aqueous alteration of silicate glass: state of knowledge and perspectives. *Materials Degradation*, 2021, vol. 5, p. 42.
- Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Angeli, F., Frugier, P. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nature Communications*, 2015, vol. 6, p. 6360.
- 22. Grambow, B., Müller, R. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. J. of Nuclear Materials, 2001, vol. 298, pp. 112–124.
- 23. Harrison, M.T. The effect of composition on short- and long-term durability of UK HLW glass. *Procedia Materials Science*, 2014, vol. 7, pp. 186–192.

- 24. Honeyman, B.D. Colloidal culprits in contamination. *Nature*, 1999, vol. 397, pp. 23–24.
- Jantzen, C.M., Kaplan, D.I., Bibler, N.E., Peeler, D.K., Plodinec, M.J. Performance of a buried radioactive high level waste (HLW) glass after 24 years. J. of Nuclear Materials, 2008, vol. 378, pp. 244–256.
- Jantzen, C.M., Trivelpiece, C.L., Crawford, C.L., et al. Accelerated leach testing of glass (ALTGLASS): I. Informatics approach to high level waste glass gel formation and aging. *Int. J. Appl. Glass. Sci.*, 2017, vol. 8, pp. 69-83.
- 27. Johnson, L., King, F. The effect of the evolution of the environmental conditions on the corrosion evolutionary path in a repository for spent fuel and high-level waste in Opalinus Clay. *J. of Nuclear Materials*, 2008, vol. 379, pp. 9–15.
- Jollivet, P., Frugier, P., Parisot, G., Mestre, J.P., et al. Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68. *J. of Nuclear Materials*, 2012, vol. 420, pp. 508–518.
- Libourel, G., Verney-Carron, A., Morlok, A., Gin, S., et al. The use of natural and archeological analogues for understanding the long-term behavior of nuclear glasses. *C. R. Geoscience*, 2011, vol. 343, pp. 237–245.
- Net Zero Roadmap. A global pathway to keep the 1.5°C goal in reach. 2023 Update. Paris, International Energy Agency, 2023, 224 p.
- Ojovan, M., Lee, W.E. Glassy waste forms for nuclear waste immobilization. *Metallurgical and Materials Transactions A.*, 2011, vol. 42A, pp. 837–851.
- Poluektov, P.P., Schmidt, O.V., Kascheev, V.A., Ojovan, M.I. Modelling aqueous corrosion of nuclear waste phosphate glass. *J. of Nuclear Materials*, 2017, vol.484, pp. 357–366.
- pp. 357-366.33. Status and trends in spent fuel and radioactive waste management. Vienna, IAEA, 2022, 88 p.
- Thorpe, C.L., Neeway, J.J., Pearce, C.I., Hand, R.J., et al. Forty years of durability assessment of nuclear waste glass by standard methods. *Materials Degradation*, 2021, vol. 5, p. 61.
- 35. Żubekhina, B., Burakov, B., Shiryaev, A., Liu, X., Petrov, Y. Long-term chemical alteration of <sup>238</sup>Pu-doped borosilicate glass in a simulated geological environment with bentonite buffer. *Sustainability*, 2023, vol. 15, p. 6306.