

УДК [54.01:54.02]:550.4:574

DOI: <http://doi.org/10.17721/1728-2713.97.12>Ю. Литвиненко, канд. техн. наук, пров. наук. співроб.,
E-mail: yu.lytvynenko@ukr.net;Т. Мельниченко, канд. біол. наук, ст. наук. співроб.,
E-mail: tim--@ukr.net, тел. 096-440-79-06;В. Кадошніков, наук. співроб.,
E-mail: kvm_2020@ukr.net;В. Шкапенко, канд. геол. наук,
E-mail: shkapenko.viktoriya@gmail.com;ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України",
просп. Академіка Палладіна, 34а, Київ, 03142, Україна

АРХЕОЛОГІЧНІ СТЕКЛА – МОДЕЛЬ ДЛЯ ОЦІНЮВАННЯ СТІЙКОСТІ ОСКЛОВАНИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

(Представлено членом редакційної колегії д-ром геол. наук, доц. С. Є. Шнюковим)

Розглянуто можливість використання археологічних стекол для прогнозування поведінки радіонуклідів, інкорпорованих у скломатрицю, в умовах приземного зберігання за їх тривалого контакту із ґрунтовими водами. Досліджено археологічні стекла, вік яких становив понад 2 тис. років, що відібрані з культурного горизонту археологічного заповідника Ольвія. При тривалому контакті з ґрунтом на поверхні скла утворюється гелевий шар, на зовнішній поверхні якого формуються шаруваті алюмосилікати. Формування захисного шару скла відбувається за механізмом інконгруентного розчинення. Експериментально встановлено, що при вилугуванні зі скла активно виносяться лужні та лужноземельні елементи (Na, Ca), частково кремній і залізо за практичної нерухомості алюмінію. Моделювання руйнування скла проходило у екстракторах Сокслета в умовах безперервного впливу протягом 6 місяців гарячої ($t = 75\text{--}80^\circ\text{C}$) води, насиченої діоксидом вуглецю. Зміна швидкості виносу компонентів зі скла пов'язана зі збільшенням потужності "запірного" гелевого шару, товщина якого збільшується із часом. Циклічні зміни швидкості розчинення скла пов'язані із частковим руйнуванням гелевого шару, що обумовлено збільшенням товщини останнього і, відповідно, зменшенням адгезії гелю до скла. Результати вивчення руйнування алюмосилікатних (археологічних) стекол і порівняння їх із результатами дослідження руйнування боросилікатних стекол свідчать про те, що археологічні стекла можуть бути моделлю для прогнозування поведінки в природних умовах протягом століть скломатриць, призначених для компактування радіоактивних відходів.

Ключові слова: рідкі радіоактивні відходи, компактування, археологічні й боросилікатні стекла, алюмосилікати, захисний гелевий шар, швидкість вилугування.

Постановка проблеми. На атомних електростанціях (АЕС) України накопичено велику кількість твердих і рідких відходів, загальний обсяг яких оцінюється у 33,17 (7,1 тис. м³ соляного плаву, 10,0 тис. м³ кубового залишку) і 18,57 тис. м³, відповідно (Стратегія поводження ..., 2009; Ольховик, 2014; Свидерский и др., 2019). Особливі труднощі виникають при зберіганні рідких радіоактивних відходів (РРВ), які накопичуються у сховищах АЕС у вигляді кубового залишку із солемістом від 200 до 600 г/дм³ або у вигляді соляного плаву з більш високою концентрацією солей (International Atomic Energy Agency, 2001). Крім радіоактивних відходів (РАВ), що утворюються на АЕС, існують також інші джерела їх утворення (Свидерский и др., 2019), при цьому максимальну кількість РАВ на теперішній час зосереджено в зоні Чорнобильської АЕС (Стратегія поводження ..., 2009). Необхідність розробки і реалізації ефективних технологій переробки РРВ обумовлює розв'язання першочергового завдання – організації переробки та кондиціонування новоутворених і накопичених РРВ (International Atomic Energy Agency, 2001). При цьому ефективність пропонованих до реалізації технологій має визначатися не лише вартістю використовуваних матеріальних ресурсів, а й обсягами компаундів, які отримуються в результаті переробки, що визначає ефективність подальших етапів технології поводження з РАВ – транспортування та захоронення (Ojovan et al., 2013).

З огляду на реальні гірничо-геологічні умови у США і РФ рідкі радіоактивні відходи низької та середньої активності (НСАВ) можна закачувати безпосередньо в геологічні формації, у яких контакт із підземними водами зведений до мінімуму. У Хенфорді (США) для локалізації рідких НСАВ у ґрунтах застосовували метод їх закачування в дрібні неглибокі виробки типу шурфів, траншей і свердловин (Beard et al., 1967).

Закачування рідких РАВ у глибокі водоносні горизонти – це спосіб захоронення, використання якого набуло поширення в 1960-ті роки в СРСР і продовжується в РФ до цього часу (Лаверов и др., 2009). Спосіб закачування РРВ для їх ізоляції в глибинні пласти має значну економічну ефективність і свого часу активно пропагувався на міжнародних симпозиумах МАГАТЕ (Захаров и др., 1967; Spitsyn et al., 1967). Проте за кордоном не поспішають упроваджувати ці технології у себе.

Для України найдоцільнішим і економічно рентабельним є компактування РРВ у цементну або скломатрицю, які здатні забезпечити мінімальну швидкість міграції радіонуклідів у навколишнє середовище. Відомі такі основні технології компактування НСАВ – бітумування, цементування, включення РРВ у полімерну матрицю (Jantzen et al., 2013). Зазначені технології є економічно привабливими, проте мають значний рівень пожежонебезпеки і низький рівень щодо механічної, хімічної і біологічної стійкості. Істотним недоліком методу цементування є відносно висока міграція радіонуклідів із цементного блока, що має невисоку механічну міцність. Цих недоліків позбавлені компаунди з боросилікатного скла, у яке інкорпоровано радіонукліди. Дослідження стійкості боросилікатних стекол в умовах відкритого наземного зберігання показало, що в результаті впливу факторів навколишнього середовища на оскловані НСАВ на поверхні склоблоків утворюється шар, що перешкоджає міграції компонентів скла в навколишнє середовище (Соболев и др., 1990). Швидкість вилугування компонентів скла із часом (тривалість експерименту 10–20 років) зменшується у 2–5 разів, причому активність поверхневого шару зменшується в 1,7 рази (Лаверов и др., 2009).

Істотний вплив на хімічну стійкість скла має природа мінералів, що контактують зі склом, і склад дренажних

вод. У лабораторних умовах досліджувалося вилугування компонентів скла рівноважними водними розчинами, які контактували з бентонітами. Встановлено, що бентонітова вода значно прискорює руйнування скла порівняно з каоліновою і мінеральною водами (Мартынов *и др.*, 2015), що, на нашу думку, пов'язано з більш високим вмістом лугів у бентонітовій воді. Вплив морської води на руйнування археологічних стекол оцінювали за станом зразка скла, яке знайдено в Середземному морі на глибині 56 м і перебувало там за температури 17 °С понад 1800 років (Corrosion and Alteration, 2010). Незважаючи на вільний доступ до поверхні скла свіжої морської води, максимальна потужність зони гідратації поверхні такого скла за вказаний період становила всього 0,5 мм.

Істотним чином на руйнування скла впливає кремнієва кислота, яка присутня в розчинах. Проте швидкість розчинення скломатриці можливо кардинально зменшити шляхом введення аморфного кремнезему в зону контакту із вміщуючими породами. Показано (Лаверов *и др.*, 2009), що швидкість розчинення скломатриці в системі "скло – бентоніт" після 364 днів взаємодії за температури 60 °С становила 0,1 г/м²·на добу, а в системі "скло – аморфний кремнезем" – не більше 10⁻³ г/м²·на добу.

Вивчення розчинності блоків осклованих НСАВ, розміщених у морених відкладеннях у зоні аерації на глибині 1,7–4,0 м, за потужності зони промерзання 0,7 м і температури 4–14 °С показало (Лаверов *и др.*, 2009), що склад поверхневого шару склоблоків, які перебувають на зберіганні у відкритому поверхневому сховищі, і таких, які перебувають в умовах приповерхневого захоронення, аналогічний, що, у свою чергу, дозволяє порівнювати процеси корозії стекол, що знаходяться в різних умовах. Зокрема, радіоактивність проб води, що були в контакт з склом протягом періоду від 1 до 17 років, зменшилася в 10 разів.

Наразі немає однозначної думки про механізм формування поверхневого шару скла, товщина і склад якого визначають швидкість міграції радіонуклідів зі скломатриці. Однак недоліком досліджень, проведених як у лабораторних умовах, так і в натурних експериментах, є значні труднощі інтерпретації отриманих даних при оцінюванні стійкості скломатриць для компактування НСАВ у перспективі сотень і тисяч років.

Метою досліджень було вивчення археологічних стекол для визначення механізму утворення

поверхневого шару скла, що визначає стійкість призначених для компактування радіоактивних відходів скломатриць у природних умовах протягом століть.

Матеріали та методи. Під час роботи археологічної експедиції на території історико-археологічного заповідника Ольвія (сел. Порутіно Миколаївської області) відібрано партію стекол із культурного горизонту (Manichev *et al.*, 2005). Вік скла визначено за археологічними даними і підтверджено даними радіовуглецевого аналізу.

Для оцінювання мінерального складу ґрунту, який безпосередньо контактував зі стеклами, застосовано рентгенівську дифрактометрію. Для вимірювань застосовували рентгенівський дифрактометр ДРОН-3М із використанням монохроматичного Cu-K α випромінювання за стандартною методикою, параметри – U = 30 kV, I = 30 mA.

Дослідження показали, що мінеральний склад ґрунту, який тривалий час контактував зі стеклами, представлений гідроксидом (ілліт), смектити (монтморилоніт, нонтроніт), каолінітом. Крім глинистих мінералів, у досліджуваному зразку виявлено високодисперсний кварц, кальцит, польовий шпат. Для вивчення структури стекол використовували дані оптичної мікроскопії із застосуванням оптичного поляризаційного мікроскопа МИН-8. Для дослідження складу і структури стекол із ділянки сколу скла виготовляли спеціальний шліф. Хімічний склад незмінного скла і прилеглого до нього шару оцінювали за допомогою автоемісійного скануючого електронного мікроскопа JSM-6700F із приставкою для енергодисперсійного мікроаналізу INCA Wave (Oxford Instruments) марки JEOL виробництва Японії. Вміст SiO₂ у розчині визначали фотометричним методом, що ґрунтується на утворенні комплексної сполуки кремнемолібденової гетерополікислоти і відновленні її аскорбіновою кислотою до кремнемолібденової сині з подальшим вимірюванням оптичної густини розчинів на фотоколориметрі КФК-3. Вміст іонів Na у розчині визначали методом пом'якої фотометрії на фотометрі FLAFO-4.

Результати та обговорення. Зовнішній вигляд археологічного скла, підданого часовій корозії, вік якого становить понад 2 тис. років, наведено на рис. 1 (Manichev *et al.*, 2005).

Товщину зруйнованого (зміненого) шару визначали методами оптичної мікроскопії шліфів стекол. Тонкий шліф скла СП-132/17 у наскрізному світлі наведено на рис. 2.

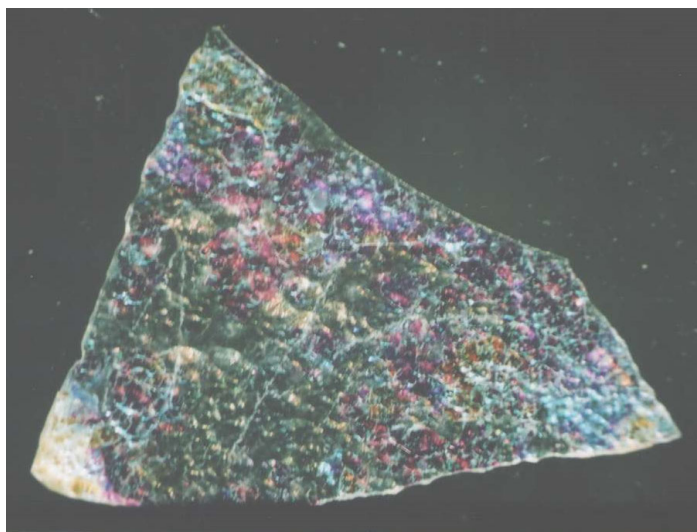


Рис. 1. Зразок археологічного скла, вік якого понад 2 тис. років

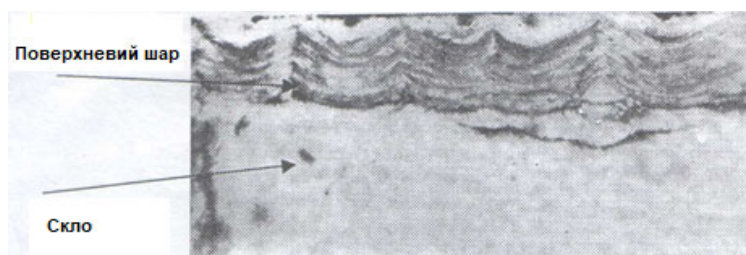


Рис. 2. Тонкий зріз скла СП-132/17 у наскрізному світлі (× 250)

З отриманих даних видно, що на поверхні скла протягом його тривалого зберігання у ґрунті (культурний горизонт) утворюється гелевий шар, що безпосередньо прилягає до скла, у якому із часом утворюються шаруваті алюмосилікати структурного типу 2 : 1. Дослідження показали, що за період ~ 2,5 тис. років у результаті вилугування компонентів скла на його поверхні

утворюється "запірний" шар завтовшки ~ 1,5 мм, що перешкоджає подальшому вилугуванню компонентів такого скла. Швидкість утворення "запірного" шару становить 500–600 нм на рік.

Хімічний склад незміненого шару скла СП-132/17 і вивіреної його частини ("запірний" шар) за даними енергодисперсійного мікроаналізу наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад (без урахування аніонів скла) незміненого шару скла СП-132/17 (точка Е) та його зміненого поверхневого шару (точки А, В)

№	Елемент	Вміст елемента у профілі (від краю до центра скла), %		
		А	В	Е
1	Al	1,99	1,94	1,37
2	Si	26,08	20,0	35,1
3	Mg	0,73	0,05	0,28
4	Na	0,12	0,20	2,7
5	K	1,22	1,63	0,26
6	Fe	0,28	0,24	0,25
7	Ca	0,37	0,29	5,50
8	Mn	0,01	0,007	0,012
9	Ti	0,011	0,0	0,031
	Сума	30,81	24,36	45,50

З таблиці видно, що зі скла у ґрунт інтенсивно виносяться іони Na, Ca і, частково, кремнієвої кислоти за практичної нерухомості іонів Al та Fe, що спричинює накопичення цих елементів у змінній частині скла. Такий характер руйнування стекл аналогічний руйнуванню гірських порід у процесі гіпергенезу, за якого активно виносяться великі іони лужних і лужноземельних елементів і, частково, кремнієвої кислоти, а поверхневий шар збагачується катіонами Al, Ti і, меншою мірою, Fe. Збільшення вмісту K у зміненому шарі скла пов'язане з утворенням гідролітів з аморфного гелевого шару.

Дослідження кінетики вилугування лужних катіонів та кремнієвої кислоти проводили гарячою ($t = 75 - 80^{\circ}\text{C}$)

водою в атмосфері CO_2 в екстракторі Сокслета протягом 6 місяців за методикою, яка застосовується при вивченні вилугування з каркасних і шаруватих алюмосилікатів (Куркина и др., 1980). Зразки археологічних стекл подірювали до фракції 0,1–1 мм і вміщували в патрон із фільтрувального папера в центральній частині екстрактора Сокслета, через зворотний холодильник здійснювали безперервну подачу діоксиду вуглецю. Періодично з колб-приймачів відбирали зразки екстракту, у яких визначали вміст Na і SiO_2 .

Кінетика зміни швидкості виносу натрію і кремнієвої кислоти зі скла із часом наведена на рис. 3.

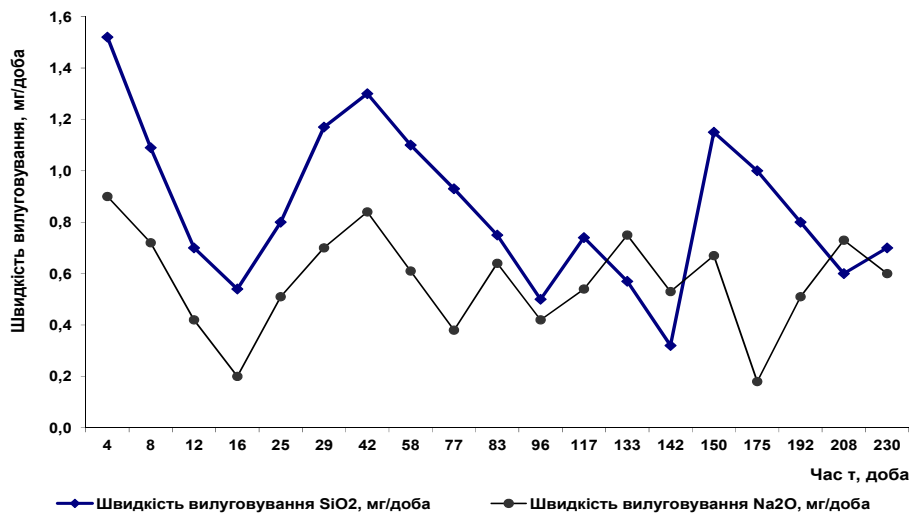


Рис. 3. Швидкість вилугування скла з 1 м²

З наведеного рисунка видно, що швидкість виносу кремнію і натрію змінюється із часом. На початковому етапі вилугування (до 16 діб) винос натрію і кремнію зменшується, причому швидкість виносу для цих елементів різна, що обумовлено інконгруентним механізмом розчинення скла. Розчинення скла супроводжується утворенням фази, подібної до такої, що утворюється при розчиненні боросилікатних стеклок (Лаверов *и др.*, 2013), що пов'язано з утворенням "запірного" гелевого шару, через який відбувається міграція у розчин зазначених компонентів. Через 16 діб експерименту швидкість виносу Na_2O і SiO_2 збільшується, разом з тим швидкість їх вилугування суттєво менша, ніж на початковому етапі. Зміна швидкості виносу компонентів зі скла із часом має подібний характер, але відрізняється все меншою інтенсивністю. Циклічну зміну швидкості розчинення скла ми пов'язуємо із частковим руйнуванням гелевого шару, коли адгезія гелю до скла менша за сили міжмолекулярної взаємодії всередині гелевого шару, що спричинює відшарування (злущування) останнього від товщі скла. Такий процес зумовлює зменшення товщини "запірного" шару. Порівнюючи отримані нами дані з даними вивчення процесу розчинення боросилікатних стеклок із часом, не можна однозначно стверджувати, що за певний відрізок часу міграція елементів зі скла повністю припиниться.

Аналогічні результати були отримані при вивченні процесу вилугування з фосфатних стеклок водними розчинами різного складу (дистильована вода; імітант підземних вод; вода, що перебуває в термодинамічній рівновазі з каоліном або бентонітом) у лабораторних умовах за температури 25 і 90 °C (Мартынов *и др.*, 2015). Спільною рисою вилугування зі скла для всіх розчинів за зазначених температур було зниження швидкості зі збільшенням тривалості вилугування. У деяких випадках для початкових інтервалів вилугування спостерігалось зменшення швидкості вилугування, яка потім швидко зростала і, пройшовши максимум, вписувалася в загальний тренд. Причина таких процесів може полягати у відмінностях властивостей поверхневих шарів зразків скла і матриці. Причому зазначені відмінності пов'язані, найімовірніше, зі структурою поверхні скла, наприклад шорсткістю, а не з його складом.

Результати вивчення процесу вилугування боросилікатних стеклок в умовах натурних експериментів на відкритому повітрі та при приповерхневому їх захороненні (Лаверов *и др.*, 2013) ідентичні й полягають в утворенні "запірного" шару на поверхні розділення фаз. Вкрай низька розчинність стеклок при взаємодії з ґрунтовими і поровими водами за низьких температур гарантує безпеку сховищ. Основні фактори, що обумовлюють високі ізоляційні властивості скломатриці, – низька температура й утворення на поверхні скла захисного гелевого шару. Досвід вивчення природних і штучних стеклок показав, що при взаємодії із ґрунтовими і поровими водами у всіх випадках утворюється зовнішній шар зміненого скла, який виконує роль бар'єра, істотно сповільнює процес міграції радіонуклідів із товщі скла в навколишнє середовище. Згодом товщина зміненого шару збільшується, а швидкість міграції радіонуклідів зменшується на порядки.

З урахуванням недостатності даних про вплив аніонних компонентів на зміну властивостей поверхневого шару скломатриці, які мають певне значення для міграції інкорпорованих у скломатрицю радіонуклідів, вважаємо перспективними подальші дослідження з вивчення зміненого поверхневого шару скломатриці.

Висновки. Підсумовуючи сказане, зазначимо:

1. На території археологічного заповідника Ольвія (сел. Пурутіно Миколаївської обл.) з культурного горизонту відібрані зразки археологічних стеклок, вік яких становить

понад 2 тис. років. Дослідження зміненої поверхні зразків показали, що при тривалому контакті з ґрунтом на поверхні скла утворюється корозійний шар. Встановлено, що безпосередньо до поверхні незміненого скла прилягає гелевий шар, формування якого відбувається за механізмом інконгруентного розчинення внаслідок нерівності хімічних потенціалів компонентів скла та дренуючих розчинів.

2. Зі скла у ґрунт інтенсивно виносяться лужні та лужноземельні катіони (Na, Ca), частково кремній і залізо, за практичної нерухомості алюмінію. З компонентів скла, що залишилися, формується гелевий шар, з якого згодом утворюються шаруваті алюмосилікати.

3. Лабораторне дослідження кінетики руйнування археологічних стеклок водою, насиченою діоксидом вуглецю, за температури $t = 75\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в екстракторі Сокслета протягом 6 місяців показало, що швидкість виносу компонентів зі скла змінюється із часом. При вилугуванні зі скла активно виносяться лужні й лужноземельні елементи, частково кремній і залізо, за практичної нерухомості алюмінію, що обумовлено інконгруентним механізмом розчинення. Зміна швидкості виносу компонентів зі скла пов'язана зі збільшенням потужності "запірного" гелевого шару, товщина якого збільшується із часом. Циклічні зміни швидкості розчинення скла пов'язані із частковим руйнуванням гелевого шару, що обумовлено збільшенням товщини гелевого шару і, відповідно, зменшенням адгезії гелю до скла.

4. Досвід вивчення природних і штучних стеклок показав, що при взаємодії з ґрунтовими і поровими водами у всіх випадках утворюється зовнішній шар зміненого скла, який виконує роль бар'єра, істотно сповільнює процес міграції радіонуклідів із товщі скла в навколишнє середовище. Згодом товщина зміненого шару збільшується, а швидкість міграції радіонуклідів зменшується на порядки.

5. Результати вивчення руйнування алюмосилікатних (археологічних) стеклок і порівняння з результатами дослідження руйнування боросилікатних стеклок свідчать про те, що археологічні стекла можуть бути моделлю для прогнозування поведінки у природних умовах протягом століть скломатриць, призначених для компактування РАВ.

Список використаних джерел

- Захаров, С.И., Багрецов, В.Ф., Пименов, М.К. и др. (1967). Некоторые результаты эксплуатации опытно-промышленной установки по удалению жидких радиоактивных отходов в глубинные формации земной коры. *Disposal of Radioactive Wastes into the Ground, IAEA/ENEA Symposium Proceedings, May, 29 – June, 2, Vienna, Austria, 577–590.*
- Куригина, Э.Б., Кадошников, В.М., Островская, А.Б., Куковский, Е.Г. (1980). Экспериментальные исследования растворимости алюмосиликатов в условиях гипергенеза. Устойчивость слоистых и каркасных алюмосиликатов. *Минерал. журн.*, 2 (6), 14–21.
- Лаверов, Н.П., Дмитриев, С.А., Величин, В.И., Омеляненко, Б.И. (2009). Условия безопасной изоляции жидких отходов низкого и среднего уровня радиоактивности. *Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология*, 3, 195–213.
- Лаверов, Н.П., Омеляненко, Б.И., Юдинцев, С.В., Стефановский, С.В., Никонов, Б.С. (2013). Стекла для иммобилизации отходов низкого и среднего уровня радиоактивности. *Геология рудных месторождений*, 55 (2), 87–113. <http://dx.doi.org/10.7868/S0016777013020032>
- Мартынов, К.В., Константинова, Л.И., Захарова, Е.В. (2015). Влияние температуры на выщелачивание модельного фосфатного стекла с имитаторами радиоактивных отходов. *Вопросы радиационной безопасности*, 4 (80), 10–21.
- Ольховик, Ю.А. (2014). Об остекловывании жидких радиоактивных отходов АЭС. *Ядерная та радіаційна безпека*, 4 (64), 46–50.
- Свидерский, В.А., Глуховский, В.В., Глуховский, И.В., Дашкова, Т.С. (2019). Технологии отверждения жидких радиоактивных отходов. *Ядерная та радіаційна безпека*, 1 (81), 68–74. [https://doi.org/10.32918/nrs.2019.1\(81\).12](https://doi.org/10.32918/nrs.2019.1(81).12)
- Соболев, И.А., Барин, А. С., Ожован, М. И. (1990). Испытания в натурных условиях продуктов отверждения радиоактивных отходов. *Атомная энергия*, 69 (5), 306–309.
- Стратегія поводження з радіоактивними відходами в Україні. (2009). Затв. розпорядженням Кабінету Міністрів України від 19 серпня 2009 р. № 990-р.

Beard, S.J., Godfrey, W.L. (1967). Waste disposal into the ground at Hanford. *Disposal of Radioactive Wastes into the Ground, IAEA/ENEA Symposium Proceedings, May, 29 – June, 2, Vienna, Austria*, 123–133.

Corrosion and Alteration of Nuclear Materials. (2010). Paris: CEA. International Atomic Energy Agency: Handling and Processing of Radioactive Waste from Nuclear Applications. (2001). TRS No. 402, IAEA: Vienna, Austria.

Jantzen, C.M., Lee, W.E., Ojovan, M.I. (2013). Radioactive waste (RAW) conditioning, immobilization, and encapsulation processes and technologies: overview and advances. *Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-Up, Article 6*, 171–272. <https://doi.org/10.1533/9780857097446.1.171>

Manichev, V., Demchenko, L., Zlobenko, B., Kadoshnikov, V., Spasova, L. (2005). The stability of the ancient metal and glass from archaeological sites of the northern Prichernomor'e (Ukraine) and their physical and chemical interactions with their burial environment. *Anthropogenic analogues for geological disposal of high level and long lived waste: Final report of a coordinated research project 1999–2004, Vienna, Austria: IAEA*, 55–71.

Ojovan, M., Lee, W. (2013). *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*. 2nd Edition, Elsevier.

Spitsyn, V.I., Pimenov, M.K., Yudin, F.P., Balukova, V.D. (1967). Scientific prerequisites for utilizing deep-lying formations for burying liquid radioactive wastes. *Disposal of Radioactive Wastes into the Ground, IAEA/ENEA Symposium Proceedings, May, 29 – June, 2, Vienna, Austria*, 563–576.

References

Beard, S.J., Godfrey, W.L. (1967). Waste disposal into the ground at Hanford. *Disposal of Radioactive Wastes into the Ground, Proc. Symp., 1967, May, 29 – June, 2, Vienna, IAEA and ENEA*, 123–133.

Corrosion and Alteration of Nuclear Materials. (2010). Paris: CEA. International Atomic Energy Agency: Handling and Processing of Radioactive Waste from Nuclear Applications. (2001). TRS No. 402, IAEA: Vienna, Austria.

Jantzen, C.M., Lee, W.E., Ojovan, M.I. (2013). Radioactive waste (RAW) conditioning, immobilization, and encapsulation processes and technologies: overview and advances. *Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-Up, Article 6*, 171–272. <https://doi.org/10.1533/9780857097446.1.171>

Kurkina, E.B., Kadoshnikov, V.M., Ostrovskaya, A.B., Kukovsky, E.G. (1980). Experimental studies of solubility of aluminosilicates under hypergenesis. Stability of layered and frame aluminosilicates. *Mineral. Journal*, 2 (6), 14–21. [in Russian]

Laverov, N.P., Dmitriev, S.A., Velichkin, V.I., Omelyanenko, B.I. (2009). Conditions for safe isolation of liquid waste of low and medium level of radioactivity. *Geoecology, engineering geology, hydrogeology, geocryology*, 3, 195–213. [in Russian]

Laverov, N.P., Omel'yanenko, B.I., Yuditsev, S.V., Nikonov, B.S., Stefanovsky, S.V. (2013). Glasses for immobilization of low- and intermediate-level radioactive waste. *Geology of Ore Deposits*, 55 (2), 87–113. <http://dx.doi.org/10.7868/S0016777013020032> [in Russian]

Manichev, V., Demchenko, L., Zlobenko, B., Kadoshnikov, V., Spasova, L. (2005). The stability of the ancient metal and glass from archaeological sites of the northern Prichernomor'e (Ukraine) and their physical and chemical interactions with their burial environment. *Anthropogenic analogues for geological disposal of high level and long lived waste: Final report of a coordinated research project 1999–2004, Vienna, Austria: IAEA*, 55–71.

Martynov, K.V., Konstantinova, L.I., Zakharova, E.V. (2015). Temperature Effects on the Leaching of Simulated Phosphate Glass Containing Radioactive Waste Simulants. *Radiation Safety Problems*, 4 (80), 10–21. [in Russian]

Ojovan, M., Lee, W. (2013). *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*. 2nd Edition, Elsevier.

Olkhovik, Yu. (2014). Vitrification of NPP Liquid Boron-Containing Radioactive Waste. *Nuclear and radiation safety*, 4 (64), 46–50. [in Russian]

Radioactive waste management strategy in Ukraine: approved. (2009). By the order of the Cabinet of Ministers of Ukraine of August 19, 2009 № 990-r. [in Ukrainian]

Sobolev, I.A., Barinov, A.S., Ozhovan, M.I. (1990). Full Scale Tests of Radioactive Waste Solidification Products. *Atomic Energy*, 69 (5), 306–309. [in Russian]

Spitsyn, V.I., Pimenov, M.K., Yudin, F.P., Balukova, V.D. (1967). Scientific prerequisites for utilizing deep-lying formations for burying liquid radioactive wastes. *Disposal of Radioactive Wastes into the Ground, IAEA/ENEA Symposium Proceedings, May, 29 – June, 2, Vienna, Austria*, 563–576.

Svidersky, V., Glukhovskiy, V., Glukhovskiy, I., Dashkova, T. (2019). Liquid Radioactive Solidification Technologies. *Nuclear and Radiation Safety*, 1 (81), 68–74. [https://doi.org/10.32918/nrs.2019.1\(81\).12](https://doi.org/10.32918/nrs.2019.1(81).12) [in Russian]

Zakharov, S.I., Bagretsov, V.F., Pimenov, M.K. et al. (1967). Some results of operation of pilot scale installation for disposal of liquid radioactive wastes in deep formations of earth's crust. *Disposal of Radioactive Wastes into the Ground, IAEA/ENEA Symposium Proceedings, May, 29 – June, 2, Vienna, Austria*, 577–590. [in Russian with English abs.]

Надійшла до редколегії 19.01.22

Yu. Lytvynenko, PhD (Tech.), Leading Researcher,

E-mail: yu.lytvynenko@ukr.net;

T. Melnychenko, PhD (Biol.), Senior Researcher,

E-mail: tim--@ukr.net;

V. Kadoshnikov, Researcher,

E-mail: kvm_2020@ukr.net;

V. Shkapenko, PhD (Geol.), Head of the lab.,

E-mail: shkapenko.viktoriya@gmail.com;

State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine",

34a Acad. Palladin Ave., Kyiv, 03142, Ukraine

ARCHAEOLOGICAL GLASSES – A MODEL FOR THE STABILITY EVALUATION OF THE VITRIFIED RADIOACTIVE WASTE

This article presents the possibility of usage of the archaeological glasses to predict the behavior of radionuclides incorporated into the glass matrix, under the conditions of the underground storage during prolonged contact with the groundwater. Archaeological glasses, whose age is more than two thousand years old, selected from the cultural horizon of the archaeological reserve "Olvia" were examined. A gel layer was formed on the surface of the glass prolonged contact with the soil, on the outer surface of which layered aluminosilicates are formed. The formation of a protective layer of the glass occurs by the mechanism of the incongruent dissolution. It has been experimentally established that alkaline and alkaline earth cations (Na, Ca), partially silicon and iron, are intensively removed into the soil during leaching from the glass, with the practical immobility of aluminum. Simulation of glass fracture was performed in Soxhlet extractors under conditions of continuous exposure to hot water (t = 75–80 °C) saturated with carbon dioxide for 6 months. The change in the rate of components removal from the glass is connected with an increase in the thickness of the "locking" gel layer, the thickness of which increases over time. Cyclic changes in the dissolution rate of the glass are connected with the partial destruction of the gel layer due to the increase in thickness of the gel layer and, accordingly, a decrease in the adhesion of the gel to the glass. The results of the aluminosilicate (archaeological) glasses fracture study and their comparison with the results of the borosilicate glasses fracture study indicate that archaeological glasses can be a model for the predicting of the behavior in natural conditions of the glass matrices intended for radioactive waste volume reduction for centuries.

Keywords: liquid radioactive waste, volume reduction, archaeological and borosilicate glasses, aluminosilicates, protective gel layer, leaching rate.