

СВЯЗЫВАНИЕ ИЗБЫТОЧНОГО ОРУЖЕЙНОГО ПЛУТОНИЯ: ЛУЧШАЯ АЛЬТЕРНАТИВА СТЕКЛУ

Эллисон Макферлейн

Соединенные Штаты планируют связать несколько тонн избыточного оружейного плутония в твердотельной матрице. Отобранный материал должен обеспечить на ближайшее будущее противодействие ядерному распространению путем защиты от краж или повторного использования владеющей плутонием страной, а в дальнейшем - не дать плутонию возможностей для попадания в окружающую среду за времена геологического масштаба. Министерство энергетики США (МЭ) после внутреннего рассмотрения остановилось недавно на кристаллической керамике Синрок для связывания плутония. В данной статье дается независимое техническое сравнение вариантов связывания стеклом и керамикой; полученные выводы сходны с тем, к чему пришло МЭ. С технической точки зрения, характеристики Синрока в ряде областей лучше, чем у стекла. Он лучше противодействует распространению, чем стекло, благодаря более сложному и менее известному процессу экстракции, который нужен для выделения плутония. Химически Синрок более стоек, нежели боросиликатное стекло, и может растворить больше обедненного урана, чем стекло, когда речь пойдет о будущих проблемах с критичностью. Теперь, когда МЭ отобрало Синрок в качестве формы размещения плутония, следовало бы также пересмотреть проблемы связывания ядерных отходов с высоким уровнем радиоактивности.

Автор - аспирантка в Бельферском центре по международным и научным вопросам при Школе по управлению имени Джона Кеннеди (Гарвардский университет, Кембридж, Массачусеттс, США).

ВВЕДЕНИЕ

Как Россия, так и Соединенные Штаты сталкиваются с решениями о том, как распорядиться плутонием и высокообогащенным ураном, возвращаемым из демонтированных боеголовок и от различных предприятий ядерно-оружейного комплекса. В США по оценкам Министерства энергетики (МЭ) 50 или более тонн оружейного плутония и сотни тонн высокообогащенного урана (ВОУ) будут считаться "избыточными". Распоряжение этими материалами важно по соображениям национальной и международной безопасности. Распоряжение избыточным ВОУ является относительно прямолинейным процессом, когда он смешивается с естественным ураном для разбавления до состава с малым обогащением, используемого в топливе коммерческих ядерных реакторов. Напротив, распоряжение плутонием не так просто: разбавление другими изотопами плутония не сделает его "безопасным", поскольку все изотопы плутония можно использовать для создания ядерного оружия. Впрочем, Комитет по международной безопасности и контролю над вооружениями при Национальной академии наук США выдвинул критерий "стандарта отработанного топлива", чтобы установить веху для процесса распоряжения плутонием. Этот стандарт требует превращения оружейного плутония в такой вид, который окажется столь же недоступным, сколь плутоний в отработанном топливе коммерческих ядерных реакторов².

В отношении распоряжения избыточным оружейным плутонием в США МЭ и администрация Клинтона приняли двойной подход, дающий МЭ возможность выбора как (1) смешивания оксидов урана и плутония для создания МОХ-топлива, которое будет сожжено в отобранных легководных реакторах, так и (2) связывания плутония в твердом виде в стекле или керамике [3]. Последний вариант и является темой данной статьи. Несмотря на наличие двойного подхода, ясно, что, по крайней мере, 17 тонн избыточного плутония скорее будут связаны, чем преобразованы в МОХ-топливо. Это значительная часть плутония в виде металла, отходов и шламов, находящегося на восьми крупнейших площадках в США, включая Пантекс в Техасе, Роки Флэтс в Колорадо и Хэнфорд в Вашингтоне (Рис. 1)⁴, и имеющего такой вид, очистка которого для использования в виде МОХ-топлива станет чересчур дорогой⁵.

Связывание избыточного оружейного плутония почти наверняка пойдет по схеме "мелких коробок в большой канистре", при которой 20 небольших коробок из нержавеющей стали, содержащих внедренный в керамику или стекло плутоний, будут помещены на раму внутри крупной (длина 3 м, диаметр 0.6 м) канистры, также изготовленной из нержавеющей стали (Рис. 2)⁶. Каждая ко-

робка будет содержать 2.56 кг плутония в связанном виде, то-есть всего в каждой канистре будет 51.2 кг плутония. После загрузки коробок на раму большая (1800 кг) канистра заливается боросиликатным стеклом (с добавкой высокоактивных ядерных отходов (ВАЯО) и затем путем сварки закрывается крышкой. Стекло с ВАЯО обеспечивает гамма-барьер на пути попыток кражи плутония.

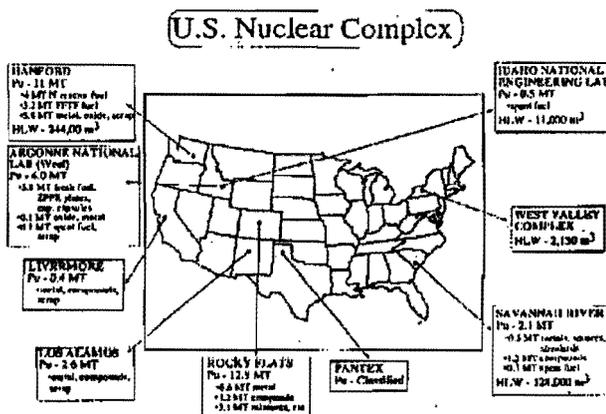


Рис. 1: Карта расположения избыточного оружейного плутония на территории США [24]. Пояснения, начиная с верхнего левого угла и далее против часовой стрелки: Хэнфорд - 11 тонн плутония и 244 000 кубометров высокоактивных ядерных отходов; Аргоннская национальная лаборатория (западное отделение) - 4 тонны; Livermore - 0.4 тонны; Лос Аламос - 2.6 тонны; Роки Флэтс - 12.9 тонны; Пантекс - данные засекречены; Саванна Ривер - 2.1 тонны и 128 000 кубометров ядерных отходов; комплекс Уэст Велли - 2130 кубометров ядерных отходов; национальная инженерная лаборатория Айдахо - 0.5 тонны и 11 000 кубометров ядерных отходов.

Конструкция канистры, использующей боросиликатное стекло, будет одной и той же независимо от того, какая связующая форма (стеклянная или керамическая) использована в коробке; в дальнейшем мы будем изучать выбор такой формы связывания плутония в отходы (ФСО).

Поскольку плутоний очень ядовит, обладает высокой опасностью распространения и имеет период полураспада 24 100 лет, важно, чтобы ФСО была способна (1) препятствовать повторному использованию в ядерном оружии как страной, владеющей связанным материалом, так и террористами, и (2) удерживать материал в безопасном виде в течение очень длительного времени для предотвращения контакта с людьми и окружающей средой. Хотя США вместе с многими другими крупными ядерными странами относятся благосклонно к использованию стекла для связывания ВАЯО, плутоний требует дополнительного рассмотрения, как делящийся материал; теперь похоже, что существует несколько вариантов ФСО, имеющих значительные преимущества перед стеклом. Статья сосредоточится на двух типах ФСО: кристаллической керамике и стекле, проводя сравнение их свойств и технологий производства.

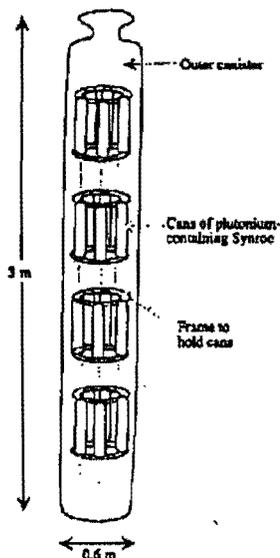


Рис.2: Конструкция схемы "мелких коробок в большой канистре". Двадцать коробок со связанным плутонием присоединены к раме и вставлены в канистру большего размера. Канистра заполняется остеклованными отходами с высокой активностью для создания радиационного барьера с целью нераспространения. Обозначения: а) внешняя канистра; б) коробки с Синроком, содержащим плутоний; в) рама для размещения коробок.

Широко распространено мнение, что в конечном итоге отходы в связанном виде предназначены для размещения в подземных хранилищах. По этой причине важно попытаться понять состояние окружающей среды в хранилище за времена, превышающие несколько тысяч лет. Впрочем, фактически проще смоделировать поведение некоторых ФСО за геологические временные масштабы, чем моделировать гидрологию или сейсмичку, имеющие отношение к обстановке в хранилище. Проведенные ранее оценки поведения привели к выводу, что плутоний не станет крупным источником радиационной обстановки из-за малой растворимости плутониевого компонента в подземных водах (порядка 10^{-8} г/куб.см)⁸. Однако последние результаты по подвижности плутония на полигоне в Неваде говорят как раз о противоположном: из-за коллоидального переноса в породах может произойти быстрый вынос плутония в окружающую хранилище среду⁹. В свете неопределенности, связанной с переносом плутония в геологических средах, наряду с большими неопределенностями в оценках поведения хранилищ (неясности с будущей вулканической активностью, сейсмичностью, течениями в ненасыщенной зоне, изменениями климата и т.д.) было бы разумным выбрать такие ФСО, когда гарантируется удерживание радионуклидов независимо от поведения хранилища. К такому заключению пришел Комитет по остекловыванию радиоак-

тивных отходов при Национальном исследовательском совете, который заявил, что "анализы чувствительности, используемые для оценки характеристик ФСО, должны быть сосредоточены на свойствах материалов ФСО, а не на характеристиках всей системы"¹⁰. Такой подход принят и в этой статье.

Тем не менее ФСО должна, до известной степени, соответствовать конкретному типу подземного хранилища. Юкка Маунтин в Неваде - место предполагаемого подземного хранилища ВАЯО, состоит из туфа - мелкозернистой кремниевой породы, возникшей при отвердевании потоков вулканической лавы. В его составе доминируют оксиды кремния, алюминия, калия, натрия и кальция, что похоже на кристаллические породы (гранит или гнейс), рассматриваемые в Европе в качестве окружающей среды для хранилища. Эта литология хранилища отличается от солевых пластов на экспериментальном сооружении для изоляции отходов в Карлсбаде (Нью Мексико). Из-за различий в типах литологии, составе подземных вод, кислотности пород и окислительно-восстановительных процессах в столь разных геологических условиях будут меняться окружающие условия. Отобранные ФСО должны быть способны вести себя соответствующим образом в существующих условиях.

ВВЕДЕНИЕ В ХАРАКТЕРИСТИКИ ФСО

В течение многих лет исследователи рассмотрели ряд веществ для герметизации ВАЯО. В их число входят, например (но ими список не ограничивается), стекла с разными химическими составами, включая силикатные¹¹ и фосфатные¹², керамика с широким набором состава¹³, стеклокерамика¹⁴, клеи¹⁵, покрытие порошками или внедрение в металлическую матрицу¹⁶ и использование отожженных металлов¹⁷. Основываясь на существующих представлениях о технологии производства, мы отобрали в качестве наилучших кандидатов для распоряжения ВАЯО и плутонием стекло и кристаллическую керамику¹⁸.

Стекло

Стекло - это аморфная твердая среда, в которой можно растворить большое количество материалов или примесей^{19,20}. Стекло может быть относительно восприимчиво к повреждениям от радиоактивного распада, хотя это еще надо доказать опытным путем²¹. Как обсуждается в Приложении, в некоторых странах успешно разработаны в промышленном масштабе технологии остекловывания ВАЯО для перевода их в твердую фазу²². По этим причинам стекло получило наибольшее внимание как потенциальная ФСО для связывания плутония. С другой стороны, стекло неустойчиво термодинамически и за времена геологического масштаба может кристаллизоваться, особенно при повышенных температурах (100-300 С), ожидаемых в подземных хранилищах²³.

Для ВАЯО предпочтительно боросиликатное стекло, а не стекла с иными составами, например, фосфатное. Преимущество BSi-стекла в том, что в сравнении со многими другими видами стекла оно более стойко и его можно получать при более низких температурах²⁷. В Табл.1 приведены три вида стекла, которые могли бы подойти в качестве ФСО для избыточного оружейного плутония. В стекле со стандартным химическим составом, которое применяется на установке для обработки оборонных отходов (УООО) в Саванна Ривер, для улучшения свойств, например, для понижения вязкости расплава, присутствуют бор и литий. Стекло для распоряжения плутонием - это лантанидо-боросиликатное (LaBSi) стекло из-за того, что в нем растворяется больше плутония и оно обладает более высокой химической стойкостью. В целом, в стекле можно растворить больше примесей, чем в керамике, но с некоторыми ограничениями. Так, LaBSi-стекло может принять только ограниченное количество урана, что будет обсуждаться в дальнейшем разделе. Боросиликатные стекла обычно обрабатываются в диапазоне температур 1100-1200 С, а LaBSi стекло - при 1475 С²⁸. Для УООО-стекла из Табл.1 загрузки плутонием составляют 2-4% по весу²⁹. В одном из исследований предполагает-

ся, что для боросиликатного стекла возможна более высокая нагрузка порядка 7% по весу³⁰.

В Табл.1 приведены два состава LaBSi-стекла. Гадолиний и гафний добавлены в качестве нейтронных поглотителей. Ливерморская национальная лаборатория имени Лоуренса (ЛНЛ) разработала состав стекла LaBSi-1, куда плутоний уже входит как составная часть. Состав стекла LaBSi-2, разработанный в Саванна Ривер, будет использоваться в качестве базового для последующей разработки окончательного состава. Измеренная растворимость плутония в LaBSi стекле при 1475 С оказалась выше 10% по весу при экспериментах в тигеле с перемешиванием, хотя при расплаве 1 кг монолита LaBSi-стекла без перемешивания наблюдаемый максимум составил 8.5% по весу³¹.

Табл.1: Химический состав стекол, применяемых для связывания плутония (в весовых процентах).

Оксиды	B-Si ^a	LaBS1 ^b	LaBS2 ^c
Al ₂ O ₃	3.84	20.77	21.5
B ₂ O ₃	7.97	11.35	11.7
BaO	0.22	-	-
BaSO ₄	0.22	-	-
CaO	1.16	-	-
CaSO ₄	0.12	-	-
Cr ₂ O ₃	0.10	-	-
Cs ₂ O	0.08	-	-
CuO	0.40	-	-
Fe ₂ O ₃	12.47	-	-
Gd ₂ O ₃	-	7.45	8.6
K ₂ O	3.47	-	-
La ₂ O ₃	-	8.6	12.4
Li ₂ O	4.4	-	-
MgO	1.36	-	-
MnO	2.05	-	-
Na ₂ O	8.58	-	-
Na ₂ SO ₄	0.10	-	-
NaCl	0.31	-	-
Nd ₂ O ₃	-	8.6	12.8
NiO	0.74	-	-
PbO	-	-	-
PuO ₂	-	11.36	-
SiO ₂	49.61	28.16	29.1
Sm ₂ O ₃	-	-	-
SrO	-	2.43	2.5
ThO ₂	0.36	-	-
TiO ₂	0.65	-	-
U ₃ O ₈	0.53	-	-
ZrO ₂	-	1.27	1.3
Всего	98.74	99.99	99.90

а) Стандартный состав, применяемый на установке по обработке оборонных отходов²⁴.

б) Разработанное в Ливерморской национальной лаборатории²⁵ лантано-борсилкатное стекло на основе состава Леффлера; в отличие от других стекол такого типа в его составе уже есть плутоний.

с) Стекло разработано в Саванна Ривер на основе состава Леффлера²⁶.

Естественные аналоги ФСО обеспечивают единственно доступную информацию о долгосрочных характеристиках этих материалов. В природе существует много геологических образцов стекол. По своему составу эти стекла распадаются на две категории: с высоким содержанием кремния, например реолитовые стекла и тектиты (70-75 весовых процентов оксида кремния) и с меньшим содержанием, например, базальтовые стекла (45-50% оксида кремния)³². Тектиты - это стекла, образовавшиеся при соударениях в условиях экстремальных давлений и температур, а риолиты и базальтовые стекла образовались при экструзивных вулканических явлениях (низкие давления, высокие температуры). Естественные стекла вулканического происхождения обычно существенно моложе сорока миллионов лет³³. Отдельные редкие стекла (лунные стекла) гораздо старше (порядка сотен миллионов лет), но они выжили столь долго, по-видимому, из-за

отсутствия контакта с водой в лунных условиях³⁴. Сравнение содержания кремния в этих стеклах с LaBSi-стеклами из Табл.1 (29-35% по весу) говорит о том, что ни риолиты, ни базальты не являются разумными природными аналогами LaBSi-стекол. С другой стороны, применяемое для ВАЯО УООО-стекло боросиликатного типа (см. Табл.1) может быть оправданным аналогом базальтовых стекол. Немногие естественные стекла содержат альфа-излучатели в достаточно больших количествах, чтобы обеспечить разумные оценки воздействия радиоактивности на стекло за геологические времена.

Керамика

В отличие от стекла, керамика - кристаллическое вещество, где радионуклиды ядерных отходов принимают кристаллическую структуру путем замены фазообразующего компонента. Значит, обычно оказывается возможным предсказать, в каком случае элемент войдет в кристаллическую структуру, если знать его ионный радиус и заряд. Ряд разных составов керамик может оказаться подходящим для связывания ядерных отходов - это циркон, монацит, апатит, бадделит, кубические цирконы или Синрок (см. Табл.2)³⁸. Для геологов кристаллические керамические вещества являются просто минералами или скоплениями минералов - составляющими блоками пород. Есть много природных аналогов для предложенных выше керамик.

Для связывания плутония подходящими ФСО могут быть Синрок, циркон, монацит, бадделит или кубические цирконы. Для упрощения обсуждения в данной статье внимание уделяется трем наиболее обещающим возможностям - это Синрок, циркон и монацит. Циркон и монацит - это простые минералы, которые в естественных условиях содержат значительные количества актиноидов (циркон содержит уран, а монацит - уран и торий). В действительности, оба минерала типичны для кристаллических пород и геохронологи используют их для определения возраста кристаллизации или метаморфизма по ураново-свинцовому методу. Циркон с Канадского щита был использован для определения возраста старейшей известной породы на Земле - гнейса с возрастом 4.02 миллиарда лет⁴⁰. Самый старый из известных монацитов имеет возраст свыше двух миллиардов лет⁴¹. Эти минералы очень стойки, устойчивы против коррозии и радиационных повреждений и поэтому выжили в течение исключительно больших промежутков времени.

Наиболее известная многофазная керамическая ФСО Синрок содержит комбинации следующих минералов: цирконолит, пирохлор, холландит, перовскит, рутил - и небольших количеств оксидов и сплавов⁴². В Синрок-С входят холландит, цирконолит, перовскит и сплавы; он был создан для хранения ВАЯО от переработки отработанного ядерного топлива коммерческих энергоагрегатов⁴³ (см. Табл.2). Холландит удерживает продукты деления, например, цезий, барий, рубидий, калий и хром⁴⁴. Четырехвалентные актиноиды (торий, уран, плутоний) и цирконий связываются в цирконолите или пирохлоре, а перовскит удерживает стронций, натрий, трехвалентные актиноиды и редкоземельные элементы. Сплавы берут на себя технеций, молибден, рутений, палладий, серу и теллур⁴⁵.

Хотя Синрок сам по себе не существует в природе, там находятся все его основные фазы. Цирконит найден в изверженных породах, например, в карбонатитах и ультрамафийных формациях. Наиболее старый из известных цирконолитов (с возрастом свыше 2.5 млрд. лет) найден в слоистом мафийном комплексе в Австралии⁴⁶. Пирохлор известен как источник редких элементов (ниобия, тантала, вольфрама) - его находят в карбонатитах, а также в нефелиновых сиенитах и гранитовых пегматитах⁴⁷. Известны пирохлоры в диапазоне возрастов от 16 миллионов лет до, по крайней мере, 1.4 миллиардов лет⁴⁸. Перовскит обычно содержится в породах с низким содержанием оксида кремния и поэтому он распространен в верхней мантии Земли. Холландит находится в редких вулканических породах, богатых оксидами калия, бария и титана, но обедненных оксидом кремния⁴⁹. Рутил

является весьма распространенным второстепенным минералом, содержащимся во многих типах пород.

В Табл.2 приводятся составы этих ФСО. Туда входят два варианта Синрока - стандартный Синрок-С, разработанный Рингвудом⁵⁰, и наиболее современный состав, использованный при испытаниях в (ЛНЛ)⁵¹. В одном из ЛНЛ-составов доминирует пирохлор (по отношению к нему у цирконолита производная структура) и этот состав может связать высокий процент плутония. ЛНЛ провела недавно опыты по внедрению примесей в Синрок. В ожидаемых диапазонах примесей и их потоков (в соответствии с потоком отходов) Синрок поглощает эти вещества путем связывания их в различных количествах в отдельных фазах: пирохлоре, цирконолите, браннерите (U/Pu)Ti₂O₇, рутиле/силикате - и образования оксидов актиноидов⁵². У пирохлора есть дополнительное преимущество - он принимает в свою структуру большие количества урана (уран - один из важнейших элементов в пирохлоре), что решит две проблемы: высокое содержание урана в потоке отходов и возможная необходимость преднамеренного поглощения обедненного урана для уменьшения вероятности возникновения критичности в U-235, образуящемся при распаде Pu-239 (дальнейшие детали этого вопроса рассмотрены в последующих разделах статьи).

Критерии отбора ФСО для связывания избыточного оружейного плутония должны касаться как краткосрочных, так и долгосрочных задач: соответственно, сделать плутоний безопасным от повторного использования террористами и странами, в чьем ведении он находится, и препятствовать воздействию плутония на людей и на окружающую среду. В ближайшем будущем ФСО должна (1) оказывать противодействие возврату плутония и (2) иметь отработанную технологию производства, которая обязана быть недорогой и не отнимать много времени. В удаленной перспективе ФСО должна иметь (1) высокую химическую стойкость за геологические времена, (2) способность справляться с радиационными повреждениями от радиоактивных отходов и (3) способность избежать возникновения критичности.

Систематическое сравнение стекла и керамики по каждому из этих критериев дается в Приложении.

КЕРАМИКА И СТЕКЛО: СРАВНЕНИЕ НЕИЗВЕСТНОСТЕЙ И ПРЕИМУЩЕСТВ

Некоторые из проблем, касающихся Синрока и LaBSi-стекла, можно решить за короткое время, но другие проблемы требуют интенсивной длительной работы. В Табл.3 представлено сравнение неизвестных аспектов поведения LaBSi-стекла и Синрока. То, что касается стекла, содержит вопросы производства, химической стойкости и радиационных повреждений. При производстве стекла самые большие неопределенности относятся к надежности и безопасности поведения высокотемпературного процесса плавления стекла при первой и второй заливках, например, к влиянию хрупкости стекла на химическую стойкость и к важности кристаллизации оксида плутония. Эксперименты по влиянию воды на микротрещины в стекле и другие эксперименты по поведению кристаллического оксида плутония с точки зрения химической стойкости, радиационных повреждений и противодействия распространению потребуют для завершения, скорее всего, не менее нескольких месяцев, если только МЭ планирует что-нибудь в этом роде.

Если говорить о химической стойкости, то влияние поведения коллоидов на перенос актиноидов (в частности, плутония) является еще одной неопределенной проблемой для LaBSi-стекла, которую не решить быстро. Такое стекло является новым составом, о котором имеются скудные сведения. В результате мы мало что знаем о типе и условиях образования коллоидов и еще меньше об их способностях связывать и переносить плутоний. Многие эксперименты по выщелачиванию требуют длительных сроков завершения реакций (это годы). Другой давно уже поставленной и нерешенной проблемой остается радиационное повреждение стекла (особенно для LaBSi-стекла). Я бы заявила, что наше понимание стекол

с радиационными повреждениями находится на ранней стадии. Мы еще учимся пониманию того, какие вопросы следует задавать, и еще большему научимся после значительных исследований этого вопроса. Более того, в природе нет естественных аналогов, чтобы обеспечить понимание радиационного воздействия на стекло за геологические времена.

Ждут также пояснения несколько неопределенностей в случае с керамикой. Как и для стекла, нерешенным остается вопрос о влиянии радиационных повреждений на химическую стойкость керамики. Но в данном случае у нас есть преимущество использования естественных аналогов для указания на радиационные эффекты. Хотя многие минералы с радиационными повреждениями остаются химически стойкими по отношению к удержанию плутония, подразумеваемая проблема радиационной стойкости за геологические времена может оказаться нерешаемой. Еще одна неопределенность, относящаяся к производству керамики, включает влияние плотности на химическую устойчивость современных типов Синрока. Если будет обнаружено, что Синрок с меньшей плотностью окажется недостаточно хорошим, то надо будет изучить изменения в методологии производства, касающиеся проблемы плотности. Потребуется много времени для проведения достаточных экспериментов по выщелачиванию, чтобы оценить влияние малой плотности. Способность Синрока образовывать связывающие плутоний коллоиды при изменении состава также потребует внимания с точки зрения долгосрочных оценок.

Как кажется, керамика и стекло фундаментально равноценны с точки зрения полноты разработки технологии производства, сроков изготовления ФСО и стоимости продукции. Но по отношению к другим критериям у каждой ФСО имеются, похоже, свои определенные выгоды. Они просуммированы в Табл.4.

Преимущество стекла над керамикой заключается в его теоретической способности принимать широкий класс примесей в свою структуру и в потенциальной способности противостоять радиационным повреждениям. С другой стороны, доказано, что все керамики и, в частности, Синрок обладают скоростями коррозии, которые ниже по сравнению со стеклом, по крайней мере, на порядок величины или даже более; поэтому они должны лучше удерживать отходы за времена геологического масштаба, что требуется для распоряжения плутонием. Кроме того Синрок обладает большей теплоустойчивостью, чем стекло, и в отличие от стекла на его химическую стойкость не оказывает влияние высокая температура, с которой можно встретиться в подземных хранилищах. Более того, Синрок способен противостоять температурам при вторичном нагреве, который испытает ФСО при заливке стекла с ВАЯО, всего лишь с минимальными последствиями. Синрок легко может набрать в себя больше обедненного урана, чем стекло, для решения проблемы распада Pu-239 в подвижный U-235. Разведение обогащенного урана обедненным поможет избежать в будущем событий с критичностью, которые могут быть вызваны появления U-235 в подземных хранилищах. Как правило, керамика не растворяется в азотной кислоте (в отличие от стекла) и поэтому для выделения плутония нельзя будет легко приспособить процесс PUREX. Аварии при производстве Синрока не так опасны, как при производстве стекла⁵³. Безопасность работников должна стать важным фактором при крупномасштабной деятельности по распоряжению избыточным оружейным плутонием.

ВЫБОР ПОЛИТИКИ

Критериями, создающими основу для решения по ФСО, должны быть противодействие распространению, технология производства, химическая стойкость и надежность в отношении критичности. На ближайшую перспективу наиболее важным критерием отбора является противодействие распространению. Керамики (в частности, Синрок) более устойчивы к извлечению плутония, чем стекло. Это основное отличие отделяет керамику от

стекла. Поскольку выделение плутония из керамики потребует крупных модификаций существующих установок по разделению изотопов и сооружения новых, такую деятельность легче будет обнаружить методами контроля, чем при извлечении плутония из стекла.

Среди критериев отбора, связанных с более удаленными сроками, наиболее важны химическая стойкость и надежность в отношении критичности. Принимая во внимание значительные неопределенности при предсказании будущих геологических событий и состояния окружающей среды в хранилищах, нам следовало бы положить на материал, который с достаточной вероятностью сопротивляется изменениям и коррозии, а также препятствует выделению актиноидов в окружающую среду, - то-есть, на керамику.

Хотя надежность в отношении критичности не являлась критерием при отборе ФСО для связывания ВАЯО, этот критерий должен рассматриваться при распоряжении плутонием. Для предотвращения событий с критичностью от U-235 - подвижного продукта распада Pu-239, к ФСО надо добавлять обедненный уран для разбавления U-235. Только керамика может достаточно хорошо выдержать включение в свой состав больших количеств актиноидов.

В сентябре 1997 г. Управление по распоряжению материалами при МЭ объявило о своем решении использовать Синрок для связывания избыточного оружейного плутония⁵⁴. Это решение основывалось на пяти критериях и в четырех случаях из них МЭ решило, что керамика обладает преимуществом перед стеклом⁵⁵. Критерии и выводы аналогичны тому, что изложено в данной статье. Первый критерий годности ФСО уделяет внимание окружающей обстановке в хранилище. МЭ нашло, что керамика более устойчива, нежели стекло, а рабочая группа МЭ заключила, что керамика обеспечит лучшую надежность в отношении критичности, поскольку она может вместить больше U-238, чем стекло⁵⁶. Вторым критерий связан с проблемами окружающей среды, здоровья и безопасности. МЭ обнаружило, что работники при обращении со стеклянными продуктами из-за (α ,п)-реакций на боре, содержащемся в стекле, получают дозу нейтронного облучения, в 8 раз превышающую аналогичную дозу от керамических продуктов⁵⁷. Третьим критерием были затраты: отмечено, что увеличение защиты работников от облучения при обращении с LaBSi-стеклом приведет к росту затрат. Кроме того, затраты на LaBSi-стекло будут выше, чем на керамику, в результате более высокой загрузки плутония в керамику. В целом это приведет к меньшему количеству коробок со связанным плутонием и к меньшему числу канистр с ВАЯО-стеклом. Что касается четвертого критерия - нераспространения, то МЭ пришло к выводу о преимуществе керамики над стеклом из-за более высокого противодействия извлечению плутония. МЭ отметило, что процесс извлечения плутония из керамики является более сложным и значительно менее разработанным по сравнению с извлечением из стекла. С точки зрения обнаружения кражи или использования плутония в нежелательном направлении при обработке ФСО керамика обеспечивает дополнительное преимущество более легких неразрушительных проверок. Нейтронное излучение от боросодержащих стекол создает помехи проверкам концентрации плутония.

Хотя в настоящее время МЭ выдвигает керамику в качестве ФСО для связывания плутония, оно делает это путем осторожных заявлений о преимуществах керамики над стеклом. В целом МЭ подчеркивало, что преимущества керамики над стеклом малы. Даже хотя уровень сведений о двух типах ФСО оказался скудным для проведения соответствующего сравнения, МЭ отодвинуло принятие решения по ФСО на год, но очевидно, что за такой укороченный промежуток времени нельзя будет завершить все необходимые эксперименты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За последнее время LaBSi-стекло и керамика Синрок были конкурирующими ФСО для варианта "коробок в

канистре" с целью связывания избыточного оружейного плутония. На основании технической информации, представленной в данной статье, керамика оказывается более предпочтительной ФСО для связывания плутония. Керамика имеет лучшие характеристики по отношению к стеклу с точки зрения химической стойкости, термостойкости, противодействия распространению и способности противостоять нагреву, с которым придется встретиться при наполнении канистры стеклом с ВАЯО, а также способности разводить U-235, который образуется при распаде Pu-239. Керамика Синрок и LaBSi-стекло эквивалентны с точки зрения завершенности технологии и сроков производства, как следует из оценок МЭ.

Это сравнение можно распространить на связывание ВАЯО. Хотя свойства этого материала отличаются от свойств плутония (например, более высокий уровень бета- и гамма-излучения и проблемы летучести), пора пересмотреть керамику в качестве ФСО для ВАЯО. При долгосрочном распоряжении (это вызывает основную тревогу в случае ВАЯО) керамика лучше стекла из-за более высокой химической стойкости. Нам следовало бы начать всерьез изучение других обещающих фаз, таких как циркон, монацит и баделлит, а также разработать новые составы Синрока. Ядерные отходы и делящиеся материалы в настоящее время достаточно распространены, так что наша ответственность состоит в том, чтобы обращаться с ними наилучшим возможным образом.

ПРИЛОЖЕНИЕ: КРИТЕРИИ ОТБОРА ДЛЯ ФСО

ВОЗМОЖНОСТЬ ВОЗВРАТА ПЛУТОНИЯ

К сожалению, не существует полностью необратимых методов размещения плутония. Тем не менее, используемые ФСО и конструкции должны быть наиболее необратимыми из всех возможных. Если для страны-владельца хранилища окажется труднее извлечь плутоний из связанного состояния, чем из отработанного топлива, как по затратам, так и по организационным возможностям, то ФСО считается успешной. Но считается, что террористы (в отличие от страны-хозяина) будут нуждаться в меньшем количестве плутония. Впрочем, даже в одной канистре со связанным плутонием содержится достаточно материала для 12 боеголовок (по 4 кг плутония на бомбу).

При использовании как стекла, так и керамики, конструкция с коробками в канистре будет препятствовать нападению террористов благодаря большой массе канистр (вес каждой более тонны) и радиационному барьеру в 200-500 р/час на расстоянии метра от поверхности канистры спустя 30 лет после производства стекла с ВАЯО⁵⁸. Если бы даже террористы смогли украсть эти канистры, им может удастся как-то выбить коробки с плутонием из радиоактивных канистр, но это гораздо вероятнее выполнит страна-владелец, обладающая предприятиями, организационной инфраструктурой и средствами для проведения подобного процесса. Если конструкция окажется удачной и коробки станут составной частью канистры, то и стране-хозяину, и террористам придется использовать дистанционные средства для обращения с материалом и растворить всю канистру для извлечения плутония. Такой процесс легче осуществить стране-хозяину, имеющей институциональную поддержку, но он окажется дорогим для любых нарушителей.

В двух последних докладах МЭ критикуется конструкция коробок в канистре за неадекватное соответствие стандарту отработанного топлива⁵⁹. Доклад "красной группы"⁶⁰ утверждает, что коробки можно достаточно быстро отделить механически от стекла с ВАЯО при помощи простого оборудования. Как только радиационный барьер снят, коробки с плутонием можно легко вынуть и с ними можно обращаться, поскольку больше не требуется экранировка. МЭ начинает сейчас испытания, чтобы убедиться в возможности отделения коробок от стеклянной матрицы⁶¹. Если удастся определить, что коробки легко отделимы, то потребуется новая конструкция, в которой коробки станут неотъемлемой частью стекла с ВАЯО. Это можно было бы осуществить путем

разрыва коробок и перемешивания их содержимого со стеклом при проломе канистры или же путем использования небольших керамических/стеклянных гранул, содержащих плутоний⁶².

При недавнем изучении противодействия боросиликатного стекла ядерному распространению предполагалось, что можно извлечь критическую массу плутония (4,7 кг) из всего лишь 613 кг такого стекла при загрузке отходами с двухпроцентным весовым содержанием плутония путем использования простых стендовых методов (при норме извлечения 27%)⁶³. Отметим для сравнения, что вес канистры со стеклом предпринятый в Хэнфорде, на площадке Саванна Ривер и в национальной инженерной лаборатории Айдахо путем создания новых крупномасштабных дробильных, перемешивающих и растворяющих установок. Следовательно, извлекать плутоний из стеклянных ФСО было бы почти так же легко, как и из отработанного топлива.

Более важно то, что LaBSi-стекла были разработаны в качестве временной формы хранения актиноидов (америций и кюриев), имеющих коммерческую ценность. Последнее изучение растворения LaBSi- и SrAlBSi-стекол для извлечения америция и кюрия было проведено учеными в Саванна Ривер. В качестве аналога америция и кюрия применялся эрбий, а стекла полностью растворялись в течение двух часов в азотной кислоте при температуре 110 С⁶⁴. Работники смогли в этом процессе извлечь 100% лантанидов. Поэтому с точки зрения страны-владельца противодействие LaBSi-стекла извлечению плутония мало - оно такое же или даже меньшее по сравнению с отработанным топливом.

О противодействии керамике ядерному распространению нет такой документации, как для стекол, хотя в одном из исследований МЭ предполагается, что керамику будет гораздо труднее размельчить и растворить⁶⁷. Эббинхаус и др.⁶⁸ утверждают, что керамика на основе титанатов (такого типа, какой используется в Синроке) нерастворима в азотной и плавиковой кислотах, которые применяются в процессе PUREX. Те кислоты, в которых растворяется Синрок, реально мешают процессу PUREX и, следовательно, процесс нельзя достаточно просто подогнать для использования с целью извлечения плутония⁶⁹. Трудность растворения керамических материалов иллюстрируется методиками перевода этих материалов в раствор для промышленных и экспериментальных целей. Петерсон и др.⁷⁰ изучали использование перовскита (компонента Синрока-С) в качестве источника титана. Они добились извлечения более 90% титана при растворении в концентрированной серной кислоте (обычно концентрация была выше 70%, но самые лучшие результаты получены при концентрации свыше 90%) при температурах свыше 200 С и при субмиллиметровых размерах частиц (при еще более мелких частицах температуру можно снизить примерно на 50 С)⁷¹. Время растворения меняется от нескольких минут до шести часов в зависимости от указанных выше параметров. Аналогичная ситуация возникает при уран-свинцовом методе определения геологического возраста: циркон и монацит должны быть растворены полностью. Экспериментальная процедура растворения этих материалов хорошо установлена: минералы перемешиваются с насыщенной плавиковой кислотой и небольшим количеством азотной кислоты в тефлоновой "бомбе" и выдерживаются два дня при температуре 240 С⁷². Такая бомба - это тефлоновая бутылка с закрученным горлышком - создает при нагревании повышенное давление внутри сосуда.

Если основываться на приведенных выше данных, то единственное противодействие распространению, предлагаемое LaBSi-стеклом, заключается в конструкции канистры, которая будет общей для обеих ФСО. С другой

стороны, керамика предлагает дополнительное противодействие благодаря отсутствию установленных промышленных процессов или установок для растворения и последующего извлечения плутония. Для извлечения плутония требуются такие кислоты, как плавиковая и серная, но они не используются в стандартном PUREX-процессе. В результате стране-владельцу, пожелавшей извлекать плутоний из керамической ФСО, придется создавать новые установки и разрабатывать новые технологии для извлечения больших количеств плутония. По сравнению с извлечением из отработанного топлива тогда оказывается труднее извлекать плутоний из керамики, но легко или легче - из LaBSi-стекла.

Технологии производства

Уже имеется значительный опыт производства стекла для размещения ВАЯО (см. Рис.3). Поначалу были разработаны два главных процесса остекловывания - один во Франции и один в Германии⁷³. Производство стекла во Франции началось в 1969 г. на заводе RIVER, который проработал до 1972 г. и произвел 12 тонн стекла⁷⁴. В 1978 г. завод AVM в Маркуле начал производить стекло с ВАЯО, используя процесс непрерывного остекловывания, и на 1995 г. им выпущено 857.5 тонн стекла⁷⁵. Исходный раствор сначала высушивается и кальцинируется, а затем смешивается со стеклом, расплавленным в металлическом тигле с индукционным нагревом. Великобритания пользуется AVM-процессом на заводе по остекловыванию отходов в Селлафилде⁷⁶.

Бельгийская установка PAMELA начала работать в 1985 г. на основе немецкого процесса. Материал остекловывается сразу же в керамическом тигле, где расплавляется стекло и куда загружаются ВАЯО; операции высушивания, кальцинирования и плавления следуют одна за другой⁷⁷. Китай находится еще на стадии НИР и собирается принять немецкий вариант⁷⁸. Россия остекловывала ВАЯО в фосфатных стеклах на заводе "Маяк", где работа началась в 1987 г. и продолжалась 1.5 года, а затем возобновилась с 1991 г.; на 1995 г. изготовлено всего 1800 тонн стекла⁷⁹. Сейчас Россия разрабатывает боросиликатное стекло с увеличенным содержанием радионуклидов⁸⁰. Япония также находится в процессе разработки состава боросиликатного стекла для новой остекловывающей предприятия в Токаи, хотя на его деятельность могут повлиять недавние останки⁸¹.

В США сейчас имеются два работающих завода по остекловыванию - в Саванна Ривер (завод DWPF - установка для обработки оборонных отходов) и в Уэст Вэлли (штат Нью-Йорк). Завод DWPF, начавший обработку радиоактивных отходов от оборонительных предприятий с апреля 1996 г., использует комплексную процедуру. ВАЯО должны быть сначала обработаны для удаления ртути и органических материалов до смешивания со стеклянной массой в тигле⁸². Завод DWPF выпустит 6000 канистр с ВАЯО-стеклом (1800 кг на канистру) в течение последующих 25 лет⁸³. Наоборот, сроки существования завода в Уэст Вэлли составят только 2.5 года и его металлический тигель отойдет примерно 300 канистр⁸⁴. Другие установки для остекловывания находятся еще на стадии НИР.

Но хотя ВАЯО-стекла производятся в промышленном масштабе уже несколько десятилетий, технология связывания плутония в стекле требует особых условий, например, герметичных камер и значительно более высоких температур обработки, и она не так продвинута как обычная технология боросиликатных стекол⁸⁵. Хотя керамика не применялась для связывания ВАЯО в промышленном масштабе ни в какой стране, группа в Австралийской научно-технологической ядерной организации изготавливает Синрок на основе крупномасштабной промышленной технологии на демонстрационном предприятии с 1987 г.⁸⁶. Поскольку эту технологию можно использовать как веху для сравнения с производством стекла, подобное сравнение наводит на мысль, что обе эти технологии находятся на сравнимых уровнях с точки зрения связывания плутония. Действительно, оценки МЭ по графику производства в варианте "коробки в канист-

ре" оказываются фактически одинаковыми как для керамических, так и для стеклянных коробок⁸⁷. Оценки затрат на этот вариант также одинаковы для стекла и керамики⁸⁸. На основе оценок графика работ и затрат кажется вероятным, что МЭ не видит большой разницы в отношении трудностей производства как для стекла, так и для керамики.

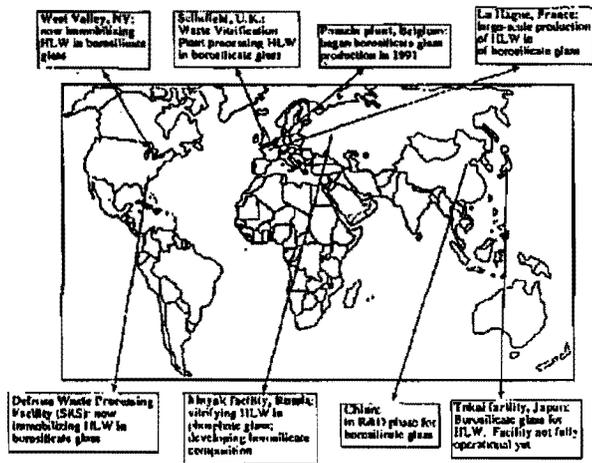


Рис.3: Карта распространения технологий остекловывания и полученных результатов в разных странах. Пояснения начинаются с левого верхнего угла и продолжают по часовой стрелке:

- Уэст Валли (Нью-Йорк); связывание ВАЯО в BSi-стекле.
- Селлафилд (Великобритания); завод по остекловыванию ВАЯО в BSi-стекле.
- Завод PAMELA (Бельгия); в 1991 г. начато производство BSi-стекла.
- Ла Хаг (Франция); крупномасштабное производство ВАЯО в BSi-стекле.
- Токаи (Япония); BSi-стекло для ВАЯО - завод работает не на полную мощность.
- Китай; НИР на BSi-стекло.
- Предприятие "Маяк" (Россия); остекловывание ВАЯО в фосфатном стекле, разработка BSi-стекла.
- Завод DWPF (Саванна Ривер); сейчас связывает ВАЯО в BSi-стекле.

Производство LaBSi-стекла будет налажено со значительно измененной технологией плавильной печи, чтобы обращаться с деляющимися материалами. Работники на площадке Саванна Ривер планируют использовать заливаемые снизу печи с индукционным нагревом, тигели из платиново-родиевого сплава и платиновые стержни для перемешивания⁸⁹. К базовому составу LaBSi-стекла будет добавлено 1,5 кг порошка оксида плутония размером 5-10 микрон⁹⁰. Время нахождения в печи составит около четырех часов при температуре 1475 С⁹¹. Размер печей будет подобно уменьшен для работы в герметизированных условиях, а их геометрия обеспечит некоторый уровень защиты от событий с критичностью.

Планируемая технология производства стекла сталкивается с рядом ловушек. Во-первых, проблемы безопасности при аварии. Если произойдет авария в системе печи, работники столкнутся с обогащенной плутонием коррозионной жидкостью при температуре 1475 С, обладающей исключительно опасным потенциалом. Во-вторых, при закалке стекляного расплава возникнут растрескивание и образование трещин. Кроме того, растрескивание и образование трещин происходят при разливе ВАЯО-стекла по канистрам. Как обсуждалось ранее, растрескивание может привести к ускоренным темпам выщелачивания. В ряде экспериментов вторич-

ное заполнение стеклом приводило к образованию кристаллов оксида плутония в LaBSi-стекле⁹². Присутствие таких кристаллов может и не повлиять на долгосрочные характеристики материала, но мы мало что знаем о поведении оксида плутония в геологических условиях. Имеется немного информации о химической стойкости оксида плутония (будет ли он выщелачиваться из твердой фазы) или о его противодействии распространению (как легко можно растворить его и извлечь плутоний). Кроме того, образование кристаллов оксида плутония поднимает вопросы об однородности распределения оксида в стекле. С точки зрения критичности и нераспространения важно быть уверенным, что оксид плутония распределен в стекле однородно. Участки с более высокой концентрацией кристаллов оксида плутония могут не обеспечить адекватное поглощение нейтронов, что оставит открытым возможность появления критичности. Стекло может создать проблему с точки зрения учета материала в связи с тем, что плутоний должен быть распределен равномерно для обнаружения его с малой неопределенностью. В докладе "красной группы" считается, что может оказаться затруднительным добиться такой однородности в стекле⁹³.

Керамику можно получить разными методами, например, холодной прессовкой после размешивания, горячей прессовкой и горячей изостатической прессовкой. Демонстрационный завод в Австралии работал с 1987 г. и изготовил более 6000 кг Синрока с моделями ВАЯО⁹⁴. Они пользовались следующим методом: соли ВАЯО и порошок Синрока-С кальцинировались в течение 1-2 часов при 700 С, затем добавлялось 2% титанового порошка и смесь помещалась в сильфон с последующей горячей прессовкой при температуре 1150 - 1200 С под давлением 14-21 МПа в течение двух часов⁹⁵. При таком методе получается Синрок-С с плотностью, которая составляет 99% от максимального теоретического значения⁹⁶. Напротив, МЭ намеревается использовать для производства Синрока метод холодной прессовки и запекания аналогично методологии производства MOX-таблеток для ядерного топлива. При горячей прессовке обычно получается материал с более высокой плотностью, но она стоит больше, чем холодная прессовка. В ЛНЛ Синрок обрабатывается следующим образом: сначала компоненты в виде порошка с размером частиц 5 микрон перемешиваются и кальцинируются при 600 С в течение часа, затем добавляется порошок оксида плутония с пяти-микронным размером пылинок и эта смесь прессуется в холодном состоянии под давлением 15-20 МПа, после чего в течение четырех часов производится отжиг при 1350 С⁹⁷. Окончательный продукт имеет плотность, значение которой превышает 90% теоретической максимальной величины.

И в производстве Синрока есть свой набор ловушек. Один из недостатков, который есть и у производства стекла, связан с очень малыми размерами порошка оксида плутония и других компонентов. Размер в 1-5 мкм опасен для вдыхания, а такие порошки обладают тенденцией рассеиваться внутри герметичных камер, которые предназначены для работы с ними. Прежде чем начать производство стекла или керамики, МЭ должно хорошо разобраться с этим вопросом. Кроме того, изготовленный методом холодной прессовки и отжига Синрок достигает только 90-95% максимального теоретического значения плотности. Наиболее серьезная проблема, следующая из низкой плотности Синрока, состоит в том, что падает химическая стойкость при длительных сроках. Эксперименты по статическому выщелачиванию Синрока подсказывают, что скорость выщелачивания достигает минимума, когда величина плотности составляет, по крайней мере, 98% от максимальной; у некоторых образцов Синрока скорость выщелачивания возрастала, по крайней мере, на два порядка величины при уменьшении значения плотности с 98% до 90% от максимального⁹⁸. В настоящее время нет данных о скорости выщелачивания плутония в зависимости от плотности предлагаемого состава Синрока. В результате, для программы МЭ важно попытаться увеличить плотность Синрока, содержащего плутоний.

ЛНЛ провела также несколько экспериментов, пытаясь получить циркон и монацит методом холодной прессовки и отжига, но успех был только частичным. Порошки компонентов циркона, подвергнутые холодной прессовке и отжигу при 1650 С в течение часа, создали материал с плотностью, составляющую 65-75% от теоретической⁹⁹. Отожженный при 1350 С монацит дал плотность, составляющую 71% от теоретической¹⁰⁰. Ни в одном из этих экспериментов для образования желаемых фаз не произошла полная реакция всего материала. В конечном итоге, циркон или монацит могут стать обещающей ФСО для ВАО и плутония с точки зрения химической стойкости и способности противостоять радиационным повреждениям, но технология их получения еще слишком несовершенна для своевременного связывания избыточного оружейного плутония.

Химическая стойкость

Химическая стойкость материала относится к его способности сопротивляться коррозии и химическим изменениям, которые обычно вызываются контактом с водными растворами. В случае ФСО коррозия может привести к выделению радионуклидов. В подземном хранилище радионуклиды могут переноситься подземными водами в биосферу. Химическая стойкость обычно измеряется в единицах скорости коррозии, скорости растворения или скорости выщелачивания. Последняя величина выражается в г/(кв.м.день) и обычно лежит в пределах 10^{-4} - 1 для боросиликатных стекол и керамик Синрок¹⁰¹.

На скорости коррозии у различных ФСО влияет ряд параметров. Состав и ионная сила выщелачивателя, значение pH и температура - вот наиболее важные параметры, влияющие на скорость коррозии¹⁰². Скорость потока выщелачивателя, его окислительно-восстановительный потенциал, материалы ФСО, степень загрузки отходами и радиолиз выщелачивателя также влияют на скорость коррозии¹⁰³. Методология производства керамик (например, горячая или холодная прессовка) также может оказывать воздействие на химическую стойкость¹⁰⁴. Для такого материала, как Синрок, важно рассматривать по отдельности коррозионное поведение каждой фазы. При связывании плутония наиболее важна склонность пирохлора или цирконолита к выщелачиванию, поскольку именно они связывают плутоний.

Специалисты провели многочисленные эксперименты по коррозии боросиликатного стекла в широком диапазоне условий¹⁰⁵. При постоянном потоке деионизованной воды при 90 С диапазон скоростей коррозии для боросиликатного стекла составляет 0.5-5 единиц [г/(кв.м.день)]¹⁰⁶. Сравните этот диапазон с долгосрочными скоростями коррозии порядка 10^{-2} - 10^{-3} единиц¹⁰⁷. Различие в скоростях коррозии может быть связано с кременным насыщением выщелачивателя. В условиях неподвижных подземных вод этот выщелачиватель становится насыщенным оксидом кремния относительно быстро и механизм коррозии замедляется. Верм и др.¹⁰⁸ нашли скорость коррозии порядка 10^{-3} единиц в условиях насыщения кремнием (статических условиях) и скорость 1.5 единиц (более, чем на три порядка величины выше) в ненасыщенных, то-есть проточных условиях.

Когда стекла корродируют, они образуют на поверхности слои с изменениями. Типичное поперечное сечение таких поверхностных слоев показывает, что лежащий ближе всего к неповрежденному стеклу слой является аморфным и содержит образцы коллоидов, за которыми идут внешние слои кристаллических фаз, например, анальцима ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)¹⁰⁹. Образование конкретных фаз зависит от температуры и составов стекла и выщелачивателя. Для связывания ядерных отходов особенно проблематичны коллоиды - частицы с размерами в диапазоне 1 нм - 1 мкм, которые постоянно остаются взвешенными в водных растворах¹¹⁰. Сначала считалось, что ФСО разрушались и растворялись, а выход радионуклидов контролировался растворимостью отдельных нуклидов в грунтовых водах, скоростью их течения и способностью других компонентов поглощать радионуклиды из раствора. В последних исследованиях¹¹¹ найдено, что

коллоиды образуются на поверхности стекла при химических изменениях и что эти коллоиды могут связать америций, кюрий и плутоний (но не нептуний). В условиях хранилища образование коллоидов дополняется коллоидальным материалом, создающимся в окружающих подстилающих и насыпных породах¹¹². В некоторых экспериментах продолжалось выделение актиноидов (Pu, Am, Cu) после достижения предела растворимости из-за образования коллоидов, которые связывали эти актиноиды¹¹³. Вернац и Гордон¹¹⁴ сообщают, что для содержащего плутоний боросиликатного стекла после выщелачивания в течение года при 90 С свыше 80% выщелаченного плутония оказалось в коллоидальной форме. Следовательно, перенос плутония (а также америция и кюрия для ВАО) зависит от поведения коллоидальных фаз в условиях хранилища. В недавнем исследовании сравнивались модели переноса плутония, растворенного в подземных водах, и плутония в форме коллоидов. Было найдено, что переносимый в коллоидной форме плутоний проходит в пять раз большее расстояние¹¹⁵. Еще неизвестно, как быстро и до какой степени будут образовываться коллоидные составляющие в керамиках при вызываемых водой изменениях.

Вообще говоря, похоже, что отдельные керамики обладают химической стойкостью, на 2-3 порядка величины более высокой, чем стойкость стекла¹¹⁶. Такие образцы, как циркон, цирконолит и монацит, могут выделять радионуклиды двумя методами: объемная или поверхностная диффузия на зернах, которая обычно очень мала при низких температурах, и растворение фазы в водном растворе, что является наиболее вероятным путем для освобождения радионуклидов в условиях подземных хранилищ¹¹⁷.

Монацит имеет скорость коррозии менее 0.002 единиц в стоячей воде, нагретой до 90 С¹¹⁸. Аналогичные низкие скорости коррозии характерны для Синрока-С. Один из наиболее подвижных элементов в Синроке - кальций¹¹⁹, выщелачивается со скоростью 0.02 единиц в стоячей воде при 90 С, в то время как для циркония эта величина составляет 0.0008, а для титана - 0.0002 при тех же условиях¹²⁰. Выщелачивание актиноидов из Синрока идет со скоростями 0.00002 - 0.0005¹²¹. Более того, как показали последние исследования, скорость долгосрочного выщелачивания плутония из цирконолита составляет 10^{-7} единиц при 70 С и с ежедневной заменой воды (это соответствует условиям протекающей воды, то-есть недонасыщению)¹²².

Химическая стойкость меняется в зависимости от фаз, содержащих актиноиды. Естественный цирконолит редко демонстрирует изменения (растворение компонента в результате химического воздействия)¹²³. С другой стороны, естественный пирохлор изменяется обычно чаще. При высоких температурах и давлениях (350 - 550 С и 300-400 МПа) изменения связаны с обменом ионов в туннелях структуры пирохлора¹²⁴. Этот тип ионного обмена в пирохлоре ограничен ионами с низкой валентностью, так что торий и уран не выделяются из природных образцов¹²⁵. При низких температурах и давлениях пирохлор изменяется только механизмами выщелачивания, при которых фаза опять удерживает свои актиноиды¹²⁶.

Сравнение скоростей коррозии стекла и керамики указывает, что керамика ведет себя лучше стекла с точки зрения химической стойкости. Данные по стеклу в основном касаются боросиликатных стекол, а не LaBSi-стекла, а данные по Синроку приводятся для состава Синрок-С, а не для модифицированного состава, который планируется для распорядка плутонием¹²⁷. Вообще говоря, сейчас очень трудно провести абсолютное сравнение скоростей выщелачивания плутония из ФСО не потому просто, что не проводились эксперименты с составами реальных ФСО, а потому что различаются экспериментальные условия и результаты. Размер зерен, измеряемый в единицах отношения поверхности к объему (S/V), сроки выщелачивания, значение pH, температура, концентрация плутония и условия протекания воды должны быть эквивалентными, чтобы провести абсолютное сравнение данных по выщелачиванию плутония из стекла и керамики, а такой эквивалентности нет.

Существует достаточно данных по выщелачиванию плутония из стекла и керамики, чтобы сделать вывод о необходимости более систематических исследований. Вернац и Гордон¹²⁸ испытали боросиликатное стекло R7T7¹²⁸, содержащее 0.85 весовых процента оксида плутония. В статических испытаниях при отношении $S/V = 50$ м и температуре 90 С скорость выщелачивания для Pu-238 через 182 дня составила 0.38 единиц при значении pH=8.6. При тех же условиях, через 182 дня скорость выщелачивания Pu-239 упала до 0.087 единиц, но для pH=9.5. Различие скоростей выщелачивания для двух изотопов может быть связано с различием в значениях pH¹³⁰. Бейтс и др.¹³¹ недавно сообщили результаты испытаний на выщелачивание плутония, проведенных на DWPF с боросиликатным стеклом, содержащим 7% плутония (стекло P7) и 2% плутония плюс 2% гадолиния (стекло G2). Статические испытания при отношении $S/V = 20000$ м и температуре 90 С дали через 182 дня результат в $3.8 \cdot 10^{-8}$ единиц для стекла P7 (pH=11.3) и $1.6 \cdot 10^{-5}$ единиц для стекла G2 (значение pH не сообщено)¹³². Эти скорости гораздо ниже того, о чем сообщали французские ученые. Такие различия могут быть связаны с размерами зерен (порошок/монокристалл), значениями pH, концентрациями плутония или начальным составом стекла.

Вэнс и др.¹³³ привели описание испытаний плутония на выщелачивание из Синрока, в состав которого входило 70 весовых процентов цирконолита, 15 весовых процентов рутила и 15 весовых процентов нефелина ($NaAlSi_3O_8$) с концентрацией оксида плутония 10.9% по весу. Испытания проводились с образцами, имеющими отношение $S/V = 10$ м. Через 28-84 дней скорости выщелачивания плутония лежали в интервале $(1.9-3.7) \cdot 10^{-5}$ единиц при температуре 90 С (значения pH не приведены)¹³⁴. При тех же условиях, но более высокой температуре (200 С) скорости выщелачивания занимали интервал $(2.1-3.8) \cdot 10^{-5}$. Похоже, что увеличение температуры оказало небольшое воздействие на выделение плутония Синроком. Эти скорости выщелачивания на 4-5 порядков величины меньше по сравнению с данными Вернаца и Гордона¹³⁵, но близки к данным, приведенным Бейтсом и др.¹³⁶. Между результатами Вэнса и др. и Бейтса и др. существует ряд процедурных несоответствий: размеры зерен, pH, сроки и концентрация плутония. Следовательно, трудно сделать определенные заключения на основе этих данных.

Единственная информация о выщелачивании плутония из LaBSi-стекла поступает от эксперимента, ведущегося в ЛНЛ. Начальное сравнение стойкости LaBSi-стекла и синтетического цирконолита показало, что цирконолит на 1-3 порядка величины более стоек, чем стекло, как при высоких, так и при низких значениях pH. Например, когда испытания проводились при 70 С в проточном буферном растворе при pH=4, минимальная скорость растворения цирконолита составила 0.001 единицы¹³⁷. Для сравнения укажем, что при pH=2 LaBSi-стекло (состав LaBSi-1) обладает скоростью растворения 3 единицы, а при pH=0.05 – 0.08 единицы. Если допустить, что существует линейная зависимость растворения от значения pH, то при pH=4 LaBSi-стекло обладало бы скоростью растворения 0.3 единицы, что более, чем на порядок величины превышает скорость растворения цирконолита¹³⁸.

Кроме химической стойкости стоит связанный с нею вопрос о термостойкости. Вообще говоря, керамики устойчивы при высоких температурах (свыше 200 С), в то время как стекла часто бывают неустойчивыми. Первые составы боросиликатного стекла полностью растворялись в течение нескольких дней при температурах свыше 300 С¹³⁹. В последнее время есть немного сведений об испытаниях выщелачивания стекол, проведенных при температурах, которые превышали 90 С. В одном исследовании отмечается серьезное растрескивание во французском боросиликатном стекле R7T7 при температуре свыше 250 С¹⁴⁰. Напротив, Синрок вполне устойчив при 200 С, что предполагается на основе данных по выщелачиванию плутония при 200 С, которые обсуждались ранее. Вопрос о термостойкости важен при рассмотре-

нии окружающей обстановки в подземном хранилище. Для предлагаемого хранилища Юкка Маунтин ограничение на объем хранилища и затраты требуют плотной упаковки горячего отработанного топлива, среди которого будут распределены канистры со связанным плутонием. Температура в отдельных местах хранилища может подняться до 200 С, по крайней мере, в течение первых 300 лет существования хранилища¹⁴¹. Поэтому ФСО должны оставаться устойчивыми при высоких температурах.

Другой вопрос, который был почти полностью обойден вниманием, но имеет отношение к химической стойкости стекла и керамики, связан с влиянием трещин на стойкость этих материалов. Трещины появятся в стеклянном продукте сразу же после изготовления в результате охлаждения. Дополнительное потрескивание и растрескивание могут произойти при второй заливке ВАО-стекла в схеме "коробки в канистре". Эти трещины приводят к увеличению площади поверхности, на которую могут воздействовать жидкости, приводящие к коррозии. Кроме того, наличие воды на микротрещинах создает напряжения, ведущие к росту трещин. При другом варианте разломы могут возникнуть как реакция на растрескивание, когда контрасты коэффициента теплового расширения приведут к росту напряжений в этих местах в стекле и образованию микроразломов¹⁴². Трещины могут быть и в Синроке, но исследования показали, что со временем трещины и разломы в стекле распространяются быстрее, чем в кристаллических материалах¹⁴³. Согласно одной оценке, время полного растворения стеклянного стержня, содержащего плутоний, составит 100 000 лет¹⁴⁴. Эта оценка основана на модели, где предполагается, что растрескивание увеличит площадь поверхности в пять раз. Растрескивание – это динамический процесс, и рост трещин во времени может увеличить площадь поверхности даже в 50 раз¹⁴⁵. Такое возрастание поверхности уменьшит время жизни стержня до 10 000 лет и определенно окажет влияние на модели переноса плутония.

Радиационные повреждения

Поскольку и стекло, и керамика будут содержать значительные количества плутония (альфа-излучателя), им обоим надо иметь способность переносить радиационные повреждения. Они получают также меньшую дозу гамма-излучения. При альфа-распаде испускается альфа-частица (с энергией 4-6 МэВ) с пробегом 20 мкм, которая тратит энергию на возбуждение электронов и создает около 100-200 атомных смещений в кристаллической структуре¹⁴⁶. При альфа-распаде появляются также более опасные ядра отдачи (0.1 МэВ) с пробегом 0.02 мкм. Ядра отдачи приводят к повреждениям путем упругих соударений с другими атомами, создавая 1000-2000 атомных смещений¹⁴⁷. Напротив, бета-частицы создают максимум только одно атомное смещение на одно событие бета-распада. Стекло и кристаллический материал по-разному переносят радиационные повреждения благодаря различию в своих структурах. Довольно мало известно о влиянии радиации на стекло особенно при большой плотности альфа-распадов, с чем придется столкнуться в стекле с плутониевыми отходами¹⁴⁸. Есть подозрение, что в стеклах происходят увеличения объема благодаря таким явлениям, как образование пузырьков. Изменения объема могут привести к микроразрывам и в результате к увеличению площади поверхности и к ускорению освобождения радионуклидов. Когда гелий от альфа-распада накапливается в стекле, при высокой дозах альфа-частиц (при 10^{18} распадов/г) образуются пузырьки гелия¹⁴⁹. В ряде стекол образуются кислородные пузырьки в результате радиолитического, происходящего от ионизирующих воздействий бета- и гамма-излучения¹⁵⁰. Максимальные изменения объема, вызванные радиационными повреждениями при 10^{18} распадов/г, составляют около 1.2% по порядку величины¹⁵¹. Радиация может воздействовать на растрескивание в стекле, но об этом еще нет сведений¹⁵².

В кристаллическом материале повреждения от альфа-частиц ведут к разрушению связей и делают материал аморфным. Такой переход в аморфное состояние вызывает увеличение объема, что может привести к микро-растрескиванию и, следовательно, к возрастанию скоростей коррозии. В естественных образцах как возросшие температуры, так и геологические временные сроки приводят к закаливанию или рекристаллизации, которые вносят коррекцию в радиационные повреждения. Циркон становится полностью метамиктным при 10^{19} альфа-распадов/г¹⁵³. Эта аморфная форма, называемая циртолитом, обладает скоростью коррозии 10^{-5} единиц, что сравнимо с неповрежденными образцами¹⁵⁴. У аморфного монацита скорость коррозии не превышает 0.002 единиц в стоячей воде при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹⁵⁵. Цирконолит становится полностью метамиктным при $5 \cdot 10^{18}$ альфа-распадов/г и отжигается при температурах свыше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹⁵⁶. При насыщении, когда цирконолит становится полностью аморфным, его объем раздувается на 6% при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и на 4.3% при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹⁵⁷. Хотя объемный процент велик по сравнению со стеклом, выщелачивание плутония из полностью ставшего аморфным цирконолита возрастает всего на порядок величины¹⁵⁸. Пирохлор становится полностью метамиктным при $3.1 \cdot 10^{18}$ альфа-распадов/г, хотя при $0.6 \cdot 10^{18}$ распадов/г он еще остается в кристаллическом состоянии¹⁵⁹.

Чтобы представить себе значение приведенных цифр, укажем, что в цирколите, содержащем 10 весовых процента плутония накопится $2.5 \cdot 10^{20}$ альфа-распадов/г за миллион лет - этот срок превышает 20 периодов полураспада плутония (примерно 500 000 лет)¹⁶⁰. Многие природные минералы удерживают актиноиды в течение сроков от миллионов до миллиардов лет после получения сравнимых радиационных доз. Например, пирохлоры с возрастом 211 миллионов лет из Британской Колумбии и с возрастом 1.3 миллиарда лет из штата Нью Мехико получили, соответственно, дозы $(0.89-8.4) \cdot 10^{19}$ и $(0.2-36) \cdot 10^{19}$ альфа-распадов/г¹⁶¹. Некоторые из образцов этих пирохлоров являются аморфными, но другие в результате закаливания претерпели рекристаллизацию и потери урана и тория из них не замечены. Естественный цирконолит, получивший дозу $(1-3) \cdot 10^{20}$ альфа-распадов/г, сохранил свои актиноиды в течение 1.5 миллиардов лет или более¹⁶². Преимущество пирохлора состоит в том, что за длительные периоды в результате закалки естественных образцов повреждения от альфа-частиц залечиваются в 2-5 раз быстрее, чем в цирконолите¹⁶³. Хотя у керамических материалов явно заметно повышенное (по сравнению со стеклом) разбухание при переходе в аморфное состояние, использование в Синроке пирохлора вместо цирконолита может противодействовать тенденции образования микроразломов. Пирохлор - это изометрический минерал и поэтому он будет разбухать изотропно, а цирконолит является моноклиническим минералом и будет увеличивать свой объем неизотропно. Поэтому увеличение объема в пирохлоре может привести к меньшим напряжениям во всей кристаллической структуре, нежели аналогичное увеличение объема в цирконолите¹⁶⁴. Некоторые из этих преимуществ могут быть утрачены в Синроке с меньшей плотностью, так как он в большей степени подвержен радиационным повреждениям, чем более плотный материал¹⁶⁵. Лампки и др.¹⁶⁶ высказали предположение, что можно избежать микроразрывов от увеличения объема, если сохранить размер зерен порядка 1 мкм.

Безопасность в отношении критичности

Связывание плутония в твердой форме поднимает опасения о возможных в будущем событиях с возникновением критичности. Чтобы избежать их, можно уменьшить количество плутония в твердой фазе, добавить поглотители нейтронов для захвата свободных быстрых нейтронов и попытаться обеспечить однородность распределения плутония внутри ФСО. МЭ намевается загружать в стекло и керамику примерно 10 весовых процента оксида плутония¹⁶⁷. К базовым составам LaBSi-стекла и Синрока (или других кристаллических форм) бу-

дут добавлены изотопы с большим сечением поглощения нейтронов (например, изотопы гафния, гадолиния и других редкоземельных элементов). В табл.1 приведен наиболее свежий состав LaBSi-стекла из лаборатории в Саванна Ривер, куда в качестве нейтронного поглотителя входит гадолиний. Хотя бор и литий рассматривались как нейтронные поглотители в некоторых составах боросиликатного стекла с ВАЯО, испытания на коррозию показывают, что они быстро выщелачиваются и не остаются вместе с плутонием¹⁶⁸.

В табл.5 приведены типичные экспериментальные составы пирохлора и холландита для двух возможных вариантов Синрока, один из которых содержит холландит, а второй - нет. В одном варианте плутоний (при десяти весовых процентах содержания оксида плутония) был заменен на церий. Пирохлор остается единственной фазой, содержащей делящийся материал; содержание плутония (церия) в нем равно содержанию как гадолиния, так и гафния. На языке химии кристаллов гадолиний распределен между двумя структурными группами - группой кальция и группой урана (в цирконолите вместо урановой группы имеется циркониевая), а гафний целиком находится в урановой группе. В однофазных керамиках (циркон и монацит) в качестве нейтронных поглотителей также добавляются гафний и гадолиний. В цирконе гафний легко замещает цирконий¹⁷⁰, а в монаците гадолиний и европий легко замещают лантан¹⁷¹.

Опасения по поводу будущей критичности в случае связанного плутония состоят в том, что продуктом а-распада Pu-239 будет делящийся изотоп U-235. Хотя накопление U-235 будет проходить медленно (период полураспада Pu-239 составляет 24100 лет), U-235 более подвижен по сравнению с Pu-239, так как он лучше плутония растворяется в воде¹⁷² и поэтому опасность критичности от него выше из-за выборочного переноса и выборочной концентрации при эволюции хранилища. Одним из способов справиться с этой проблемой является добавка U-238 (обедненного урана) для разведения U-235 и избежания тем самым критичности. Например, Форсберг и др.¹⁷³ предложили добавлять обедненный уран из больших американских запасов¹⁷⁴ к упаковкам отработанного ядерного топлива в подземных хранилищах. Другим путем для увеличения вклада U-238 было бы введение его в ФСО в качестве составной части, так чтобы по мере коррозии ФСО обедненный уран перемещался вместе с U-235.

Ученые из Саванна Ривер планируют добавить в LaBSi-стекло в дополнение к урану также плутоний в соотношении 40:60, так что всего будет добавлено 9.6% оксида плутония и 6.4% оксида урана (по весу)¹⁷⁵. Плотник и др.¹⁷⁶ показали, что только 10-12 весовых процента оксида урана можно добавить в боросиликатные стекла, и это говорит о низкой растворимости урана в таком стекле. Но лучшие результаты были получены ими в стекле на основе состава Леффлера, где удалось растворить 20 весовых процентов оксида урана¹⁷⁷. Напротив, уран относительно хорошо растворяется в керамиках. Естественные образцы циркона, монацита, цирконолита и пирохлора содержат уран и торий без исключений в количествах от нескольких промилле до 30 весовых процентов в виде даже таких чисто однофазных соединений, как коффинит (U_2SiO_4) и торит (ThSiO_4)¹⁷⁸. В табл.5 показан состав пирохлора с соотношением содержания урана (обедненного) и плутония, равным 2:1, для решения проблемы распада плутония-239 в уран-235.

БЛАГОДАРНОСТИ

Эллисон Макферлейн хотела бы отметить очень полезные и приятные обсуждения с Б.Бурсье, Б.Эббингхаузом, Л.Греем, Б.Холси, Р.ВанКониенбургом и Х.Шоу из ЛНЛ, а также с Дж.Марра и К.Салливаном из Саванна Ривер. Она хотела бы также выразить благодарность Б.Бурсье, М.Банну, П.Доди, Р.Юингу, Дж.Холдрену, М.Ловенталю, З.Миану, Б.Ньюману, К.Смити и Р.ВанКониенбургу за их вклад и за просмотр первых вариантов рукописи. Выражается благодарность Хэлу Фейвесону и анонимному рецензенту за тща-

тельное и конструктивное рассмотрение материала. Отмечается с благодарностью финансовая и университетская поддержка со стороны института Бантинга (Радклиффский колледж), Управления по военноморским исследованиям и Центра по науке и международным вопросам в школе Кеннеди по управлению при Гарвардском университете.

ПРИМЕЧАНИЯ И ССЫЛКИ

1. National Research Council, Management and Disposition of Excess Plutonium, (Washington, D.C., National Academy Press, 1994).
2. Там же.
3. Department of Energy, "Record of Decision for the Storage and Disposition of Weapons-Usable Fissile Materials Final Programmatic Environmental Impact Statement", Department of Energy, (1997).
4. Moore, E.N. and J.N.Allender, "Facilities for Stabilization and Immobilization Workshop, Plutonium Stabilization and Immobilization Workshop, (Washington: Department of Energy, 1995), pp.131-144.
5. Величина 17 тонн является минимальной оценкой, основанной на количестве материала, который настолько загрязнен, что потребует дополнительной обработки для перевода в МОХ-топливо. С учетом окончательных затрат, временного графика и политических аспектов МОХ-варианта можно будет связать большую часть (или даже весь) избыточного оружейного плутония. В этот материал могут входить зола (0.2-5% плутония, а также оксиды кремния, алюминия, натрия и титана), керамические тигели (1% плутония, а также оксиды магния, циркония и алюминия), песок, шлак и тигели (2% плутония, а также оксид и фторид магния), пирохимические соли (6% плутония и хлориды натрия, калия и кальция), реакторное топливо (25% плутония с добавками молибдена, алюминия и урана), смесь оксидов плутония и урана (20% плутония), а также другие сплавы и оксиды с переменным содержанием плутония и добавками урана, циркония, бериллия, алюминия, магния, кальция и отдельных оксидов этих элементов). См. Ebbinghaus, B.V. et al., "Status for Plutonium Ceramic Immobilization Processes and Immobilization Forms", in Plutonium Stabilization and Immobilization Workshop, (Washington: Department of Energy, 1995), pp.253-261.
6. Office of Fissile Materials, "Technical Summary Report for Surplus Weapons-Usable Plutonium Disposition, Department of Energy, Rev.0, (1996).
7. Hinton, J.P. et al., Proliferation Vulnerability Red Team Report, Department of Energy, SAND97-8203, (1996).
8. Wang, L. and V.Iseghem, "Plutonium Leaching from a Reference Nuclear Waste Glass in Synthetic Interstitial Claywater", Material Research Society Symposium Proceedings, Vol.244, (1993), p.155.
9. Коллоидный материал, содержащий тритий, кобальт-60, цезий-137 и плутониевые изотопы, был обнаружен в 1.35 км от места подземного испытания ядерного оружия, проведенного в 1968 г. Kersting, A. and J.Thompson, "Near-Field Migration of Radionuclides in the Subsurface at the Nevada Test Site: Evidence for Colloidal Transport of Radionuclides Through Fractured Volcanic Rock", American Chemical Association Abstracts, (1997); Rogers, K., "Plutonium Found in Water", Las Vegas Review-Journal, Las Vegas, (September 11, 1997).
10. National Research Council, "Glass as a Waste Form and Vitrification Technology", (Washington: National Academy Press, 1996), p.8.
11. Lutze, W., "Silicate Glasses", in Radioactive Waste Forms for the Future, Lutze, W. and R.C.Ewing, Ed., (Amsterdam: Elsevier, 1988), pp.1-159.
12. Sales, B.C. and L.A. Boatner, "Lead-Iron Phosphate Glass", in Radioactive Waste Forms for the Future, Lutze, W. and R.C.Ewing, Ed., (Amsterdam: Elsevier, 1988), p.p. 193-231.
13. Haggerty, S.E., "Radioactive Nuclear Waste Stabilization: Aspects of Solid-State Molecular Engineering and Applied Geochemistry", Annual Review of Earth and Planetary Science, Vol.11, (1983), pp.133-163; Ringwood, A.E., "Disposal of High-Level Nuclear Wastes: a Geological Perspective", Mineralogical Magazine, Vol.49, (1985), pp.159-176; Boatner, L.A. and B.C.Sales, "Monazite", in Radioactive Waste Forms for the Future, Lutze, W. and R.C.Ewing, Ed., (Amsterdam: Elsevier, 1988), pp.495-564; Ewing, R.C. et al., "Zircon: A Host-Phase for the Disposal of Weapons Plutonium", Journal of Material Research, Vol.10, (1995a) pp.243-246.
14. Hayward, P.J., "Glass-Ceramics", in Radioactive Waste Forms for the Future, Lutze, W. and R.C.Ewing, Ed., (Amsterdam: Elsevier, 1988), pp.427-493.
15. McDaniel, E.W. and D.B.Delzer, "Fuetap Concrete", in Radioactive Waste Forms for the Future, Lutze, W. and R.C.Ewing, Ed., (Amsterdam: Elsevier, 1988), pp.565-588.
16. Ewing, R.C., "Novel Waste Forms", in Radioactive Waste Forms for the Future, Lutze, W. and R.C.Ewing, Ed., (Amsterdam: Elsevier, 1988), pp.589-633.
17. National Research Council, "Management and Disposition of Excess Weapons Plutonium: Reactor-Related Options", (Washington, DC: National Academy Press, 1995).
18. Рассмотрение связывания отходов отработанного топлива началось в 50-х гг [179]. Человечество давно было знакомо как со стеклом, так и с керамикой и обладало технологией их производства в течение тысяч лет. В США основное внимание в связи с размещением ядерных отходов уделялось их изоляции (или контролю за перемещением отходов в окружающую среду), а не связыванию отходов (или контролю за источником радиоактивных материалов) [180]. Этот подход привел скорее к исследованиям инженерных барьеров на пути переноса радионуклидов, чем к изучению самих ФСО. В 60-х гг. выбор ФСО был ограничен и оборонная промышленность выбрала стекло в качестве ФСО, потому что его можно было обрабатывать при низкой температуре и в него можно было поместить широкий диапазон примесей, существующих в потоке оборонных отходов. В конце 70-х гг. отдельные ученые (в частности, в Австралии) разработали несколько перспективных ФСО. Хотя для некоторых из них в конце 70-х и начале 80-х гг. была установлена возможность использования в связывании ВАЯО [181], снова победило стекло [182]. В действительности, основанием для решения использовать боросиликатное стекло, чтобы разместить ВАЯО на площадке Саванна Ривер, стали утверждаемые преимущества стекла перед другими ФСО, например, возможность обработки при низкой температуре [183]. В подобных исследованиях подсчитывались "риск для человека" или "доза для человека" в предположении, что перенос радионуклидов в окружающую среду из хранилища был более важным фактором, чем сама ФСО [184]. При таком анализе не рассматривались важные различия в химической стойкости, во влиянии излучения, количестве трещин и влиянию ядерных распадов на ФСО; следовательно, в них не было обнаружено больших различий между разными ФСО. Следует отметить, что хотя боросиликатное стекло было выбрано в качестве самой главной ФСО для ВАЯО, МЭ поместило Синрок на второе место [185]. Хотя подобные сравнительные исследования фактически привели к прекращению финансирования альтернативных ФСО в начале 80-х гг. [186], исследования по альтернативным ФСО для избыточного оружейного плутония проводятся сейчас в МЭ. Ранние работы по использованию многофазной керамики в качестве ФСО для оборонных ВАЯО указали на потенциальные проблемы, которые связаны с образованием межгранулярных стеклянных фаз, где концентрируется радиоактивный цезий [187]. Эта ситуация вызвала опасения относительно выщелачивания цезия из стеклянной фазы в связи с более низкой химиче-

- ской стойкостью стекла. Поскольку эта фаза была стеклом, то казалось, что у керамики нет преимуществ перед стеклом в отношении удержания цезия и, следовательно, химической стойкости. Такие стеклянные фазы образовывались благодаря высокой концентрации кремния и натрия в ВАЯО на площадке Саванна Ривер [188]. Содержание подобных примесей значительно ниже в оружейном плутонии, предназначенном для связывания, и, кроме того, плутоний и уран не имеют тенденции проникать в стеклянную фазу [189].
19. Когда к химическим реакциям применяется термодинамика (или производится систематическое описание свойств материалов), удобно изображать химическую реакцию в виде уравнения молярного баланса, где с одной стороны находятся реагирующие компоненты, а с другой - продукты реакции. Перед каждым компонентом и продуктом помещается такое число (называемое стехиометрическим), чтобы полное число молей с каждой стороны уравнения совпадало. Эти числа часто нормализуются, чтобы чтобы их сумма с каждой стороны была равна единице. Поскольку стекло по своей природе является материалом с плохо определяемой структурой, моль стекла обычно выражается "усредненным" составом. Это просто приближение. Поэтому трудно присвоить моль стекла точное (или достаточно точное) стехиометрическое число при записи химической реакции.
 20. См. работу Haggerty из [13], а также сноску [10].
 21. См. [10].
 22. Там же.
 23. См. Haggerty, [13].
 24. В. Bourcier, частное сообщение.
 25. То же самое.
 26. J. Marra, частное сообщение.
 27. Weber, W. and R.C. Ewing, "Radiation Effects Issues Related to U.S. DOE Site Remediation and Nuclear Waste Storage", in Materials Research Society Symposium (Materials Research Society, 1995), pp.1389-1396. Для обработки стекла важны низкие температуры, так как они приводят к пониженным общим затратам на всю процедуру. Кроме того, радиоактивные элементы (например, цезий) улетучиваются при высоких температурах. Поскольку Cs-137 является одним из наиболее активных продуктов деления в отходах завода DWPF, важно связать цезий в стекле, что можно сделать при низких температурах.
 28. См. [11].
 29. Podinec, M.J. et al., "Survey of Glass Plutonium Contents and Poison Selection", in Plutonium Stabilization and Immobilization Workshop, (Washington: Department of Energy, 1995), pp.229-239.
 30. Podinec, M.J. and J.R. Wiley, "Evaluation of Glass as a Matrix for Solidification of SRP Waste: Properties of Glass Containing Li O", Department of Energy, USDOE Report DP-1517 (1980).
 31. Bourcier, B., неопубликованные данные, (1997).
 32. См. [11].
 33. Ewing, R.C., "Natural Glasses: Analogues for Radioactive Waste Forms", in Scientific Basis for Nuclear Waste Management, McCarthy, G., Ed., (New York: Plenum Press, 1979), pp.57-68.
 34. Там же.
 35. Ringwood, A.E. et al., "Synroc" in Radioactive Waste Forms for the Future, Lutze, W. and R.C. Ewing, Ed., (Amsterdam, Elsevier, 1988), pp. 233-334.
 36. Van Konynenberg, R., частное сообщение, (1997).
 37. См. [35].
 38. См. [36].
 39. Ewing, R.C. et al., "Radiation Effects in Nuclear Waste Forms for High-Level Radioactive Waste", Progress in Nuclear Energy, Vol.29, (1995b), pp.63-127; Ewing, R.C. et al., "Crystalline Ceramics: Waste Forms for the Disposal of Weapons Plutonium", in Disposal of Weapon Plutonium, Merz, E.R. and C.E. Waite, Ed., (Netherlands: Luser Academic Publishers, 1996), pp.65-83; см. также [13].
 40. Bowring, S. and T. Housh, "The Earth's Early Evolution", Science, Vol.269, (1995), pp.1535-1540.
 41. См. Boatner and Sales, [13].
 42. Ringwood, A.E. and P.M. Kelly, "Immobilization of High-Level Waste in Ceramics Waste Forms", Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Vol. A319, (1986), pp.63-82; см. Также Ringwood, [13]; Ringwood et al., [35].
 43. См. Ringwood, [13].
 44. Там же.
 45. Там же.
 46. См. [35].
 47. Lumpkin, G.R. and R.C. Ewing, "Alpha-Decay Damage in Minerals of the Pyrochlore Group", Physical Chemistry of Minerals, Vol.16, (1988), pp.2-20; Lumpkin, G. and A. Mariano, "Natural Occurrence and Stability of Pyrochlore in Carbonatites, Related Hydrothermal Systems and Weathering Environments", Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.412, (1996), pp.831-838.
 48. См. Lumpkin and Ewing [47].
 49. См. [35].
 50. См. [42].
 51. Van Konynenberg, R. and B. Ebbinghaus, частное сообщение, (1997).
 52. Ebbinghaus, B., частное сообщение, (1997). Во всех испытанных составах доля пирохлора составляет по объему 62-89%, браннерита - 0-22%, цирконолита - 0-24%, рутила/силиката - 2-15% и оксидов актиноидов - 0-0.6%.
 53. При производстве Синрока не используются коррозионные жидкости и, следовательно, отсутствуют опасности от таких материалов.
 54. Bunn, M. et al., "Peer Review Panel Report on Immobilization Forms", Lawrence Livermore National Laboratory and Office of Fissile Materials Disposition, (August 21, 1997); Letter from Howard Canter, Director of Office of Fissile Materials Disposition, DOE, to Steven Cochran, Deputy Associate Director, Programs Nonproliferation, Arms Control and International Security, (September 25, 1997).
 55. Пятый критерий касался технического совершенства; по общему суждению, керамика и стекло находятся на одинаковых уровнях разработки.
 56. См. Bunn, M. et al., [54].
 57. Там же.
 58. Department of Energy, "Final Nonproliferation and Arms Control Assessment of Weapons-Usable Fissile Material Storage and Excess Plutonium Disposition Alternatives", Department of Energy, DOE/NN-0007, (1997b).
 59. См. [7]; [58].
 60. См. [7].
 61. Canter, H., частное сообщение (1998).
 62. См. [3].
 63. Cerefice, G.S. and K.W. Wenzel, "Proliferation Resistance of Borosilicate Glass as a Host Form for Weapons-Grade Plutonium", in Materials Research Symposium Proceedings, Vol.465, (1997), pp.1237-1242.
 64. Amerine, D., "Vitrification Experience at the Defense Waste Processing Facility (DWPF)", in Glass as a Waste Form and Vitrification Technology: Summary of an International Workshop, (Washington: National Academy Press, 1996), pp.E54-E55.
 65. См. [63].
 66. Rudisill, T., "Recovery of Americium/Curium Isotopes from Strontium Aluminoborosilicate Glasses", 21st Annual Actinides Separations Conference Abstracts, (1997), p.84.
 67. См. [58].
 68. См. Ebbinghaus, [5].
 69. Там же.
 70. Peterson, A.E. et al., "Production of Titanium Dioxide Pigment from Perovskite Concentrates, Acid Sulfation Method", Bureau of Mines, RI9397, (1992).
 71. Там же.
 72. Bowring, S., частное сообщение.
 73. См. [10].

74. Jouan, A. et al., "Vitrification Experience in France - Development and Perspectives" in Glass as a Waste Form and Vitrification Technology: Summary of an International Workshop, (Washington: National Academy Press, 1996), pp.E42-E43.
75. Там же.
76. Fairhall, G., and C. Scales, "Vitrification Experience in the UK", in Glass as a Waste Form and Vitrification Technology..., pp.E48-E49.
77. Demoine, M., "Experience in Belgium", in Glass as a Waste Form and Vitrification Technology..., pp.E40-E41.
78. De, W.X., "Vitrification Experience in China", in Glass as a Waste Form and Vitrification Technology..., pp.E52-E53.
79. Alov, A.S. et al., "Experience with Vitrification HLW and Development of New Approaches in Russia", in Glass as a Waste Form and Vitrification Technology..., pp.E50-E51.
80. Там же.
81. Yoshioka, M. and H. Igarashi, "Vitrification Experience of TVF in Japan", in Glass as a Waste Form and Vitrification Technology, pp.E46-E47.
82. См. [64].
83. Там же.
84. Des Camp, V., "Experience in the United States: Vest Valley, New York", in Glass as a Waste Form and Vitrification Technology, pp.E44-E45.
85. См., например, [1] и [17].
86. Jostsons, A., "Status of Synroc Development", in 9th Pacific Basin Nuclear Conference, Australian Institution of Engineers and Australian Nuclear Association, Eds., (Sydney: Institution of Australian Engineers, Australian Nuclear Association, 1994).
87. См. [6].
88. Там же.
89. Марга, J., частное сообщение (1997). Тигели будут использованы для удержания расплавленной смеси, а для обеспечения однородности смешанного продукта будут применены перемешивающие стержни. Однородная смесь особенно важна для делящихся материалов в связи с опасениями по поводу критичности. Все детали изготовлены из платины, которая является химически инертной.
90. Марга, J., частное сообщение (1997).
91. Там же.
92. Bourcier, B., неопубликованные результаты.
93. См. [7].
94. Jostsons, A. et al., "Experience Gained with the Synroc Demonstration Plant at ANSTO and its Relevance to Plutonium Immobilization" in Plutonium Stabilization and Immobilization Workshop, (Washington: Department of Energy, 1995), pp.347-358.
95. Там же.
96. Там же.
97. См. [51].
98. См. [35].
99. Van Konynenburg, R., неопубликованные результаты (1997).
100. Там же.
101. См. [11].
102. Bates, J. et al., "Glass Corrosion and Irradiation Damage Behavior", in Plutonium Stabilization and Immobilization Workshop, (Washington: Department of Energy, 1995), pp.375-388.
103. См. [11].
104. Там же.
105. См. ссылки к работе [11].
106. См. [11].
107. Там же.
108. Werme, L. et al., "Chemical Corrosion of Highly Radioactive Borosilicate Nuclear Waste Glass Under Simulated Repository Conditions", Journal of Material Research, Vol.5, (1990), pp.1130-1146.
109. См. [11].
110. Vernaz, E.Y. and N. Gordon, "Leaching of Actinides from Nuclear Waste Glass: French Experience", Materials Research Society Proceedings, Vol.257, (1992), pp.37-48; K. Bates et al., "Colloid Formation During Waste Form Reaction: Implication for Nuclear Waste Disposal", Science, Vol.256, (1992), pp.649-651; X. Feng et al., "Characteristics of Colloids Generated During the Corrosion of Nuclear Waste Glasses in Groundwater", Radiochimica Acta, Vol.66/67, (1994) pp.197-205.
111. См. [110].
112. См. Vernaz and Gordon, [110].
113. Там же.
114. Там же.
115. Ahn, J., "Transport of Weapons-Grade Plutonium and Boron Through Fractured Geologic Media", Nuclear Technology, Vol.117, (1997), pp.316-328.
116. См. [11] и Ringwood, [13].
117. См. Ewing (1995a), [13].
118. См. Boatner and Sales, [13].
119. Обратите внимание, что цирконолит и перовскит - это те фазы Синрока, которые содержат кальций.
120. См. [35].
121. Там же.
122. См. [94].
123. Lumpkin, G.R. et al., "Retention of Actinides in Natural Pyrochlores and Zirconolites", Radiochimica Acta, Vol.66/67, (1994a), pp.469-474; Lumpkin, G.R. et al., "Prediction of the Long-Term Performance of Crystalline Nuclear Waste Forms from Studies of Mineral Analogues", in 9th Pacific Basin Nuclear Conference, Australia Institution of Engineers and Australian Nuclear Association, Eds., (Sydney: Institution of Australian Engineers, Australian Nuclear Association, 1994b).
124. См. Lumpkin et al, (1994b), [123].
125. Там же.
126. Там же.
127. Одна из причин, по которым МЭ выбрало LaBSi-стекло (а не боросиликатное стекло) для связывания плутония, заключается в стойкости LaBSi-стекла, по крайней мере, при значениях pH выше 7.
128. См. Vernaz and Gordon, [110].
129. R7T7 - название состава боросиликатного стекла, который использовался французами для связывания ВАО от предприятий по переработке отработанного топлива.
130. См. Vernaz and Gordon, [110].
131. См. [102].
132. Там же.
133. Vance, R.E. et al., "Excess Pu Disposition in Zirconolite-Rich Synroc Containing Nepheline", Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.412, (1992), pp.49-54.
134. Там же.
135. См. Vernaz and Gordon, [110].
136. См. [102].
137. B. Bourcier, неопубликованные результаты (1997).
138. См. Vernaz and Gordon, [110].
139. См. Ringwood, (1985), [13].
140. Vernaz, E.Y. and J.L. Dussossoy, "Current State of Knowledge of Nuclear Waste Glass Corrosion Mechanisms: The Case of R7T7 Glass", Applied Geochemistry, Suppl. Issue No.1, (1992), pp.13-22.
141. Haught, D., Yucca Mountain Project, частное сообщение (1997).
142. См. [11].
143. Lawn, B., "Fracture of Brittle Solids", (Cambridge: Cambridge University Press, 1993).
144. См. [115].
145. Grambow, B., "Remaining Uncertainties in Predicting Long-Term Performance of Nuclear Waste Glass from Experiments", Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.333, (1994), pp.167-180.
146. См. Lumpkin and Ewing, [47].
147. Там же.
148. См. [27].
149. См. [11].
150. Там же.
151. Там же.
152. Там же.
153. См. Ewing et al., (1995a), [13].
154. См. Ewing et al., (1996), [39].

155. См. Boatner and Sales, [13].
156. Jostsons, A. et al., "Surplus Plutonium Disposition via Immobilization in Synroc", Spectrum'96: International Topical Meeting in Nuclear and Hazardous Waste Management, (Seattle, 1996).
157. Там же.
158. Там же.
159. См. Ewing et al., (1995b), [39].
160. См. [156].
161. См. Lumpkin and Ewing, [47].
162. См. [156].
163. См. Lumpkin et al., (1994b), [123].
164. Van Konynenburg and Ebbinghaus, частное сообщение (1997).
165. См. [35].
166. См. Lumpkin et al., (1994a), [123].
167. Bourcier, B. and J. Marra, частное сообщение (1997).
168. Van Konynenburg and Ebbinghaus, неопубликованные результаты (1997).
169. См., например, [102].
170. См. Ewing et al., (1995a), [13].
171. См. Boatner and Sales, [13].
172. Растворимость плутония в воде составляет $E-8$ г/см³, а растворимость урана в воде в сто раз выше [8].
173. Forsberg, C., "Depleted Uranium Oxides and Silicates as Spent Nuclear Fuel Waste Package Fill Materials", Materials Research Society Abstracts, 1996 Fall Meeting, (1996), p.777.
174. Wald, M., "Uranium Waste Grows More Toxic as Government Considers its Fate", New York Times, (March 25, 1997).
175. Marra, J., частное сообщение (1997).
176. См. [29].
177. Обратите внимание, что нынешний состав LaBSi-стекла отличен от состава Леффлера тем, что содержит вдвое больше оксида алюминия, меньше оксида кремния и редкоземельных элементов, а также совсем не содержит оксида свинца. Неясно, как это различие в составах повлияет на растворимость урана.
178. Gentry, R. et al., "Differential Lead Retention in Zircons: Implication for Nuclear Waste Containment", Science, Vol.216, (1982), pp.296-298; Boatner and Sales, [13]; Ewing et al., (1995a), [13]; Lumpkin and Ewing, [47].
179. Hatch, L.P., "Ultimate disposal of radioactive wastes", American Scientist, (1953), pp.410-421; Goldman, M.I. et al., "Retention of Fission Products in Ceramic-Glaze-Type Fusions", 2nd U.N. International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, (New York: United Nations, 1958), p.27.
180. Roy, R., "Science Underlying Radioactive Waste Management: Status and Needs", Scientific Basis for Nuclear Waste Management, McCarthy, G.J., Ed., (New York: Plenum Press, 1979), pp.1-20.
181. См. Haggerty, [13].
182. Hench, L.L. et al., "The Evaluation and Selection of Candidate High Level Waste Forms": USDOE/TIC-10228 (1979); USDOE/TIC-11219 (1980); USDOE/TIC-11472 (1981).
183. Там же.
184. Lutze, W. and R.C.Ewing, "Summary and Evaluation of Nuclear Waste Forms", Radioactive Waveforms for the Future, Lutze, W. And R.C.Ewing, Ed., (Amsterdam: Elsevier, 1988), pp.699-740; см. также [27].
185. См. [182].
186. См. [184].
187. Harker, A.B., "Tailored Ceramics", in Radioactive Waste Forms for the Future, Lutze, W. and R.C.Ewing, Ed., (Amsterdam: Elsevier 1988), pp.335-392.
188. См. [35].
189. Van Konynenberg, R., частное сообщение (1997).