DOI:10.25283/2587-9707-2022-3-72-96 УДК 621.039

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И ИСТОРИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПОВЕДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ОБОСНОВАНИИ БЕЗОПАСНОСТИ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

К. А. Болдырев[1], Д. А. Соболев[1], Б. Т. Кочкин[1,2], А. С. Баринов[1]

[1]Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва

[2]Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

Статья поступила в редакцию 10 августа 2022 г.

В статье рассматривается и обосновывается возможность и необходимость использования результатов изучения природных и исторических аналогов при создании и обосновании долговременной безопасности пунктов захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО). Рассматриваются вопросы поведения различных конструкционных материалов, используемых при сооружении ПЗРО, а также при создании системы инженерных барьеров безопасности (ИББ). Приводится обзор доступных публикаций по исследованию природных и исторических аналогов материалов ИББ — силикатных стекол, самородных и антропогенных меди и бронзы, железа, щелочных цементов, месторождений урана, а также системы природных реакторов в Окло как аналогий пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО). Дается оценка природных условий, способствующих сохранению ими изолирующих свойств и локализации радионуклидов, содержащихся в радиоактивных отходах (РАО), в системе инженерных и природных барьеров ПЗРО. Делается вывод о возможности и необходимости использования результатов изучения их поведения для параметрического обеспечения расчетных моделей, применяемых при оценке долговременной безопасности систем захоронения РАО.

Ключевые слова: *радиоактивные отходы, природные аналогии, исторические аналоги, пункт захоронения радиоактивных отходов, материалы инженерных барьеров безопасности, коррозия, выщелачивание, оценка безопасности.*

Введение

В международном сообществе признано, что наиболее приемлемым и обеспечивающим необходимую безопасность способом на конечной стадии обращения с РАО является их захоронение. Для реализации проектов создания ПЗРО обязательным условием является обоснование их безопасности. Причем период, на который должна быть выполнена такая оценка, может составлять от нескольких сотен до нескольких сотен тысяч лет. Проблемным вопросом при моделировании эволюции ПЗРО является получение достоверных параметров (или достоверного интервала их значений) свойств материалов, используемых при создании системы (ИББ).

Концепция обеспечения безопасности при окончательной изоляции РАО основывается на реализации стратегии мультибарьерности, согласно которой на пути мигрирующих радионуклидов-загрязнителей в дополнение к естественным изолирующим барьерам создается каскад ИББ. Согласно НП-055-14 [1], их основными функциями являются ограничение контакта упаковок РАО с природными водами и препятствование распространению радионуклидов во вмещающие породы. К ИББ относятся сами первичные формы РАО (стеклоподобная или цементная матрицы), элементы упаковки захоронения (контейнер), инженерные конструкции ПЗРО, буферные материалы, подстилающие и покрывающие экраны. Общая схема мультибарьерной системы безопасности при захоронении РАО представлена на рис. 1.

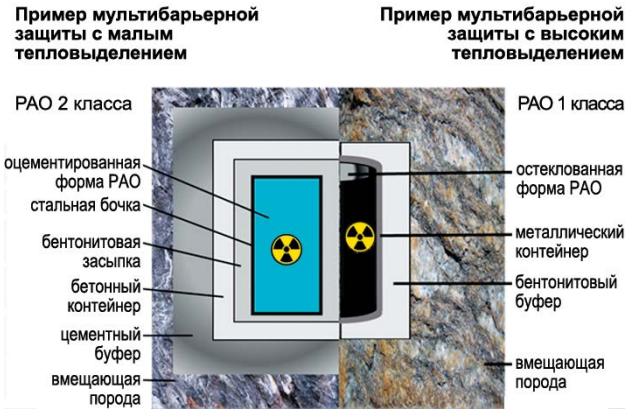


Рис. 1. Схема мультибарьерной системы безопасности при захоронении РАО

Понятно, что за время существования ПЗРО свойства материалов ИББ будут меняться в результате процессов, которые будут происходить в них и геологической среде участка размещения ПЗРО при их взаимодействии. Они могут протекать под воздействием как природных факторов, так и свойств захораниваемых отходов.

Место метода аналогий в решении проблемы прогнозирования эволюции системы ИББ

Компоненты системы ИББ имеют свои функции. Так, например, массивный стальной контейнер в процессе коррозии сохраняет уровень окислительно-восстановительного потенциала (*Eh*), при котором растворимость большинства индивидуальных твердых минеральных фаз радионуклидов остается низкой. Продукты коррозии железа также задерживают многие радионуклиды за счет сорбции и/или включения в структуру вторичных фаз [2—5]. Глинистые материалы, применяемые в качестве буферного заполнителя, обеспечивают стабилизацию pH подземной воды в околощелочной и слабощелочной областях [6—11] и *Eh* в восстановительной зоне, что в совокупности с их высокой сорбционной активностью задерживает распространение радиоактивных веществ. Материалы на основе портландцемента обладают щелочными свойствами, что ограничивает миграцию многих радионуклидов вследствие малой растворимости их твердых минеральных фаз в этих условиях [12]. Остеклованные отходы обладают низкими скоростями выщелачивания, тем самым ограничивая выход радионуклидов [13].

Эволюция ПЗРО, согласно (НП-055-14 и др.), должна быть спрогнозирована с помощью математических моделей, но степень, в которой они могут быть проверены с помощью традиционных подходов, по сути ограничена вследствие малого времени исследований в сравнении с периодом жизни объекта, при этом основными проблемными вопросами являются:

- как будут вести себя в течение рассматриваемого срока (до миллионов лет) материалы ИББ, используемые в инженерной защите;
- проблема «апскейлинга», т. е., переноса лабораторных и точечных данных на масштаб реального промышленного объекта, которую невозможно решить непосредственно в лаборатории.

Всю сложность происходящих в ПЗРО процессов практически невозможно воссоздать в лаборатории, и необходимо учитывать те из них, на которые влияют естественные неоднородности, включающие большую степень неопределенности и действующие в течение очень длительных периодов времени. В этом случае необходимо дополнить лабораторные данные информацией из экспериментов в ПИЛ *in situ* и исследованиями аналогий, в т. ч. природных и исторических (антропогенных). Здесь аналогии — системы, обладающие свойствами, аналогичными компонентам ПЗРО, — играют, пожалуй, уникальную роль. Многие археологические материалы сохранились в условиях, которые являются более агрессивными или динамичными, чем те, с которыми можно было бы столкнуться в планируемых объектах ПЗРО. Аналогии могут быть разделены достаточно условно на природные и исторические. Под природными предлагается понимать условия, материалы и процессы, имеющие естественное происхождение, подобные или близкие к протекающим или применяемым при создании и эксплуатации объектов для захоронения РАО. Под историческими аналогиями — материалы, конструкции и сооружения,

созданные человеком. Условность этого деления обуславливается тем, что функционирование как природных, так и исторических объектов происходит в условиях их взаимодействия и взаимовлияния. Возможность применения этого подхода еще раз подтверждает мультидисциплинарность проблемы захоронения РАО. Применение методов и результатов геологических и археологических исследований позволяет повысить достоверность и обоснованность моделирования систем захоронения РАО, что повлечет, в свою очередь, достоверность долгосрочных прогнозов в оценке безопасности. Исторические аналогии могут быть наиболее применимы в случае создания приповерхностных ПЗРО (ППЗРО) для захоронения низкоактивных РАО, активность которых обуславливается короткоживущими радионуклидами. В этом случае необходимый срок удержания радиоактивных веществ в пределах ПЗРО составляет не более 300—1000 лет, что соответствует периоду достоверных исторических знаний человечества. Применение таких аналогий возможно как для исследования поведения различных материалов, используемых при создании ППЗРО, в том числе и для разработки системы инженерных барьеров, так и для выбора участков их размещения с учетом природно-климатических условий.

Далее рассмотрим применимость метода аналогий для определения в долгосрочной перспективе характеристик некоторых материалов, наиболее часто используемых при сооружении ПЗРО и создании ИББ.

Исследования аналогий

Исследование аналогий может представлять собой любую форму изучения соответствующей природной системы, если оно предоставляет количественную или качественную информацию, которая может использоваться для обоснования безопасности ПЗРО. В целом эти аналогии могут оказать весьма ценную поддержку любому анализу безопасности.

Необходимо учитывать, что материалы контейнеров для РАО имеют отличный от археологических артефактов состав. Так, например, карбид кремния, нержавеющая сталь, сплавы на основе никеля и титана разработаны сравнительно недавно и не имеют полной аналогии с историческими артефактами, поэтому, естественно, среди них можно искать информацию только по материалам со сходным химическим составом — углеродистой сталью, медью и некоторыми сплавами, типами стекол и цементов.

Применение природных и исторических аналогий в исследовании компонентов мультибарьерной защиты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Применение природных и исторических аналогий в исследовании компонентов мультибарьерной защиты

Элемент мультибарьерной защиты	Аналогии
Материалы ИББ ближнего поля	
Матричная форма отходов	Природные и антропогенные стекла как аналог остеклованных высокоактивных отходов
Глинистый буферный материал	Природные аналоги
Металлы	Природные и антропогенные материалы
Материалы на основе портландцемента	Природные и антропогенные материалы

Аналогия ПГЗРО с месторождениями урана

Сами по себе месторождения радиоактивных элементов являются во многом аналогами ПГЗРО. Изучение месторождений как радиоактивных, так и стабильных элементов помогает определить основные принципы выбора геологических условий для размещения ПЗРО [14—16]. Аналогии с древними урановыми месторождениями обычно используются в качестве аргумента в пользу возможности создания безопасного ПГЗРО. С этой точки зрения особый интерес представляет урановое оруденение Сигар Лейк (Cigar Lake, Канада) (рис. 2), которое залегает на глубине 430 м от поверхности в сцементированных песчаниках. Рудные тела образовались приблизительно $1{,}3 \cdot 10^9$ лет назад и имеют форму линз [17]. Они содержат весьма высокие концентрации урана (вплоть до >40 мас.%) и имеют значительные запасы (оцениваются в 150 тыс. тонн, что сопоставимо с количеством ОЯТ в ПГЗРО). На данном месторождении следует отметить прежде всего отсутствие поверхностных признаков наличия радиоактивных руд, залегающих на глубине, что вызывает наибольший интерес в связи с требованиями к безопасности. Аналогия между ПГЗРО и месторождением Сигар Лейк замечательна в первую очередь тем, что на примере природного урана показано, какую важную роль в обеспечении безопасности захоронения будут играть знания о движении искусственных радионуклидов в природной обстановке.

Месторождение урановых руд Окло (Габон) и соседние с ним весьма интересны с точки зрения

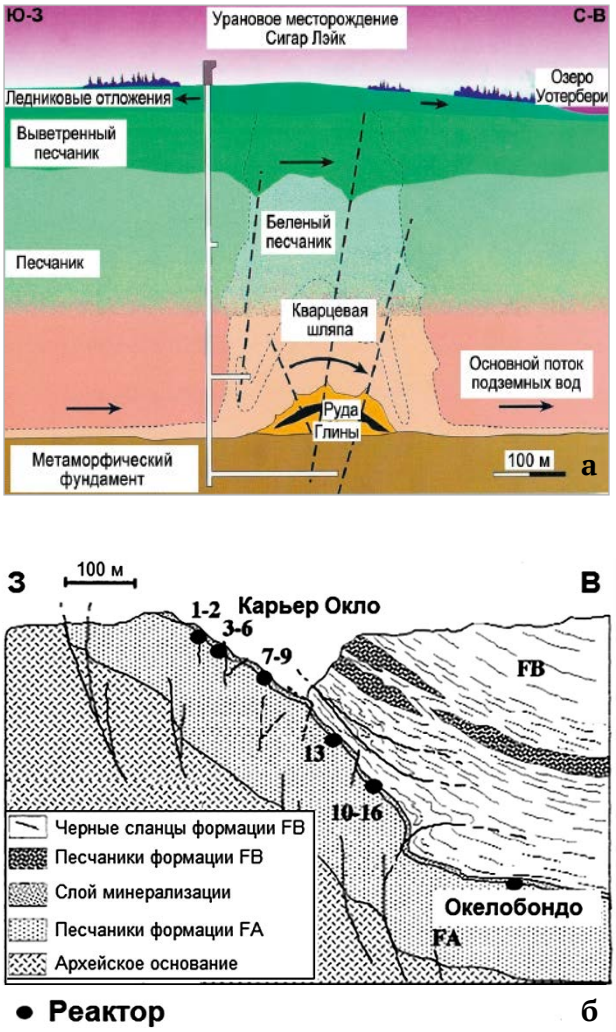


Рис. 2. а) Схематический разрез месторождения Сигар-Лейк, разновидности пород, главные тектонические нарушения (пунктир) и направление современного потока подземных вод [17] (цит. по [18, 19]).
б) Схема геологического строения реакторов Окло [23]

изучения миграции радионуклидов. В данном месте в пределах 1,7 млрд лет назад в течение, по крайней мере, 0,5 млн лет протекали ядерные реакции деления [20]. Важность этого объекта заключается в необычайно высоком обогащении исходных горных пород ураном: на момент формирования в рудах содержалось от 50 до 70 % окиси урана, доля ^{235}U в котором была около 3 %, что соответствует ядерному топливу реакторов деления. Периодическое обводнение залежи приводило к развитию условий реализации цепной реакции в части залежей с разогревом недр до 900 К, что приводило к испарению воды и угасанию реакции до следующего обводнения. Процесс происходил периодически до исчерпания запаса делящегося изотопа. Подвижные радионуклиды удалялись из области природного реактора, но древний возраст объекта не позволяет сделать какие-либо обоснованные выводы об условиях, которые вызывали эту миграцию [21, 22]. Схема геологического строения реакторов Окло представлена на рис. 2б [23].

Особенности взаимодействия природного уранинита с геологической средой изучались на примере урановых руд Стрельцовского рудного поля [14, 24]. Анализ минерального состава руд показал, что на первичный уранинит, $UO_{2-2,677}$, воздействовали пострудные термальные растворы, что приводило к формированию вторичного уран-кремниевого геля, заместившего первичный минерал исключительно в пределах рудных тел. Заметного выноса урана за его границы не произошло, что указывает на то, что в восстановительных условиях уран малоподвижен.

Все вышесказанное о характере природных процессов, протекающих в месторождениях природных радиоактивных элементов, будет справедливо и для ПЗРО. Таким образом, в целом основные характеристики урановых рудных тел, которые могут иметь значение в качестве аналогий, следующие [16]:

- состав, долговременная стабильность и поведение уранинита как аналога отработавшего топлива, коррозии / растворения (хотя необходимо помнить, что между природным уранинитом и ОЯТ существуют принципиальные различия, наиболее важным из которых является тот факт, что природный уранинит, кроме природных реакторов, не подвергался воздействию критичности, следовательно, в нем отсутствовали значительные концентрации продуктов деления, внутреннее облучение от распада которых могло приводить к значительным повреждениям структуры материала);
- роль окислительно-восстановительных процессов в мобилизации и задержке радионуклидов, включая окислительно-восстановительные фронты и другие геохимические неоднородности, как аналог условий вокруг контейнера РАО;
- состав и растворимость радионуклидов в подземных водах (включая в т. ч. образование коллоидов) как аналог их поведения в ИББ и вмещающей породе;
- процессы миграции радионуклидов в подземных водах, влияющие на ремобилизованные вещества, включая явления сорбции на различных поверхностях, образование твердых минеральных фаз и диффузию в массив матрицы породы, как аналог поведения радионуклидов в ПЗРО;
- возможность использования неравновесия ряда естественных распадов для оценки долговечности

различных процессов мобилизации и осаждения как аналог процессов, ожидаемых в ИББ и геологической среде.

Аналогии для материалов ИББ

Природные и антропогенные стекла как аналоги матрицы РАО

Стекла были предложены в качестве матрицы РАО еще в 50-е годы XX века. В настоящий момент в мире для остекловывания РАО используются преимущественно стекла двух составов — боросиликатное (Великобритания, Франция, США, Россия) и алюмофосфатное стекло (Россия). В качестве природного аналога стекол могут быть рассмотрены вулканические стекла. Их возраст составляет от 2 до 20 млн лет. Сообщалось о вулканических стеклах возрастом до 40 млн лет [25]. Природные вулканические стекла имеют сходное с боросиликатными (применяемые для остекловывания ВАО) содержание SiO_2, однако в них отсутствует высокое содержание бора или радионуклидов. В центре внимания находятся два основных типа стекла: с высоким содержанием кремнезема (риолитовые стекла и тектиты) и стекла с низким содержанием кремнезема [25]. Самые ранние археологические антропогенные стекла датируются 4500 годами и впоследствии производились при использовании широкого спектра композиций, обычно из натриево-известковой или калийно-известковой смесей [24]. Многие археологические артефакты сохранились неизмененными на протяжении 3 500 лет [26].

Проведенными исследованиями установлено, что природные и боросиликатные стекла выщелачиваются по схожим механизмам. Было показано, что расстекловывание (перекристаллизация в твердом состоянии) протекает весьма медленно и поэтому не считается серьезной проблемой для РАО [27]. В общем механизме растворения стекла протекают как параллельные, так и последовательные реакции [28, 29]. В природе растворение и гидратация стекла приводят к образованию слоев вторичных продуктов изменения, которые замедляют дальнейший процесс и могут также включать выщелачиваемые радионуклиды [30]. Вулканические стекла обычно отбираются исследователями из приповерхностных или подводных аэробных сред, поэтому они, хоть и отдалены от анаэробных условий ПГЗРО, могут представлять важную информацию о поведении боросиликатных стекол.

В ряде исследований изучались археологические находки. Так, в Средиземном море на глубине 56 м найдено затонувшее судно, пролежавшее на дне около 1 800 лет. На нем обнаружена пластина римского натриево-кальциево-силикатного стекла (состав, мас.%: 70 — SiO_2, 20 — Na_2O, 5 — CaO, 1,8 — Al_2O_3, 3,2 — другие элементы) [31—34] (рис. 3а). На протяжении всего времени оно контактировало с морской водой при температуре около 15 °C. В образцах стекла обнаружены трещины, образованные во время закалки расплава. Максимальная мощность зоны изменения, до 500 мкм, наблюдается вблизи поверхности, а вдоль трещин, удаленных от поверхности, она не превышает 5 мкм. На репрезентативном археологическом стеклянном блоке авторы [34] показали, что поверхность, образованная трещинами, в 86 ± 27 раз превышает геометрическую поверхность, но объемное изменение составляет лишь 12,2 ± 4,1 %. Микротрещины в стекле заполнены смектитом.

В литературе вулканическое стекло часто рассматривается в качестве естественного аналога боросиликатных стекол. Наблюдается сходство механизмов их преобразования: воздействие водных растворов на природные стекла сводится к замещению ионов щелочных и щелочноземельных элементов ионами водорода, гидратации стекла, его частичному растворению и осаждению вторичных фаз [35]. Как для вулканических, так и боросиликатных стекол со временем скорость выщелачивания обычно уменьшается на три—пять порядков. Тем не менее такое наблюдается не всегда: так, в исследовании [36] изучалась аналогия между вулканическими и боросиликатными стеклами с акцентом на механизмы, контролирующие растворение стекла в условиях насыщения кремнеземом. Лабораторные серийные эксперименты были выполнены с синтетическим стеклом природного состава при 90 °C и pH 7 в насыщенном водном растворе в течение более 600 дней. Авторы [36] показали, что оно корродирует с неожиданно высокой и постоянной скоростью растворения в $4 \cdot 10^{-3}$ г/м^2·сут, связанной с отсутствием пассивирования приповерхностного геля. Мощность палагонитового слоя, образованного за 1 000 лет, составляет от $3 \cdot 10^{-4}$ до 50 мкм.

Скорости коррозии в $1 \cdot 10^{-3}$ мкм за 1 000 лет отмечены для стекол с возрастом более 1 млн лет, но прямая связь между возрастом и толщиной слоя не установлена. Экспериментальное изучение природных стекол показало, что их можно рассматривать как надежный аналог для оценки свойств остеклованных РАО для длительных периодов времени [37].

Известно, что скорость растворения как боросиликатного, так и алюмофосфатного стекла в

замкнутой среде характеризуется весьма низкими значениями, обычно на несколько порядков ниже начальной скорости растворения [38, 39]. Обычно скорость коррозии вулканических стекол варьирует от в пределах 0,1—n·10[1] мкм за 1 000 лет. Малая скорость преобразования стекла указывает на то, что остеклованные РАО в сходных условиях могут длительное время сохранять свои локализующие свойства.

Весьма примечательны исследования урансодержащих стекол, которые производятся с начала 1800-х годов [40]. В [31] описаны изделия из него, изготовленные в Чехии. Урансодержащие стекла (около 5 мас.% урана в некоторых образцах) могут предоставить полезную информацию о выщелачивании урана и его включении во вторичные продукты. В общей сложности около 20 кг стеклянных изделий возрастом около 80 лет было получено со старой свалки отходов, которая частично подверглась затоплению. Коррозия образцов уранового стекла была равномерной, что привело к образованию измененного слоя толщиной 100—500 мкм с резкой границей раздела с неизмененным стеклом и отсутствием переходной зоны, скорость коррозии составляет 1,25—6,25 мкм/год. Измерения показывают примерно десятикратное обогащение ураном поверхностного слоя (0,5 мкм) по сравнению со стеклянной матрицей (обнаруженной в двух образцах). Внешний вид изделия из содержащего уран стекла в УФ-свете представлен на рис. 3б.

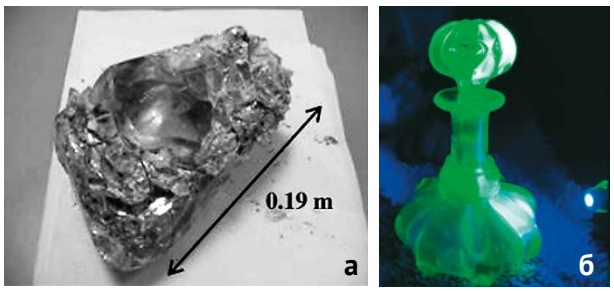


Рис. 3. а) Вид блока римского стекла [34]. б) Изделие из уранового стекла в УФ-свете [41]

Биоактивность в присутствии органического вещества, видимо, способствует ускорению растворения стекол [31]. Внешняя часть измененных слоев имела толщину около 10—20 мкм, увеличивалась к центру образцов и уменьшалась к их периферийным частям. Органическое вещество в основном находилось во внешних частях поверхностного слоя образцов. Состав нескольких структурно сложных поверхностных слоев толщиной от 10 до 100 мкм показал, что более крупные катионы (Na, Ca и частично Si) были выщелочены, в то время как Al накапливался в разрушенном поверхностном слое, что характерно для процессов выветривания силикатов и алюмосиликатов. Анализ внешних поверхностных слоев показал наличие кристаллических фаз, которые были идентифицированы как слоистые силикаты алюминия структурного типа 2:1 (гидрослюда, монтмориллонит и кальцийсодержащий цеолит). Стимулирование биологической активности органическим веществом приводило к подкислению образовавшейся углекислотой и большей агрессивности среды к материалу стекла. Таким образом, необходимо провести более детальные исследования влияния органических веществ (включая биогенные процессы) на скорость изменения/разрушения силикатного стекла, а также других барьерных материалов (в связи с этим создаются программы исследования микробиологического влияния на процессы ближней зоны [42—48]).

К сожалению, искусственные и природные аналоги алюмофосфатных стекол отсутствуют.

Исследования аналогий для металлических элементов ИББ

Как и для стекол, роль изучения аналогов чрезвычайно важна для прогнозирования сроков устойчивости материалов контейнеров. Лабораторные эксперименты длятся годы, в лучшем случае до 10 лет, тогда как поведение данного элемента ИББ необходимо корректно спрогнозировать на значительно больший срок. Так, в археологии имеются хорошо документированные факты устойчивости антропогенных металлических материалов на протяжении сотен лет (например, детали Папского дворца в Авиньоне весьма устойчивы уже на протяжении более 650 лет).

Медь и сплавы на ее основе

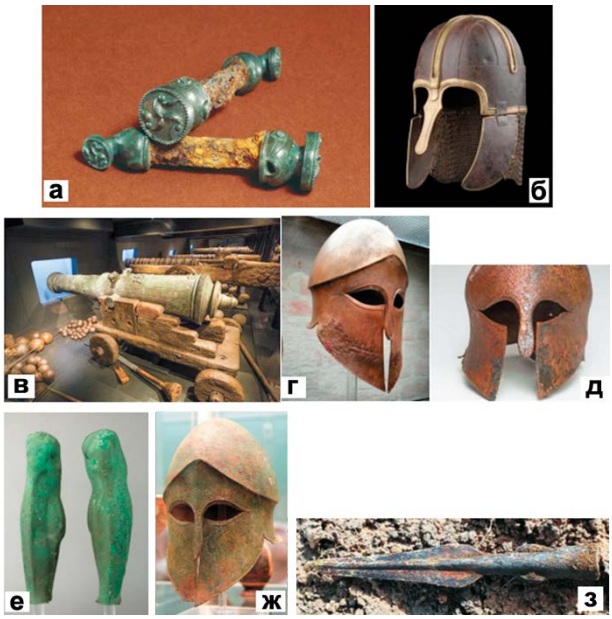
Природные самородки меди, образовавшиеся в формации Литтлхэм Мадстоун (Littleham Mudstone, г. Литлхэм-Коув (Littleham Cove) на юге графства Девон, на юго-западе Англии), относящейся к пермскому периоду, были изучены в качестве аналогий долгосрочной стабильности медного контейнера, размещенного в бентонитовом буфере [49]. Они на 99,9% состоят из меди, встречаются в виде пластин диаметром до 160 мм и толщиной до 4 мм и тесно связаны с уран-ванадийсодержащими конкрециями и участками восстановления красных аргиллитов. Исследование [49] показывает, что металлическая медь, находящаяся в среде уплотненной глины, может оставаться стабильной

и противостоять коррозии в течение весьма длительного периода времени. В данном случае медь фактически изолировалась в матрице естественно уплотненного аргиллита в течение не менее 170 млн лет (такие сроки намного превышают временные рамки, рассматриваемые при обосновании безопасности захоронения РАО для медных контейнеров — до 10^6 лет), пока поднятие и эрозия не вывели ее в зону выветривания, где она подверглась коррозии. Природная глинистая формация Литтлхэм Мадстоун не была высокоуплотненной в отличие от бентонитовой глины, используемой в системе ИББ ПГЗРО, а сохранность металлической меди в этой естественной среде позволяет сделать вывод о том, что медные контейнеры могут хорошо противостоять коррозии.

Раскопки в Киркберн в Восточном Йоркшире, Англия, показали, что коррозия бытовых предметов не показывает признаков обширного повреждения бронзовых колпачков на концах железных шпилек [50] (рис. 4а). Большой интерес представляет Коппергейтский шлем (Coppergate helmet) (рис. 4б), найденный в глинистой почве в мае 1982 года в заболоченной яме на месте раскопок Коппергейт, Йорк, Великобритания [52] (по оценкам, он был изготовлен примерно в 750 году н. э.). Его внутренняя часть была заполнена плотной глиной. Микробная активность была низкой. Среда была анаэробная (что сходно с условиями ПГЗРО), что привело к высокой сохранности шлема. Части шлема, покрытые материалом на основе латуни или в местах, где пластины были приклепаны и перекрыты другими слоями металла, не имели корки продуктов коррозии. Латунный материал был подвержен коррозионным повреждениям с образованием халькопирита ($CuFeS_2$) и бомита (Cu_5FeS_4). Степень деградации варьировала от легкого покрытия поверхности черным коррозионным слоем до пятен повреждения.

В июле 1545 года корабль «Мэри Роуз» затонул близ Соленте к западу от Портсмута, Англия [54], его обломки были извлечены из воды через 437 лет. Был обнаружен ряд металлических артефактов (цепные снаряды, ядра, пушки, посуда, монеты и др.), в том числе из меди. Ни один из этих элементов в анаэробных условиях на дне не пострадал от значительной коррозии (рис. 4в).

На образцах китайской бронзы с археологических раскопок в субтропических влажных регионах были обнаружены корки коррозии толщиной 320—800 мкм, в отличие от 50—260 мкм для образцов, находившихся в более сухой, умеренной климатической зоне. Была



а) Стопорные шпильки от колесницы [51];
б) Коппергейтский шлем, Йоркширский музей [53];
в) Бронзовая пушка с корабля «Мэри Роуз» [55];
г) Бронзовый коринфский шлем из гробницы Денды, из греческой мастерской в Южной Италии, 500—490 г. до н. э;
д) Шлем, обнаруженный на дне Средиземного моря в 2007;
е) Поножи V век до н. э;
ж) Бронзовый шлем коринфского типа, около 500 г. до н. э.; Британский музей [58];
з) Бронзовый наконечник копья, Глостершир, Англия [59]

Рис. 4. Внешний вид прокорродировавших медных и бронзовых артефактов

оценена максимальная скорость коррозии около 7,27 мкм/год [56, 57].

Аргентинские бронзы охватывали большой диапазон скоростей коррозии [31]. Пять артефактов корродировали со скоростью в диапазоне от 0,08 до 0,17 мкм/год, что находится в пределах диапазона, наблюдаемого в обзоре [57]. Ни на одном из образцов бронзы не наблюдалось точечной коррозии, присутствовала только площадная. Однако отличительной особенностью уцелевших древнегреческих бронзовых доспехов является то, что коррозия носит преимущественно локальный характер, многие шлемы сохранились очень хорошо, но на большинстве из них видны следы локальной коррозии в виде маленьких точек и отверстий (рис. 4г—4ж).

При исследовании образцов бронз возрастом 2 100—2 400 лет [31] обнаружено, что скорости коррозии находятся в том же диапазоне, что и у других материалов на основе меди, с максимальными значениями, несколько превышающими значения, приведенные в обзоре [57]. В тоже время бронзы с высоким содержанием олова имели самые низкие скорости коррозии, которые были приблизительно на порядок ниже,

чем типичная скорость атмосферной коррозии современной оловянной бронзы, однако они были подвержены хрупким механическим повреждениям. Этот эффект требует дальнейшего анализа.

Почти нетронутый наконечник копья бронзового века был обнаружен в Сайренчестере, Глостершир, Англия [59] (рис. 4з). По предположительным данным возраст наконечника составляет более 3000 лет. Он был обнаружен на глубине около метра.

Отмечается, что щелочные почвы с более высоким содержанием органического вещества, серы и хлора и повышенным уровнем pH были более агрессивными по отношению к меди и ее сплавам [31]. На исследованных прокорродировавших образцах наблюдался внешний слой минерализации, состоящий из куприта, малахита и ковеллита, а также включающий Cl, C, Fe и Al из окружающих почв. Литые образцы имели более крупные и менее однородные размеры зерен, по сравнению с термически и механически обработанными коваными отливками, и были подвержены проникновению коррозии по границам зерен. Артефакт из литой меди имел более высокую скорость коррозии, близкую к верхней границе диапазона, указанного в [57], что, по всей видимости, указывает на то, что механическая обработка увеличивает стойкость к коррозии из-за уплотнения поверхностного слоя.

В весьма обширном обзоре данных о скорости коррозии [57] бронзово-медных артефактов из различных сред установлен диапазон для меди и медных сплавов — до 0,025—1,27 мкм/год (в среднем около 0,3 мкм/год). Согласно [56], средняя скорость коррозии бронзовых и медных артефактов составляет 0,23 мкм/год, при этом оловянные бронзы являются более коррозионностойким материалом. В [60] указано, что в археологических находках в анаэробных условиях данный показатель варьировал от 0,05 до 4 мкм/год в большинстве почв в слабо- или среднеагрессивных условиях при длительности воздействия менее 20 лет с дальнейшим уменьшением скорости, при этом толщина слоя патины составляла от 10 до 250 мкм, а в аэробных условиях скорость доходила до 36 мкм/год.

Исследования точечной коррозии в медных и бронзовых артефактах дают средние значения фактора питтинговой коррозии (отношение глубины самого глубокого питтинга, образовавшегося в результате коррозии, к среднему проникновению, рассчитанному по потере массы) около трех [31].

Железо и стали

В связи с химическими свойствами материала наибольшую информацию о коррозии железа можно получить при рассмотрении исторических аналогов. Кроме того, они представляют интерес для объектов использования углеродистой стали, особенно в связи с влиянием образования продуктов анаэробной коррозии на возникновение напряжений в соседних материалах вследствие увеличения их объема. Ввиду относительно низкой скорости анаэробной коррозии чугуна и углеродистой стали (до единиц мкм/год, как будет показано ниже) и длительных сроков геологического захоронения контейнеров с радиоактивными отходами, проведен ряд исследований по изучению коррозии образцов железа, длительное время находившихся в анаэробных условиях. В качестве исторических аналогов рассматривались археологические артефакты (период более 1000 лет), а также материалы современных промышленных и бытовых конструкций (период менее 1000 лет).

В случае парижской церкви Сент-Жервэ (рис. 5) воспроизводится близкая к условиям ПГЗРО картина с точки зрения pH, *Eh* и состава раствора. На железных элементах выделяются четыре области: металл; плотный слой продуктов коррозии; промежуточная область диффузии железа в цементную оболочку и цементная кладка [61]. Археологические находки позволяют получить информацию об общей скорости разрушений и проявлении в них локальной коррозии. По данным их изучения скорость разрушения материалов на основе железа оценена величиной от 2 до 20 мм за 10^4 лет [62].

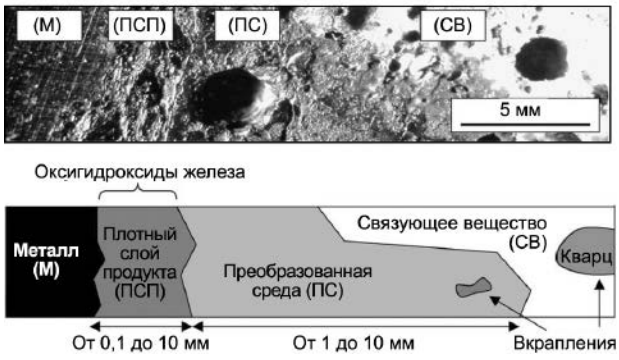


Рис. 5. Макрофотография поперечного сечения (собор Сент-Жерве — Церковь Святых Гервасия и Протасия) и схематический разрез стальной арматуры, корродированной в древнем связующем (М — металл; ПСП — плотный слой продукта; ПС — трансформированная среда (измененный слой); СВ — связующее) [61]

Как уже говорилось выше, коппергейтский шлем также содержал детали из железа. Купол состоял из восьми отдельных железных пластин, склепанных вместе. Их толщина составляла от 0,7 до 3 мм [52]. Хорошо сохранилась железная кольчуга на шее, сделанная из проволоки диаметром 0,9—1,2 мм. Степень коррозии варьировала от легкого покрытия поверхности черным коррозионным слоем до пятен повреждения. Плотное черное пятно было идентифицировано как сидерит ($FeCO_3$). Продуктом коррозии железных фрагментов был не магнетит (Fe_3O_4), а сидерит ($FeCO_3$).

Ввиду относительно низкой скорости анаэробной коррозии чугуна и углеродистой стали [16, 63—66] и длительных сроков геологического захоронения контейнеров с радиоактивными отходами, ряд исследователей в области захоронения радиоактивных отходов изучили коррозию материалов, которые были изолированы в разных средах в течение длительного времени. Есть несколько примеров образцов самородного железа, обнаруженного в геологических объектах с восстановительным потенциалом и высоким уровнем pH [67].

На основе таких аналогов можно было бы продемонстрировать, могут ли продукты коррозии, образующиеся на черных металлах в бескислородных условиях, оказывать достаточное напряжение в замкнутых пространствах, чтобы деформировать окружающий материал. Результаты такого анализа можно сравнить с результатами экспериментальных исследований механических свойств оксидов и расширения, вызванного коррозией [68]. На воздухе ионы двухвалентного железа окисляются до FeOOH, что приводит к объемному расширению и растрескиванию пленки продуктов коррозии. Об исследовании железных гвоздей из жилых домов XIX века в США сообщалось в [70], было обнаружено, что непроницаемый поверхностный слой Fe_2O_3, образовавшийся во время пожара в доме, защищает их от дальнейшей коррозии. Среди продуктов коррозии обнаруживались как оксигидроксиды железа [69—76], так и сульфиты, сульфаты и сульфиды [64, 65, 72, 73], а также карбонаты [74]. Отметим, что наличие сульфатвосстанавливающих бактерий приводит к образованию пленок сульфидов на поверхности [64, 65].

В [57] опубликована оценка скорости коррозии археологических железных артефактов. В анаэробной обстановке она составляла около 0,1 мкм/год, что согласуется с долгосрочными лабораторными экспериментами со стальной проволокой, погруженной в бескислородную искусственную грунтовую воду [66] (см. ниже). В [74, 78] провели электрохимические измерения на археологических артефактах. Большинство затонувших кораблей и артефактов, подвергшихся воздействию насыщенной кислородом морской воды, подвергаются коррозии со скоростью 100 — 200 мкм/год (величина, близкая к современным значениям при прогнозировании коррозии углеродистых сталей в морской воде [79]). В [76] при исследовании продукта коррозии магнетита на поверхности чугуна, подвергшегося воздействию глинистого грунта в угольной шахте в течение 60—90 лет, из их толщины рассчитали скорость коррозии 1—10 мкм/год. В обширном обзоре данных о скорости коррозии [57] в различных средах ограничили равномерную скорость коррозии железа и его сплавов до 0,1—10 мкм/год. Эти величины предполагают, что массивный железный контейнер может прослужить около 100 000 лет (расчет проведен в [80]), но железные артефакты дают мало или вообще не дают информации о точечной коррозии, которая может привести к значительному сокращению этого срока.

Анализ литературы показывает, что продукты коррозии, образующиеся на археологических объектах, обычно несут следы местной микробной активности. Тем не менее, можно провести некоторые параллели между коррозией археологических предметов и вероятным поведением железного контейнера. Хорошая сохранность коппергейтского шлема и артефактов железного века на месте Киркберн — гвоздей и многих других артефактов, подтверждают, что железо, а следовательно, и углеродистые стали в анаэробных условиях будут подвергаться коррозии с весьма низкой скоростью, а материалы на основе углеродистых сталей являются перспективными для использования в системе ИББ.

Промышленные аналоги

В современной промышленности существует ряд объектов, в которых присутствует вода в условиях, соответствующих восстановительной обстановке ПГЗРО, в контакте с железом [81]. Такими объектами являются:

- системы водоснабжения и отопления, в которых медные трубы и стальные радиаторы подвергаются воздействию воды, а магнетит обычно находится в виде отложений в системах отопления;
- трубопроводы, проложенные по морскому дну железобетонные конструкции, в которых скорость диффузии кислорода через бетон мала, вследствие чего анаэробные условия сохраняются на поверхности арматуры;

Особое внимание уделяется явлению т. н. «оксидного домкрата», который вызывается расширяющей силой, вызванной увеличением объема при образовании продуктов коррозии, обладающих меньшей плотностью, чем железо и углеродистая сталь, например, в строительных конструкциях (перила вокруг собора Святого Павла и Акрополя в Греции [82]), в теплообменниках на атомных электростанциях [82] и в ситуациях атмосферной коррозии, когда процесс коррозии может привести к расколу окружающих материалов (например, меди [83, 94]).

Исследования природных аналогий для цементов и водных систем с высоким pH

В археологических записях есть множество примеров составов цементов и бетонов. До начала XIX века использовались в основном цементы на основе извести, римляне применяли пуццолановые материалы. Современный портландцемент используется уже более 150 лет и является тем типом цемента, который широко применяется при строительстве ПЗРО. Взаимодействие воды с цементирующими зонами приводит к образованию растворов с высоким pH, которые могут вступать в реакцию с вмещающими породами и барьерным глинистым материалом [84, 85]. Природные системы с высокой щелочностью могут быть аналогичны поровым водам в цементах и бетонах, которые используются в качестве строительного материала в ПЗРО. Изучение этих щелочных систем предоставляет информацию о растворимости и формах радионуклидов в условиях высоких значений pH, что может быть аналогом миграции поровой воды из хранилища во вмещающую породу и микробных процессов при высоком pH. В [86] изучались галло-римские цементы возрастом более 1 500 лет. Соединения гидрата силиката кальция (CSH) образовались на ранних стадиях разработки римских цементов, в которых в бетонной смеси использовалась измельченная стекловидная шамотная глина. Материал цемента Адрианова вала в Англии (возраст около 1 700 лет, внешний вид представлен на рис. 6) имеет те же фазы гидрата силиката кальция, что и в современном портландцементе, и до сих пор еще обладает хорошей прочностью и стабильностью. Причем в [86] указывается, что, пока не происходит серьезных физических повреждений, цементы весьма стабильны. Аналогичные результаты были получены при исследовании ранних железобетонных конструкций в Великобритании и самых первых портландцементов, использовавшихся в объектах обороны побережья Англии со второй половины XIX века [87].

Рис. 6. Адрианов вал, Бердосвальд, возраст около 1700 лет [88]

Данные показывают, что процессы в ПГЗРО будут в основном влиять на ближнюю зону барьеров и практически не будут распространяться на геологический барьер [89]. Метакарбонаты сандинитовой фации (например, Мраморный каньон и горы Кристмас в западном Техасе (Christmas Mountains aureole, Texas, Marble Canyon, Texas) могут быть использованы в качестве природных аналогов для цементов с высоким содержанием кремнезема, которые могут быть использованы в ИББ. Они потенциально являются очень полезными аналогами цементов с высоким содержанием кремнезема по двум причинам:

- многие из фаз, которые в них встречаются, являются точными аналогами фаз в цементах с высоким содержанием кремнезема (большинство современных портландцементов);
- поскольку они подвергались воздействию атмосферных факторов выветривания в течение достаточно длительных периодов времени в различных средах, их можно использовать для прогнозирования того, как цементы с высоким содержанием кремнезема будут сохраняться в хранилище в течение различных периодов времени.

Наблюдения показывают, что цементный материал надежен и долговечен, например, возраст самых старых цементов в Макарине (Maqarin) на севере Иордании составляет около 2 млн лет [90]. В этой аналогии pH грунтовых вод (до 12,9) регулируется растворимостью природных цементных фаз, щелочные грунтовые воды в Макарине взаимодействуют с вмещающими мергелями, что вызывает растворение некоторых алюмосиликатов и осаждение ряда вторичных кальций-силикатно-гидратных соединений и цеолитов. Наблюдения за этими реакциями были использованы для разработки концептуальных моделей взаимодействий между шлейфами

фильтрата из хранилища и породой в дальней зоне [91]. В проекте «Природный аналог Макарин» исследованы эволюция и сохранение высокощелочных грунтовых вод в этом районе как продукта выщелачивания из этих природных цементных минералов [92].

В [93] сообщалось о наличии непрореагировавших природных цементов на участках Скаут-Хилл и Карнеал Плагин в Северной Ирландии. Их возраст оценивается примерно в 58 млн лет. В этих примерах природные цементы фактически непроницаемы и остаются неизменными до тех пор, пока грунтовые воды не попадут в них. Существует тенденция к повторному зарастанию пор системы либо с помощью вторичных фаз $CaO—SiO_2—H_2O$ (CSH), либо карбонатов после реакций карбонизации.

В работе [94] проводилась оценка выщелачивания цемента, из которого более 90 лет назад был построен резервуар для воды в Швеции. Результаты показали истощение содержания кальция в контактном с водой слое глубиной около 8 мм, кремнезем в основном вел себя как неподвижный элемент, содержание калия и натрия повышались в зоне карбонизации. В цементе произошли минералогические изменения: наблюдалось растворение старых клинкерных и образование кальциевых и сульфатсодержащих фаз, таких как портландит, эттрингит и таумазит. В пространствах после бывших клинкерных зерен наблюдались вторично образованные гидраты силиката кальция (фазы C—S—H) с соотношением CaO/SiO_2 около 1:1. Карбонизация привела к образованию кальцита, который вместе с карбонатом марганца также образовывал корку на уровне открытой поверхности воды. Эта зона имела более низкую пористость.

Природными аналогами промышленно производимых в настоящий момент щелочных портландцементов, традиционно используемых в конструкции ПЗРО, являются природные цементы Иордании [92, 95], образовавшиеся в результате высокотемпературного метаморфизма битуминозных мергелей и известняка, вызванного самовозгоранием. Слабощелочной аналог цемента в Омане изучался в [96]. В работе тестировались химические термодинамические модели, используемые для оценки безопасности ПЗРО, путем их «слепого» применения к природной системе, аналогичной по химическому составу.

В работе [97] проведено исследование проб, отобранных из скважины, залитой бетоном (как аналога взаимодействия бетона и глины), с керном на участке Турнемир (Tournemire), Франция, на основе чего проведено моделирование переноса радиоактивных веществ с учетом термодинамики и кинетики в коде HYTEC на временном масштабе в 15 лет. При 15 °C вторичная минеральная последовательность, смоделированная от бетона к аргиллиту, находится в ряду: CSH/эттрингит/карбонаты на границе раздела бетон/аргиллит, за которой следует зона новообразования глиноподобных фаз и кальцита, и последняя с осаждением кальцита. Расчеты также правильно предсказывают образование карбонатов на границе раздела бетон/аргиллит.

Рассмотрев примеры исследований природных цементов, можно прийти к выводу, что изучение исторических и природных аналогов высокощелочных цементов является полезным инструментом для прогнозирования поведения проектируемых ПЗРО, в конструкции которых запланировано использование щелочных цементов.

Бентонитовый буфер и изучение его природных аналогов

Бентонитовые глины рассматриваются чаще всего как барьерный материал во многих конструкциях ПЗРО, что обусловлено его специфическими свойствами, такими как пластичность, способность к набуханию, высокая сорбционная активность, низкое значение коэффициентов фильтрации и диффузии, стабильность в геологических средах. Однако бентонит неустойчив при высоком pH, что указывает на проблему контакта с щелочными выщелатами бетонных строительных материалов [98].

В работе [99] отмечается, что участок в Мангатареме (Mangatarem) на Филиппинах, где в осадочном панцире офиолита Замбалес (Zambales) обнаружен карьер по добыче бентонита и цеолитов, является перспективным для изучения взаимодействия бентонит/гиперщелочные растворы и использования его в качестве природной аналогии, поскольку в непосредственной близости от карьера присутствуют гиперщелочные подземные воды офиолитового происхождения (pH 10—11).

В [100] исследовали потенциальную реакцию бентонита в естественных грунтовых водах с высоким pH (10—12), происходящих из офиолитов пояса Троодос на Кипре, в качестве аналога реакции бентонита ИББ и продуктов выщелачивания из низкощелочных цементов. Результаты показали, что щелочная реакция грунтовых вод с бентонитом имела очень ограниченный масштаб в течение периода $10^5—10^6$ лет, что указывает на то, что любая долгосрочная реакция бентонита ИББ в хранилище с низкощелочными фильтратами выщелачивания цемента будет

минимальной. Подобные условия близко имитируют те, которые можно было бы ожидать в ПЗРО:

- достаточно большая масса бентонита (сотни тонн) реагирует с продуктами выщелачивания;
- соответствующий щелочной продукт выщелачивания может реагировать с поверхностью бентонита;
- шкала времени реакции (от сотен тысяч до миллиона лет) гораздо более актуальна для ПЗРО, чем ускоренные лабораторные эксперименты и исследования в ПИЛ (от месяцев до нескольких лет).

Обсуждение

Наглядное представление о скоростях коррозии материалов природных и исторических аналогов стекол, железа и углеродистых сталей, меди и сплавов в аэробных и анаэробных условиях отображено на рис. 7. Скорости коррозии аналогов приняты после анализа имеющейся информации, согласно [36, 38] для вулканических стекол, [31] — для урансодержащих стекол, [56, 57] — для меди, [57, 76] — для железа и углеродистой стали. Ввиду того, что накоплен большой массив данных экспериментальных исследований скоростей коррозии меди, углеродистой стали и железа в процессе краткосрочных опытов (годы), эти данные также представлены для сравнения. Заметно, что для металлов и сплавов, как правило, усредненные скорости коррозии в процессе краткосрочных экспериментов близки к скоростям коррозии аналогов, а также, что присутствие кислорода ускоряет коррозию металлов.

Весьма стабильным материалом оказывается медь. Хорошо заметно, что для нее скорости коррозии, определенные на основе исследования аналогов, как правило, несколько ниже, чем полученные в процессе краткосрочных экспериментальных исследований. Это справедливо и для коррозии железа в анаэробных условиях. Данные по коррозии меди и железа могут быть использованы для прогнозирования материалов ИББ. Обобщенные результаты изучения природных и исторических аналогов материалов, применяемых при создании ИББ, представлены в табл. 2. Вследствие иного химического состава природных и археологических стекол

Таблица 2. Сводная таблица свойств аналогов материалов ИББ

Материал ИББ	Природные и исторические аналоги	Скорость коррозии, мкм/год	Обсуждение	Выводы о переносе аналогий
Стекломатрица	Вулканическое стекло	$N \cdot 10^{-6}$	Материал стабилен	Вследствие иного химического состава и отсутствия радиационного воздействия, в качестве аналогии можно использовать как индикатор направления процессов
	Урансодержащие стекла	$N \cdot 10^{-2}$—$N \cdot 100$	Мало подверглись изменениям	
	Археологические стекло (северное Причерноморье)		Мало подверглись изменениям	
	Римское стекло		Мало подверглись изменениям	
Медь и сплавы меди	Археологические артефакты (оружие и детали оружия и т. д.)	$N \cdot 10^{-2}$—$N \cdot 100$	Может оставаться стабильной и противостоять коррозии в течение весьма длительного периода времени	Можно рассматривать как надежный аналог для оценки свойств меди в качестве материала ИББ для длительных периодов времени
	Системы водоснабжения		Материал устойчив в восстановительной среде, однако в аэробной обстановке корродирует.	
Железо и сплавы железа	Антропогенные артефакты (железные гвозди, оружие и детали оружия и т. д.)	$N \cdot 10^{-2}$—$N \cdot 100$ (восст. обст.) $N \cdot 10^{2}$ (окисл. обст.)	Материал устойчив в восстановительной среде, однако в аэробной обстановке разрушается. Все еще обладает хорошей прочностью и стабильностью	Можно рассматривать как надежный аналог для оценки свойств материалов контейнеров из углеродистой стали для длительных периодов времени
Цементы	Природный цемент в Иордании	–	Материал надежен и долговечен, возраст самых старых цементов составляет около 2 млн лет	Материал стабилен, однако вследствие иного химического состава аналог можно использовать как индикатор направления процессов
	Римские стены		Сохранность более 2 000 лет	
	Цементный раствор с Адрианова вала		Все еще обладает хорошей прочностью и стабильностью	

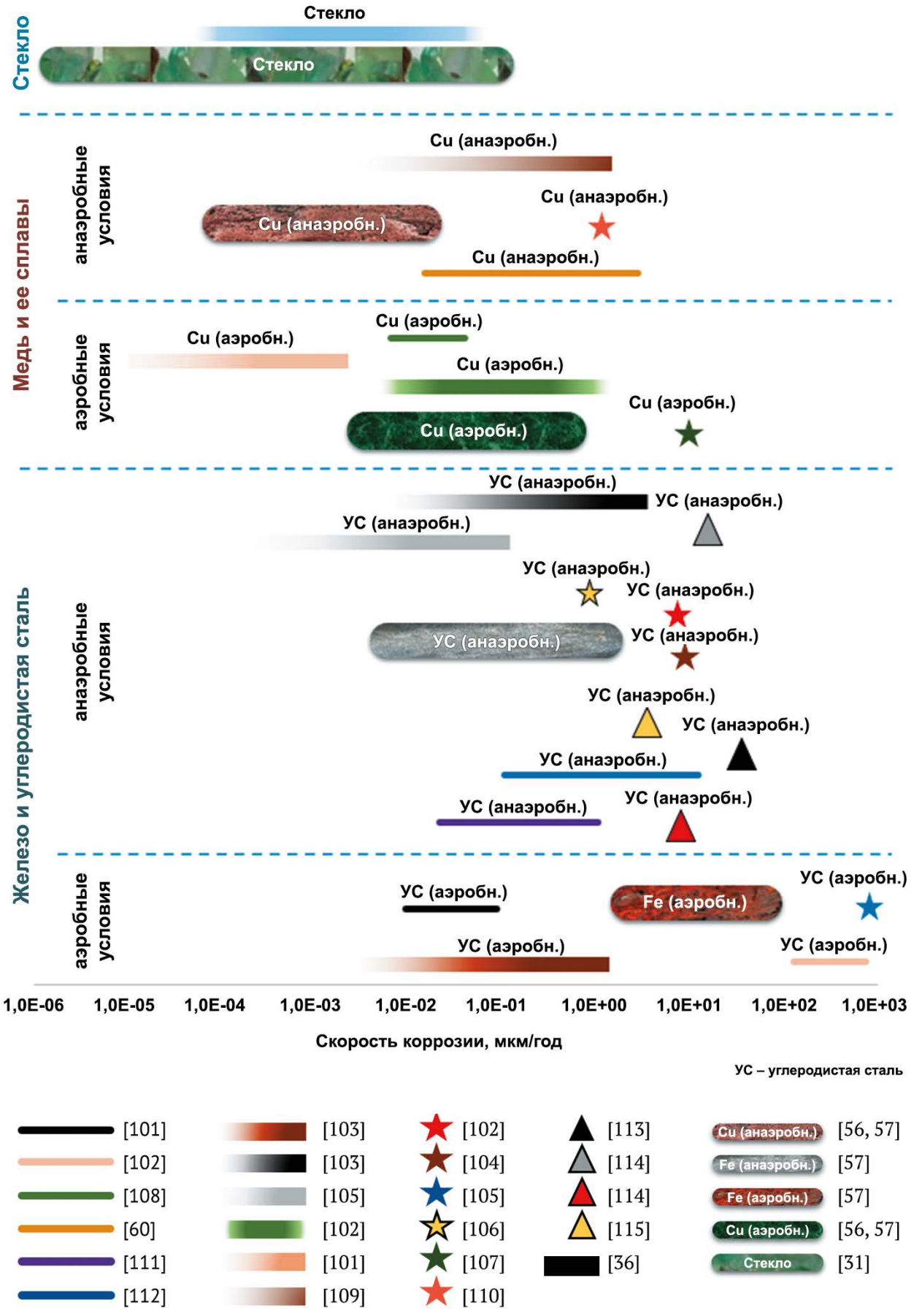


Рис. 7. Наглядное представление о скоростях коррозии материалов природных аналогов (мкм/год), приведенных в различных литературных источниках (указаны в скобках). В виде отрезков даны диапазоны значений

и отсутствия радиационного воздействия на них, использование их как аналога для оценки свойств остеклованных РАО для длительных периодов времени рискованно. Материалы этих исследований можно применять как индикатор направления процессов деструкции.

Основываясь на известных данных по аналогиям, можно уже сейчас идентифицировать процессы, происходящие в различных материалах ИББ ПГЗРО, а также на границе барьер/барьер. Можно также определить агрессивные среды и неблагоприятные условия, при которых процессы коррозии и деструкции будут протекать с большей интенсивностью. Рассмотренные результаты исследований показывают, что по истечении сотен и тысяч лет многие исторические цементы весьма стабильны. Однако необходимо указать, что, вследствие иного химического состава, рассматривать их как аналог для оценки свойств материалов ИББ на основе портландцемента для длительных периодов времени рискованно, но можно использовать лишь как индикатор направления процессов. Большая часть информации об археологических аналогах, как правило, может содержать практические сведения о темпах деградации компонентов мультибарьерной системы обеспечения безопасности ПЗРО. Археологические артефакты, имеющие возраст сотни и тысячи лет, часто находятся в очень хорошем состоянии. Это может придать существенную уверенность в эффективности спроектированной системы ИББ и предоставить полезные качественные и, в некоторых случаях, количественные показатели свойств их материалов для моделирования и оценки безопасности изоляции РАО.

Выводы

Выполнен обзор исследований природных и исторических аналогов барьерных материалов в целях прогнозирования их свойств на длительный период.

Использование результатов изучения природных и исторических аналогов позволяет не только прогнозировать срок службы материалов барьеров безопасности, но и подбирать оптимальный вариант природных условий для размещения ПЗРО.

Накопленные знания о поведении железа, меди, силикатных стекол в объектах-аналогах представляют надежную базу для получения объективных характеристик материалов ИББ. Зная скорость коррозии в природных аналогиях для меди, железа (как аналога углеродистой стали) или их сплавов, степени деградации строительных и матричных материалов (цемент, бетон, стекло), можно экстраполировать эти данные на многие годы вперед и выбрать оптимальное строение каскада ИББ мультибарьерной системы ПЗРО.

Использование природных и исторических аналогов будет полезным для:

- идентификации и определении направления процессов, протекающих в системе ИББ ПЗРО;
- оценки свойств продуктов деградации материалов ИББ и свойств новообразованных барьеров (например, слоя продуктов коррозии на поверхности корродирующей углеродистой стали или слоя алюмосиликатов на поверхности корродирующего стекла);
- планирования лабораторных экспериментов и исследований на объектах аналогах и в ПИЛ;
- прогнозирования срока службы системы ИББ.

Таким образом, исследование природных и исторических аналогий является весьма полезным инструментом предсказания эволюции ПЗРО, но при использовании их результатов необходимо учитывать и ряд других факторов, к которым, в первую очередь, относятся свойства и химический состав РАО, конкретные материалы и технология строительства подземных сооружений, геологические условия участков их размещения.

Работа выполнена при частичном финансировании Госзадания ИГЕМ РАН Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. НП-055-14. Захоронение радиоактивных отходов. Принципы, критерии и основные требования безопасности.

2. *Rovira M. et al.* Interaction of uranium with in situ anoxically generated magnetite on steel // Journal of hazardous materials. 2007. Vol. 147. No 3. Pp. 726—731.

3. *Dodge C. J. et al.* Association of uranium with iron oxides typically formed on corroding steel surfaces // Environmental science & technology. 2002. . Vol. 36. No 16. Pp. 3504—3511.

4. Seco F. et al. Sorption of Th (IV) onto iron corrosion products: EXAFS study // Environmental Science & Technology. 2009. Vol. 43. No 8. Pp. 2825—2830.

5. *Balboni E. et al.* Transformation of Ferrihydrite to Goethite and the Fate of Plutonium // ACS Earth and Space Chemistry. 2020. Vol. 4. No 11. Pp. 1993—2006.

6. *Rantanen J., Uotila H., Snellman M.* Laboratory and modelling studies of sodium bentonite

groundwater interaction // Scientific Basis for Nuclear Waste Management. 1987. Vol. 10.

7. *Melamed A. et al.* Interaction of water and compacted sodium-bentonite in simulated nuclear waste disposal conditions // MRS Online Proceedings Library (OPL). 1991. Vol. 257.

8. *Muurinen A., Lehikoinen J.* Porewater chemistry in compacted bentonite. № POSIVA-99-20. Posiva Oy, 1999.

9. *Cuevas J. et al.* Pore waters extracted from compacted bentonite subjected to simultaneous heating and hydration // Applied Geochemistry. 1997. Vol. 12. No 4. Pp. 473—481.

10. *Degueldre C. et al.* Study of the pore water chemistry through an argillaceous formation: a paleohydrochemical approach // Applied geochemistry. 2003. Vol. 18. No 1. Pp. 55—73.

11. *Beaucaire C. et al.* Regional fluid characterisation and modelling of water–rock equilibria in the Boom Clay Formation and in the Rupelian aquifer at Mol, Belgium // Applied Geochemistry. 2000. Vol. 15. No 5. Pp. 667—686.

12. *Ochs M., Mallants D., Wang L.* Radionuclide and metal sorption on cement and concrete. Vol. 2. — Berlin/Heidelberg, Germany : Springer, 2016. Pp. 5—17.

13. *Ojovan M. I., Lee W. E., Kalmykov S. N.* An introduction to nuclear waste immobilisation. — Elsevier, 2019.

14. *Come B., Chapman N. A.* Natural analogues in radioactive waste disposal. Graham & Trotman, London, 1987.

15. *Лаверов Н. П. и др.* Урановое месторождение Антей — природный аналог хранилища ОЯТ и подземная геодинамическая лаборатория в гранитах // Геология рудных месторождений. 2008. Т. 50. № 5. С. 387—413.

16. Miller W. et al. (ed.). Geological disposal of radioactive wastes and natural analogues. Vol. 2. Elsevier, 2000.

17. *Cramer J. J., Vilks P., Larocque J. P. A.* Near-field analog features from the Cigar Lake uranium deposit // Natural analogues in radioactive waste disposal. — Springer, Dordrecht, 1987. Pp. 59—72.

18. *Кочкин Б. Т.* Выбор геологических условий захоронения высокорадиоактивных отходов: дисс.... докт. геол.-мин. наук. — М. : ИГЕМ РАН, 2002. 224 с.

19. *Кочкин Б. Т., Мальковский В. И., Юдинцев С. В.* Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). — М. : ИГЕМ РАН, 2017. 384 с.

20. *Jensen K. A., Ewing R. C.* The Okélobondo natural fission reactor, southeast Gabon: Geology, mineralogy, and retardation of nuclear-reaction products // Geological Society of America Bulletin. 2001. Vol. 113. No 1. Pp. 32—62.

21. *Brookins D. G.* Migration and retention of elements at the Oklo natural reactor // Environmental Geology. 1982. Vol. 4. No 3. Pp. 201—208.

22. *Krauskopf K. B.* Radioactive waste disposal and geology. — New York : Chapman & Hall, 1988. 145 p.

23. *Gauthier-Lafaye F., Holliger P., Blanc P. L.* Natural fission reactors in the Franceville basin, Gabon: A review of the conditions and results of a "critical event" in a geologic system // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1996. Vol. 60. No 23. Pp. 4831—4852.

24. *Laverov N. P. et al.* Uranium Behavior in the Process of Primary Pitchblende Ores Alteration by the Post–ore Hydrothermal Solutions: An Application to Assessment of Uranium Migration from Underground Spent Nuclear Fuel Repositories // Resource geology. 2009. Vol. 59. No 4. Pp. 342—358.

25. *Ewing R. C.* Natural glasses: analogues for radioactive waste forms //Scientific basis for nuclear waste management. — Springer, Boston, MA, 1979. Pp. 57—68.

26. *Kaplan M. F.* An archaeological perspective on a modern issue: nuclear-waste disposal // Journal of Field Archaeology Boston, Mass. 1980. Vol. 7. No 2. Pp. 265—267.

27. *Havlova V. et al.* Analogue evidence relevant to UK HLW glass waste forms // Nirex Report. 2007. Vol. 509009.

28. *Grambow B.* Source terms for performance assessement of HLW glass and spent fuel as waste forms // Materials Research Society Symposia Proceedings. 1998. Vol. 506. Pp. 141—152.

29. *Grambow B., Müller R.* First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment // Journal of Nuclear Materials. 2001. Vol. 298. No 1—2. Pp. 112—124.

30. *Crovisier J. L., Advocat T., Dussossoy J. L.* Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses) // Journal of Nuclear Materials. 2003. Vol. 321. No 1. Pp. 91—109.

31. Anthropogenic analogues for geological disposal of high level and long-lived waste. IAEA-TECDOC-1481. — IAEA, Vienna, 2005.

32. *Verney-Carron A., Gin S., Libourel G.* Archaeological analogs and the future of nuclear waste glass // Journal of nuclear materials. 2010. Т. 406. No 3. Pp. 365—370.

33. *Parisot J. F. (ed.).* Corrosion and Alteration of Nuclear Materials. — Editions le Moniteur, for

the Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, 2010.

34. *Verney-Carron A., Gin S., Libourel G.* A fractured roman glass block altered for 1800 years in seawater: Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2008. Vol. 72. No 22. Pp. 5372—5385.

35. *Advocat T. et al.* Long-term alteration mechanisms in water for SON68 radioactive borosilicate glass // Journal of Nuclear Materials. 2001. Vol. 298. No 1—2. Pp. 55—62.

36. *Ducasse T. et al.* Alteration of synthetic basaltic glass in silica saturated conditions: analogy with nuclear glass // Applied Geochemistry. 2018. Vol. 97. Pp. 19—31.

37. Grambow B. Nuclear waste glasses-How durable? // Elements. 2006. Vol. 2. No 6. Pp. 357—364.

38. Parruzot B. et al. Long-term alteration of basaltic glass: Mechanisms and rates // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2015. Vol. 154. Pp. 28—48.

39. Boldyrev K. A. et al. Numerical modeling of leaching of aluminophosphate glass in the batch mode in the presence of bentonite // Radiochemistry. 2019. Vol. 61. No 5. Pp. 612—618.

40. *Strahan D.* Uranium in glass, glazes and enamels: history, identification and handling // Studies in conservation. 2001. Vol. 46. No 3. Pp. 181—195.

41. Из личной коллекции Казанцевой М. С.

42. *Сафонов А. В., Болдырев К. А.* Исследование биогенных процессов в ПИЛ ПГЗРО в Нижнеканском массиве // Радиоактивные отходы. 2019. № 2. С. 92—100.

43. *Pedersen K. et al.* Microbiology of Olkiluoto and ONKALO groundwater. Results and interpretations 2010—2013. Pp. 2015—42.

44. *Ekendahl S. et al.* Characterization of attached bacterial populations in deep granitic groundwater from the Stripa research mine by 16S rRNA gene sequencing and scanning electron microscopy // Microbiology. 1994. Vol. 140. No 7. Pp. 1575—1583.

45. *Zirnstein I., Arnold T., Roeske K.* Identification of the Microbial Community in Salt Sumps of the Asse II Pit, a Former Salt Mine Used as a Deep Geological Repository for Intermediate and Low Level Radioactive Waste. 2016.

46. Ino K. et al. Deep microbial life in high–quality granitic groundwater from geochemically and geographically distinct underground boreholes // Environmental microbiology reports. 2016. Vol. 8. No 2. Pp. 285—294.

47. *Sneyers A., Volckaert G.* International cooperation and partnerships at the Hades underground research facility (MOL, Belgium). — Belgian Nuclear Research Centre SCKCEN Boeretang. Vol. 200.

48. Äspö Hard Rock Laboratory Annual Report 2002. — SKB TR-03-10.

49. *Milodowski A. E. et al.* Alteration of uraniferous and native copper concretions in the Permian mudrocks of south Devon, United Kingdom. № SKB-TR-02-09. — Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 2002.

50. *Stead I. M.* Iron Age Cemeteries in East Yorkshire. — English Heritage, 2014.

51. Linch-pin [электронный ресурс]. — URL: https://www.britishmuseum.org/collection/object/H_1987-0404-12 (дата обращения 05.07.2022).

52. *Tweddle D.* The Anglian Helmet from Coppergate. The Archaeology of York: The Small Finds 17/8. London, CBA, 1992.

53. The York Helmet [Электронный ресурс]. — URL: https://www.yorkshiremuseum.org.uk/collections/collections-highlights/the-york-helmet/ (дата обращения 05.07.2022).

54. *Rule M.* The Mary Rose: the excavation and raising of Henry VIII's flagship. 1982.

55. Preserving the Mary Rose [электронный ресурс]. — URL: https://www.chemistryworld.com/features/preserving-the-mary-rose/7194.article (дата обращения 05.07.2022).

56. *Tylecote R. F.* The effect of soil conditions on the long-term corrosion of buried tin-bronzes and copper // Journal of Archaeological Science. 1979. Vol. 6. No 4. Pp. 345—368.

57. *Johnson Jr A. B., Francis B.* Durability of metals from archaeological objects, metal meteorites, and native metals. № PNL-3198. Battelle Pacific Northwest Labs., 1980.

58. Corinthian style helmet [электронный ресурс]. — URL: http://www.hellenicaworld.com/UK/Museum/BritishMuseum/en/BM00012.html (дата обращения 05.07.2022).

59. Bronze Age spear discovered as Thames Water builds new wetlands [электронный ресурс]. — URL: https://www.thameswater.co.uk/about-us/newsroom/latest-news/2022/may/cirencester-archaeology (дата обращения 05.07.2022).

60. *Robbiola L., Blengino J. M., Fiaud C.* Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu–Sn alloys // Corrosion Science. 1998. Vol. 40. No 12. Pp. 2083—2111.

61. *Chitty W. J. et al.* Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete — a study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts // Corrosion Science. 2005. Vol. 47. No 6. Pp. 1555—1581.

62. *Yoshikawa H., Gunji E., Tokuda M.* Long term stability of iron for more than 1500 years indicated by archaeological samples from the Yamato 6th tumulus // Journal of Nuclear Materials. 2008. Vol. 379. No 1—3. Pp. 112—117.

63. *Smart N. R., Blackwood D. J., Werme L.* Anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters: part 2 — Gas generation // Corrosion. 2002. Vol. 58. No 8. Pp. 627—637.

64. *Duncan S. J., Ganiaris H., Black J.* Some sulphide corrosion products on copper alloys and lead alloys from London waterfront sites / Recent advances in the conservation and analysis of artifacts. Jubilee conservation conference, London 6—10 July 1987. Pp. 109—118.

65. *Fell V., Ward M.* Iron sulphides. Corrosion products on artifacts from waterlogged deposits. METAL 98: Proceedings of the international conference on metals conservation. Draguignan-Figanières, 27—29 May 1998. Pp. 111—115.

66. *Smart N. R., Blackwood D. J., Werme L.* The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters. № SKB-TR-01-22. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 2001.

67. *Hellmuth K. H.* The existence of native iron-implications for nuclear waste management. Part 2. № STUK-B-VALO-68. — Finnish Centre for Radiation and Nuclear Safety (STUK), 1991.

68. *Smart N. R., Adams R.* Natural analogues for expansion due to the anaerobic corrosion of ferrous materials. 2006.

69. *North N. A.* Corrosion products on marine iron // Studies in conservation. 1982. Vol. 27. No 2. Pp. 75—83.

70. *Wagner D. H. J. et al.* A systematic approach to the evaluation of the corrosion load of archaeological metal objects // METAL 98. Proceedings of the international conference on metals conservation. Draguignan-Figanières, 27—29 May 1998. Pp. 80—86.

71. *Chidester Van Orden A., McNeil M. B.* Archeological Materials as Analogues for Long Term Storage Containment of Nuclear Waste. Corrosion-National Association of Corrosion Engineers Annual Conference. NACE, 1992.

72. *Novakova A. A., Gendler T. S., Manyurova N. D.* Study of corrosion layer products from an archaeological iron nail. Microbial Corrosion. CRC Press, 1995. Pp. 338—345.

73. *Novakova A. A. et al.* A Mössbauer spectroscopy study of the corrosion products formed at an iron surface in soil // Corrosion science. 1997. Vol. 39. No 9. Pp. 1585—1594.

74. *Neff D., Dillmann P., Beranger G.* An analytical study of corrosion products formed on buried ferrous archaeological artefacts. Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems. Proceedings of an International Workshop, Cadarache, France, 2002.

75. *Pons E. et al.* Long term behaviour of iron in clay soils: A study of archaeological analogues // Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems. Proceedings of an International Workshop, Cadarache, France, 2002.

76. *Dresselaers J., Casteels F., Tas H.* Corrosion of construction materials in clay environments. MRS Online Proceedings Library (OPL). Vol. 6. 1981.

77. *Pitts L. F., Joseph J. K. S.* Inchtuthil: The Roman Legionary Fortress, Britannia Monograph Series 6. London, Society for the Promotion of Roman Studies, 1985.

78. *MacLeod I. D.* In situ corrosion studies on iron shipwrecks and cannon. The impact of water depth and archaeological activities on corrosion rates. METAL 98: Proceedings of the international conference on metals conservation. Draguignan-Figanières, 27—29 May 1998. Pp. 116—124.

79. *Углиг Г. Г., Реви Р. У.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. / Под ред. А. М. Сухотина. — Л. : Химия, 1986. 456 с.

80. *Alexander W. R., McKinley I. G.* A review of the application of natural analogues in performance assessment: improving models of radionuclide transport in groundwaters // Journal of Geochemical Exploration. 1992. Vol. 46. No 1. Pp. 83—115.

81. *Edwards J. D. A., Tiller I. B.* Pipeline Abandonment on the Sea Floor: Predicting Deterioration Times //Marine Corrosion of Stainless Steels. — CRC Press, 2021. Pp. 211—218.

82. *Pourbaix M., Pourbaix A., Yang X. Z.* Chemical aspects of denting in steam generators. Final report. № EPRI-NP-2177. Belgian Center for Corrosion Study-CEBELCOR, Brussels, 1981.

83. *Houska C.* Stainless steels in architecture, building and construction. — Nickel Institute, 2014.

84. *Savage D.* A review of analogues of alkaline alteration with regard to long-term barrier performance // Mineralogical Magazine. 2011. Vol. 75. No 4. Pp. 2401—2418.

85. *Morozov I. et al.* Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments // Applied Sciences. 2022. Vol. 12. No 6. Pp. 3074.

86. *Thomassin J. H., Rassineux F.* Ancient analogues of cement-based materials: stability of calcium silicate hydrates // Applied geochemistry. 1992. Vol. 7. Pp. 137—142.

87. *Miller B., Chapman N.* Postcards from the past: Archaeological and industrial analogs for deep repository materials // Radwaste magazine. 1995. Vol. 2. Pp. 32—42.

88. Google maps [электронный ресурс]. — URL: https://www.google.com/maps/@54.9895453,-2.6013293,3a,75y,300.78h,104.49t/data=!3m6!1e1!3m4!1shvlu_dP6BAdvmIlL6mAV7g!2e0!7i13312!8i6656?hl=ru (дата обращения 05.07.2022).

89. *Techer I. et al.* Tracing interactions between natural argillites and hyper-alkaline fluids from engineered cement paste and concrete: Chemical and isotopic monitoring of a 15-years old deep-disposal analogue // Applied Geochemistry. 2012. Vol. 27. No 7. Pp. 1384—1402.

90. *Alexander W. R.* A natural analogue study of cement buffered hyperalkaline groundwaters and their interaction with a sedimentary host rock, I. Source term description and geochemical database validation. Nagra NTB 91-10, National Cooperative for the Disposal of Radioactive Wastes (Nagra). Switzerland, Wettingen, 1992.

91. *Sidborn M. et al.* Potential alkaline conditions for deposition holes of a repository in Forsmark as a consequence of OPC grouting. SKB Project Report R-12-17, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company (SKB). Sweden, Stockholm, 2014.

92. *Alexander W. R. et al.* Cementitious natural analogues: safety assessment implications of the unique systems in Jordan. Phys. Chem. Earth (submitted). 2007.

93. *Milodowski A. E. et al.* Discussion of the mineralogy, petrography and geochemistry of the Maqarin source-term rocks and their secondary alteration products. Chapter 3 in WR Alexander (editor). A natural analogue study of the Maqarin hyperalkaline groundwaters. I: definition of source terms. — Nagra Technical Report, NTB 91-10, Nagra, Wettingen, Switzerland, 1992.

94. *Trägårdh J., Lagerblad B.* Leaching of 90-year old concrete mortar in contact with stagnant water. № SKB-TR-98-11. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 1998.

95. *Pitty A. F., Alexander W. R.* A natural analogue study of cement buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock IV: an examination of the Khushaym Matruk (central Jordan) and Maqarin (northern Jordan) sites. NDA-RWMD Technical Report, NDA, Moors Row, UK. 2011.

96. *McKinley I. A. N. G.* et al. Results of the Oman analogue study // Radiochimica Acta. 1988. Vol. 44. No 2. Pp. 311—316.

97. *De Windt L. et al.* Reactive transport modeling of geochemical interactions at a concrete/argillite interface, Tournemire site (France). Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. 2008. Vol. 33. Pp. S295—S305.

98. *Morozov I. et al.* Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments // Applied Sciences. 2022. Vol. 12. No 6. Pp. 3074.

99. *Alexander W. R. et al.* A new natural analogue study of the interaction of low-alkali cement leachates and the bentonite buffer of a radioactive waste repository. MRS Online Proceedings Library (OPL). 2008. Vol. 1107.

100. *Alexander W. R., Milodowski A. E.* Cyprus natural analogue project (CNAP) phase IV final report. — Posiva Oy, 2014.

101. *King F.* Container materials for the storage and disposal of nuclear waste // Corrosion. 2013. Vol. 69. No 10. Pp. 986—1011.

102. *Asano H., Aritomi M., Sawa S.* H12: Project to Establish the Scientific and Technical Basis for HLW Disposal in Japan, Supporting Report 2, Repository Design and Engineering Technology, Second Progress Report on Research and Development for the Geological Disposal of HLW in Japan H12: Project to Establish the Scientific and Technical Basis for HLW Disposal in Japan, Supporting Report 2, Repository Design and Engineering Technology, Second Progress Report on Research and Development for the Geological Disposal of HLW in Japan, 2000 // Journal of nuclear science and technology. 2006. Vol. 43. No 2. Pp. 206—221.

103. *Swanton S. W., Baston G. M. N., Smart N. R.* Rates of steel corrosion and carbon-14 release from irradiated steels–state of the art review. CAST Report D. Vol. 2. 2015.

104. *Marsh G. P. et al.* An approach for evaluating the general and localised corrosion of carbon-steel containers for nuclear waste disposal. MRS Online Proceedings Library (OPL). Vol. 84. 1986.

105. *Marsh G. P., Taylor K. J.* An assessment of carbon steel containers for radioactive waste disposal // Corrosion science. 1988. Vol. 28. No 3. Pp. 289—320.

106. *Johnson L. H., King F.* Canister options for the disposal of spent fuel. № NTB-02-11. — Paul Scherrer Institute PSI, 2003.

107. *King F., Litke C. D., Ryan S. R.* A mechanistic study of the uniform corrosion of copper in

compacted Na-montmorillonite/s and mixtures // Corrosion Science. 1992. Vol. 33. No 12. Pp. 1979—1995.
108. *Reddy B. et al.* Further results on the in situ anaerobic corrosion of carbon steel and copper in compacted bentonite exposed to natural Opalinus Clay porewater containing native microbial populations // Materials and Corrosion. 2021. Vol. 72. No 1—2. Pp. 268—281.
109. *Lam K. W.* Ontario Hydro studies on copper corrosion under waste disposal conditions. № AECL-10121. 1990.
110. Cementitious Natural Analogues: Safety Assessment Implications of the Unique Systems in Jordan [электронный ресурс]. — URL: https://www.academia.edu/36418825/Cementitious_Natural_Analogues_Safety_Assessment_Implications_of_the_Unique_Systems_in_Jordan (дата обращения 05.07.2022).
111. *Debruyn W. et al.* Corrosion of container and infrastructure materials under clay repository conditions. № EUR-13667. Commission of the European Communities, 1991.
112. *King F.* Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay. Technical report 08-12. 2008.
113. Lanza F., Ronsecco C. Corrosion of low carbon steel in clay and sea sediments. № EUR-10522. Commission of the European Communities, 1986.
114. *Simpson J. P., Wallotton P. H.* Experiments on container materials for Swiss high-level waste disposal projects. Part 3. № NAGRA-NTB-86-25. — Nationale Genossenschaft fuer die Lagerung Radioaktiver Abfaelle (NAGRA), 1986.
115. *Smart N. R. et al.* The anaerobic corrosion of carbon steel in saturated compacted bentonite in the Swiss repository concept // Corrosion Engineering, Science and Technology. 2017. Vol. 52. № sup1. Pp. 113—126.

Информация об авторах

Болдырев Кирилл Александрович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: kaboldyrev@ibrae.ac.ru.

Соболев Денис Андреевич, техник, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: sobolev@ibrae.ac.ru.

Кочкин Борис Тимофеевич, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35), старший научный сотрудник, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: btk@igem.ru.

Баринов Александр Сергеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: barinov@ibrae.ac.ru.

Библиографическое описание статьи

Болдырев К. А., Соболев Д. А., Кочкин Б. Т., Баринов А. С. Использование результатов изучения природных и исторических аналогов для оценки поведения материалов барьеров безопасности при обосновании безопасности захоронения радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. 2022. № 3 (20). С. 72—96. DOI: 10.25283/2587-9707-2022-3-72-96.

STUDIES OF NATURAL AND HISTORICAL ANALOGUES AND THE USE OF THEIR FINDINGS IN THE ASSESSMENT OF SAFETY BARRIER BEHAVIOR UNDER THE SAFETY DEMONSTRATION OF RADIOACTIVE WASTE DISPOSAL FACILITIES

Boldyrev K. A.[1], Sobolev D. A.[1], Kochkin B. T.[1,2], Barinov A. S.[1]

[1]Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[2] Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Article received on August 10, 2022

The article discusses and substantiates the possibility and necessity of applying the findings of studies focused on natural and historical analogues in the development of radioactive waste disposal facilities (RWDF) and demonstration of their long-term safety. It explores the issues associated with the behavior of various structural materials used in the construction of RWDF, in particular, those used in the development of engineered safety barrier system (EBS). The article overviews available publications on natural and historical analogues of engineered barrier materials – silicate glasses, native and anthropogenic copper and bronze, iron, alkaline cements, uranium deposits, as well as the system of natural reactors in Oklo considered as an analogue of deep disposal facilities for radioactive waste. It evaluates natural conditions contributing to the preservation of their insulating properties and the containment of radionuclides contained in the radioactive waste (RW) in the system of engineered and natural RWDF barriers. The study concludes that the findings of the studies can and should be used to provide parametric support in computational modeling applied to assess the long-term safety of RW disposal systems.

Keywords: *radioactive waste, natural analogues, historical analogues, radioactive waste disposal facility, engineered safety barrier materials, corrosion, leaching, safety assessment.*

Acknowledgments

The work was partially funded by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for the State Task of IGEM RAS

References

1. NP-055-14. *Zakhoronenie radioaktivnykh otkhodov. Printsipy, kriterii i osnovnye trebovaniya bezopasnosti* [Radioactive waste disposal. Principles, criteria and basic safety requirements].

2. Rovira M. et al. Interaction of uranium with in situ anoxically generated magnetite on steel. *Journal of hazardous materials,* 2007, vol. 147, no. 3, pp. 726—731.

3. Dodge C. J. et al. Association of uranium with iron oxides typically formed on corroding steel surfaces. *Environmental science & technology,* 2002, vol. 36, no. 16, pp. 3504—3511.

4. Seco F. et al. Sorption of Th (IV) onto iron corrosion products: EXAFS study. *Environmental Science & Technology,* 2009, vol. 43, no. 8, pp. 2825—2830.

5. Balboni E. et al. Transformation of Ferrihydrite to Goethite and the Fate of Plutonium. *ACS Earth and Space Chemistry,* 2020, vol. 4, no. 11, pp. 1993—2006.

6. Rantanen J., Uotila H., Snellman M. *Laboratory and modelling studies of sodium bentonite groundwater interaction*. Scientific Basis for Nuclear Waste Management. 1987. Vol. 10.

7. Melamed A. et al. I*nteraction of water and compacted sodium-bentonite in simulated nuclear waste disposal conditions*. MRS Online Proceedings Library (OPL). 1991. Vol. 257.

8. Muurinen A., Lehikoinen J. *Porewater chemistry in compacted bentonite*. No. POSIVA-99-20. Posiva Oy, 1999.

9. Cuevas J. et al. Pore waters extracted from compacted bentonite subjected to simultaneous heating and hydration. *Applied Geochemistry,* 1997, vol. 12, no. 4, pp. 473—481.

10. Degueldre C. et al. Study of the pore water chemistry through an argillaceous formation: a paleohydrochemical approach. *Applied geochemistry,* 2003, vol. 18, no. 1, pp. 55—73.

11. Beaucaire C. et al. Regional fluid characterisation and modelling of water–rock equilibria in the Boom Clay Formation and in the Rupelian

aquifer at Mol, Belgium. *Applied Geochemistry,* 2000, vol. 15, no. 5, pp. 667—686.
12. Ochs M., Mallants D., Wang L. *Radionuclide and metal sorption on cement and concrete.* Vol. 2. — Berlin/Heidelberg, Germany : Springer, 2016. Pp. 5—17.
13. Ojovan M. I., Lee W. E., Kalmykov S. N. *An introduction to nuclear waste immobilisation.* — Elsevier, 2019.
14. Come B., Chapman N. A. *Natural analogues in radioactive waste disposal.* Graham & Trotman, London, 1987.
15. Laverov N. P. et al. Uranovoye mestorozhdeniye Antey–prirodnyy analog khranilishcha OYAT i podzemnaya geodinamicheskaya laboratoriya v granitakh [Antei uranium deposit – a natural analogue of spent nuclear fuel storage facility and underground geodynamic laboratory in granites]. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy* — Geology of Ore Deposits, 2008, vol. 50, no. 5, pp. 387—413.
16. Miller W. et al. (ed.). *Geological disposal of radioactive wastes and natural analogues.* Vol. 2. Elsevier, 2000.
17. Cramer J. J., Vilks P., Larocque J. P. A. *Near-field analog features from the Cigar Lake uranium deposit. Natural analogues in radioactive waste disposal.* — Springer, Dordrecht, 1987, pp. 59—72
18. Kochkin B. T. *Vybor geologicheskikh usloviy zakhoroneniya vysokoradioaktivnykh otkhodov [Decision-making on the selection of geological conditions for the disposal of high-level waste:* diss. doct. geol.-min. sciences. Moscow, IGEM RAS Publ., 2002. 224 p.
19. Kochkin B. T., Malkovskiy V. I., Yudintsev S. V. *Nauchnyye osnovy otsenki bezopasnosti geologicheskoy izolyatsii dolgozhivushchikh radioaktivnykh otkhodov (Yeniseyskiy proyekt)* [Scientific basis for the safety assessment focused on the geological isolation of long-lived radioactive waste (Yeniseiskiy project)]. Moscow, IGEM RAS Publ., 2017.
20. Jensen K. A., Ewing R. C. The Okélobondo natural fission reactor, southeast Gabon: Geology, mineralogy, and retardation of nuclear-reaction products. *Geological Society of America Bulletin,* 2001, vol. 113, no. 1, pp. 32—62.
21. Brookins D. G. Migration and retention of elements at the Oklo natural reactor. *Environmental Geology,* 1982, vol. 4, no. 3, pp. 201—208.
22. Krauskopf K. B. *Radioactive waste disposal and geology.* – 1988.
23. Gauthier-Lafaye F., Holliger P., Blanc P. L. Natural fission reactors in the Franceville basin, Gabon: A review of the conditions and results of a "critical event" in a geologic system. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 1996, vol. 60, no. 23, pp. 4831—4852.
24. Laverov N. P. et al. Uranium Behavior in the Process of Primary Pitchblende Ores Alteration by the Post–ore Hydrothermal Solutions: An Application to Assessment of Uranium Migration from Underground Spent Nuclear Fuel Repositories. *Resource geology,* 2009, vol. 59, no. 4, pp. 342—358.
25. Ewing R. C. *Natural glasses: analogues for radioactive waste forms. Scientific basis for nuclear waste management.* — Springer, Boston, MA, 1979. Pp. 57—68.
26. Kaplan M. F. An archaeological perspective on a modern issue: nuclear-waste disposal. *Journal of Field Archaeology Boston,* 1980, vol. 7, no. 2, pp. 265—267.
27. Havlova V. et al. *Analogue evidence relevant to UK HLW glass waste forms.* Nirex Report. 2007. Vol. 509009.
28. Grambow B. Source terms for performance assessment of HLW glass and spent fuel as waste forms. *Materials Research Society Symposia Proceedings,* 1998, vol. 506, pp. 141—152.
29. Grambow B., Müller R. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *Journal of Nuclear Materials,* 2001, vol. 298, no. 1—2, pp. 112—124.
30. Crovisier J. L., Advocat T., Dussossoy J. L. Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses). *Journal of Nuclear Materials,* 2003, vol. 321, no. 1, pp. 91—109.
31. *Anthropogenic analogues for geological disposal of high level and long-lived waste.* IAEA-TECDOC-1481, IAEA, Vienna, 2005.
32. Verney-Carron A., Gin S., Libourel G. Archaeological analogs and the future of nuclear waste glass. *Journal of nuclear materials,* 2010, vol. 406, no. 3, pp. 365—370.
33. Parisot J. F. (ed.). *Corrosion and Alteration of Nuclear Materials.* — Editions le Moniteur, for the Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, 2010.
34. Verney-Carron A., Gin S., Libourel G. A fractured roman glass block altered for 1800 years in seawater: Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 2008, vol. 72, no. 22, pp. 5372—5385.
35. Advocat T. et al. Long-term alteration mechanisms in water for SON68 radioactive borosilicate glass. *Journal of Nuclear Materials,* 2001, vol. 298, no. 1—2, pp. 55—62.

36. Ducasse T. et al. Alteration of synthetic basaltic glass in silica saturated conditions: analogy with nuclear glass. *Applied Geochemistry,* 2018, vol. 97, pp. 19—31.
37. Grambow B. Nuclear waste glasses-How durable? *Elements,* 2006, vol. 2, no. 6, pp. 357—364.
38. Parruzot B. et al. Long-term alteration of basaltic glass: Mechanisms and rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 2015, vol. 154, pp. 28—48.
39. Boldyrev K. A. et al. Numerical modeling of leaching of aluminophosphate glass in the batch mode in the presence of bentonite. *Radiochemistry,* 2019, vol. 61, no. 5, pp. 612—618.
40. Strahan D. Uranium in glass, glazes and enamels: history, identification and handling. *Studies in conservation, 2001,* vol. 46, no. 3, pp. 181—195.
41. From the personal collection of Kazantseva M. S.
42. Safonov A. V., Boldyrev K. A. Issledovaniye biogennykh protsessov v PIL PGZRO v Nizhnekanskom massive [Study of biogenic processes in the URL of the DDF RW in the Nizhnekanskiy rock mass]. *Radioaktivnyye otkhody — Radioactive Waste,* 2019, no. 2, pp. 92—100.
43. Pedersen K. et al. *Microbiology of Olkiluoto and ONKALO groundwater. Results and interpretations 2010—2013.* Pp. 2015—42.
44. Ekendahl S. et al. Characterization of attached bacterial populations in deep granitic groundwater from the Stripa research mine by 16S rRNA gene sequencing and scanning electron microscopy. *Microbiology,* 1994, vol. 140, no. 7, pp. 1575—1583.
45. Zirnstein I., Arnold T., Roeske K. *Identification of the Microbial Community in Salt Sumps of the Asse II Pit, a Former Salt Mine Used as a Deep Geological Repository for Intermediate and Low Level Radioactive Waste.* 2016.
46. Ino K. et al. Deep microbial life in high-quality granitic groundwater from geochemically and geographically distinct underground boreholes. *Environmental microbiology reports,* 2016, vol. 8, no. 2, pp. 285—294.
47. Sneyers A., Volckaert G. *International cooperation and partnerships at the Hades underground research facility (MOL, BELGIUM)*. Belgian Nuclear Research Centre SCKCEN Boeretang. Vol. 200.
48. *Äspö Hard Rock Laboratory Annual Report 2002.* — SKB TR-03-10.
49. Milodowski A. E. et al. *Alteration of uraniferous and native copper concretions in the Permian mudrocks of south Devon, United Kingdom. No. SKB-TR-02-09.* — Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 2002.
50. Stead I. M. *Iron Age Cemeteries in East Yorkshire.* — English Heritage, 2014.
51. *Linch-pin* [web source]. — URL: https://www.britishmuseum.org/collection/object/H_1987-0404-12 (accessed on 05.07.2022).
52. Tweddle D. *The Anglian Helmet from Coppergate.* The Archaeology of York: The Small Finds 17/8. London: CBA. 1992.
53. The York Helmet [web source]. — URL: https://www.yorkshiremuseum.org.uk/collections/collections-highlights/the-york-helmet/ (accessed on 05.07.2022).
54. Rule M. *The Mary Rose: the excavation and raising of Henry VIII's flagship.* 1982.
55. *Preserving the Mary Rose* [web source]. — URL: https://www.chemistryworld.com/features/preserving-the-mary-rose/7194.article (accessed on 05.07.2022).
56. Tylecote R. F. The effect of soil conditions on the long-term corrosion of buried tin-bronzes and copper. *Journal of Archaeological Science,* 1979, vol. 6, no. 4, pp. 345—368.
57. Johnson Jr A. B., Francis B. *Durability of metals from archaeological objects, metal meteorites, and native metals.* No. PNL-3198. Battelle Pacific Northwest Labs., 1980.
58. *Corinthian style helmet* [web source]. — URL: http://www.hellenicaworld.com/UK/Museum/BritishMuseum/en/BM00012.html (accessed on 05.07.2022).
59. *Bronze Age spear discovered as Thames Water builds new wetlands* [web source]. — URL: https://www.thameswater.co.uk/about-us/newsroom/latest-news/2022/may/cirencester-archaeology (accessed on 05.07.2022).
60. Robbiola L., Blengino J. M., Fiaud C. Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu–Sn alloys. *Corrosion Science,* 1998, vol. 40, no. 12, pp. 2083—2111.
61. Chitty W. J. et al. Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete — a study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts. *Corrosion Science,* 2005, vol. 47, no. 6, pp. 1555—1581.
62. Yoshikawa H., Gunji E., Tokuda M. Long term stability of iron for more than 1500 years indicated by archaeological samples from the Yamato 6th tumulus. *Journal of Nuclear Materials,* 2008, vol. 379, no. 1—3, pp. 112—117.
63. Smart N. R., Blackwood D. J., Werme L. Anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters: part 2 — Gas generation. *Corrosion,* 2002, vol. 58, no. 8, pp. 627—637.
64. Duncan S. J., Ganiaris H., Black J. *Some sulphide corrosion products on copper alloys and lead alloys from London waterfront sites. Recent*

advances in the conservation and analysis of artifacts. Jubilee conservation conference, London 6—10 July 1987. Pp. 109—118.
65. Fell V., Ward M. Iron sulphides. Corrosion products on artifacts from waterlogged deposits. METAL 98: *Proceedings of the international conference on metals conservation,* Draguignan-Figanières, 27—29 May 1998. Pp. 111—115.
66. Smart N. R., Blackwood D. J., Werme L. *The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters.* No. SKB-TR-01-22. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 2001.
67. Hellmuth K. H. *The existence of native iron-implications for nuclear waste management.* Part 2. No. STUK-B-VALO-68. — Finnish Centre for Radiation and Nuclear Safety (STUK), 1991.
68. Smart N. R., Adams R. *Natural analogues for expansion due to the anaerobic corrosion of ferrous materials.* 2006.
69. North N. A. *Corrosion products on marine iron. Studies in conservation,* 1982, vol. 27, no. 2, pp. 75—83.
70. Wagner D. H. J. et al. A systematic approach to the evaluation of the corrosion load of archaeological metal objects. METAL 98: *proceedings of the international conference on metals conservation.* Draguignan-Figanières, 27—29 May 1998. 1998. Pp. 80—86.
71. Chidester Van Orden A., McNeil M. B. *Archeological Materials as Analogues for Long Term Storage Containment of Nuclear Waste.* Corrosion-National Association Of Corrosion Engineers Annual Conference. — NACE, 1992.
72. Novakova A. A., Gendler T. S., *Manyurova N. D. Study of corrosion layer products from an archaeological iron nail. Microbial Corrosion.* CRC Press, 1995. Pp. 338—345.
73. Novakova A. A. et al. A Mössbauer spectroscopy study of the corrosion products formed at an iron surface in soil. *Corrosion science,* 1997, vol. 39, no. 9, pp. 1585—1594.
74. Neff D., Dillmann P., Beranger G. An analytical study of corrosion products formed on buried ferrous archaeological artefacts. Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems. *Proceedings of an International Workshop,* Cadarache, France, 2002.
75. Pons E. et al. Long term behaviour of iron in clay soils: A study of archaeological analogues. Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems. *Proceedings of an International Workshop,* Cadarache, France, 2002.
76. Dresselaers J., Casteels F., Tas H. Corrosion of construction materials in clay environments. *MRS Online Proceedings Library (OPL).* Vol. 6. 1981.
77. Pitts L. F., Joseph J. K. S. Inchtuthil: *The Roman Legionary Fortress,* Britannia Monograph Series 6. London: Society for the Promotion of Roman Studies. 1985.
78. MacLeod I. D. In situ corrosion studies on iron shipwrecks and cannon. The impact of water depth and archaeological activities on corrosion rates. METAL 98: *proceedings of the international conference on metals conservation.* Draguignan-Figanières, 27—29 May 1998. Pp. 116—124.
79. Uhlig H. H., Revie R. W. Korroziya i bor'ba s ney. Vvedeniye v korrozionnuyu nauku i tekhniku [*Corrosion and fight against it. Introduction to corrosion science and technology*]. Translated from English / Under the editorship of A. M. Sukhotin. — Leningrad, Chemistry Publ., 1986. 456 c.
80. Alexander W. R., McKinley I. G. A review of the application of natural analogues in performance assessment: improving models of radionuclide transport in groundwaters. *Journal of Geochemical Exploration,* 1992, vol. 46, no. 1, pp. 83—115.
81. Edwards J. D. A., Tiller I. B. P*ipeline Abandonment on the Sea Floor: Predicting Deterioration Times. Marine Corrosion of Stainless Steels.* — CRC Press, 2021. Pp. 211—218.
82. Pourbaix M., Pourbaix A., Yang X. Z. *Chemical aspects of denting in steam generators.* Final report. No. EPRI-NP-2177. Belgian Center for Corrosion Study-CEBELCOR, Brussels, 1981.
83. Houska C. *Stainless steels in architecture, building and construction.* — Nickel Institute, 2014.
84. Savage D. A review of analogues of alkaline alteration with regard to long-term barrier performance. *Mineralogical Magazine,* 2011, vol. 75, no. 4, pp. 2401—2418.
85. Morozov I. et al. Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments. *Applied Sciences,* 2022, vol. 12, no. 6, pp. 3074.
86. Thomassin J. H., Rassineux F. Ancient analogues of cement-based materials: stability of calcium silicate hydrates. *Applied geochemistry,* 1992, vol. 7, pp. 137—142.
87. Miller B., Chapman N. Postcards from the past: Archaeological and industrial analogs for deep repository materials. *Radwaste magazine*, 1995, vol. 2, no. 1, pp. 32—42.
88. Googlemaps[websource]—URL:https://www.google.com/maps/@54.9895453,-2.6013293,3a,75y,300.78h,104.49t/data=!3m6!1e1!3m4!1shvlu_dP6

BAdvmIlL6mAV7g!2e0!7i13312!8i6656?hl=ru (accessed on 05.07.2022).
89. Techer I. et al. Tracing interactions between natural argillites and hyper-alkaline fluids from engineered cement paste and concrete: Chemical and isotopic monitoring of a 15-years old deep-disposal analogue. *Applied Geochemistry,* 2012б, vol. 27, no. 7, pp. 1384—1402.
90. Alexander, W. R. *A natural analogue study of cement buffered hyperalkaline groundwaters and their interaction with a sedimentary host rock, I. Source term description and geochemical database validation.* Nagra NTB 91-10, National Cooperative for the Disposal of Radioactive Wastes (Nagra). Switzerland, Wettingen, 1992.
91. Sidborn M. et al. *Potential alkaline conditions for deposition holes of a repository in Forsmark as a consequence of OPC grouting.* SKB Project Report R-12-17, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company (SKB). Sweden, Stockholm, 2014.
92. Alexander W. R. et al. *Cementitious natural analogues: safety assessment implications of the unique systems in Jordan.* Phys. Chem. Earth (submitted). 2007.
93. Milodowski A. E. et al. *Discussion of the mineralogy, petrography and geochemistry of the Maqarin source-term rocks and their secondary alteration products.* Chapter 3 in WR Alexander (editor). A natural analogue study of the Maqarin hyperalkaline groundwaters. I: definition of source terms. — Nagra Technical Report, NTB 91-10, Nagra, Wettingen, Switzerland, 1992.
94. Trägårdh J., Lagerblad B. Leaching of 90-year old concrete mortar in contact with stagnant water. No. SKB-TR-98-11. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 1998.
95. Pitty A. F., Alexander W. R. *A natural analogue study of cement buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock IV: an examination of the Khushaym Matruk (central Jordan) and Maqarin (northern Jordan) sites.* NDA-RWMD Technical Report, NDA, Moors Row, UK. 2011.
96. MCKINLEY I. A. N. G. et al. Results of the Oman analogue study. *Radiochimica Acta,* 1988, vol. 44, no. 2, pp. 311—316.
97. De Windt L. et al. Reactive transport modeling of geochemical interactions at a concrete/argillite interface, Tournemire site (France). *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C,* 2008, vol. 33, pp. S295—S305.
98. Morozov I. et al. Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments. *Applied Sciences,* 2022, vol. 12, no. 6, p. 3074.
99. Alexander W. R. et al. A new natural analogue study of the interaction of low-alkali cement leachates and the bentonite buffer of a radioactive waste repository. *MRS Online Proceedings Library (OPL).* 2008. Vol. 1107.
100. Alexander W. R., Milodowski A. E. *Cyprus natural analogue project* (CNAP) phase IV final report. — Posiva Oy, 2014.
101. King F. Container materials for the storage and disposal of nuclear waste. *Corrosion,* 2013, vol. 69, no. 10, pp. 986—1011.
102. Asano H., Aritomi M., Sawa S. H12: Project to Establish the Scientific and Technical Basis for HLW Disposal in Japan, Supporting Report 2, Repository Design and Engineering Technology, Second Progress Report on Research and Development for the Geological Disposal of HLW in Japan H12: Project to Establish the Scientific and Technical Basis for HLW Disposal in Japan, Supporting Report 2, Repository Design and Engineering Technology, Second Progress Report on Research and Development for the Geological Disposal of HLW in Japan, 2000. *Journal of nuclear science and technology,* 2006, vol. 43, no. 2, pp. 206—221.
103. Swanton S. W., Baston G. M. N., Smart N. R. *Rates of steel corrosion and carbon-14 release from irradiated steels–state of the art review.* CAST Report D. 2015. Vol. 2.
104. Marsh G. P. et al. An approach for evaluating the general and localised corrosion of carbon-steel containers for nuclear waste disposal. MRS Online Proceedings Library (OPL). Vol. 84. 1986.
105. Marsh G. P., Taylor K. J. An assessment of carbon steel containers for radioactive waste disposal. *Corrosion science,* 1988, vol. 28, no. 3, pp. 289—320.
106. Johnson L. H., King F. *Canister options for the disposal of spent fuel.* No. NTB-02-11. — Paul Scherrer Institute PSI, 2003.
107. King F., Litke C. D., Ryan S. R. A mechanistic study of the uniform corrosion of copper in compacted Na-montmorillonite/s and mixtures. *Corrosion Science,* 1992, vol. 33, no. 12, pp. 1979—1995.
108. Reddy B. et al. Further results on the in situ anaerobic corrosion of carbon steel and copper in compacted bentonite exposed to natural Opalinus Clay porewater containing native microbial populations. *Materials and Corrosion,* 2021, vol. 72, no. 1—2, pp. 268—281.
109. Lam K. W. *Ontario Hydro studies on copper corrosion under waste disposal conditions.* No. AECL-10121. 1990.

110. *Cementitious Natural Analogues: Safety Assessment Implications of the Unique Systems in Jordan* [web source]. — URL: https://www.academia.edu/36418825/Cementitious_Natural_Analogues_Safety_Assessment_Implications_of_the_Unique_Systems_in_Jordan (accessed on 05.07.2022).
111. Debruyn W. et al. *Corrosion of container and infrastructure materials under clay repository conditions.* No. EUR-13667. Commission of the European Communities, 1991.
112. King F. *Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay.* Technical report 08-12. 2008.
113. Lanza F., Ronsecco C. *Corrosion of low carbon steel in clay and sea sediments.* No. EUR-10522. Commission of the European Communities, 1986.
114. Simpson J. P., Wallotton P. H. *Experiments on container materials for Swiss high-level waste disposal projects.* Part 3. No. NAGRA-NTB-86-25. — Nationale Genossenschaft fuer die Lagerung Radioaktiver Abfaelle (NAGRA), 1986.
115. Smart N. R. et al. The anaerobic corrosion of carbon steel in saturated compacted bentonite in the Swiss repository concept. Corrosion Engineering, *Science and Technology,* 2017, vol. 52, no. sup1, pp. 113—126.

Information about the authors

Boldyrev Kirill Aleksandrovich, PhD, senior researcher, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulskaya st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: kaboldyrev@ibrae.ac.ru.

Sobolev Denis Andreevich, technician, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulskaya st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: sobolev@ibrae.ac.ru.

Kochkin Boris Timofeevich, Doctor of Science, Principal scientist, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences (35, Staromonetnyi lane, Moscow, 119017, Russia), Senior scientist, Nuclear Safety Institute of RAS (52, Bolshaya Tulskaya st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: btk@igem.ru.

Barinov Aleksandr Sergeevich, PhD, senior researcher, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulskaya st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: barinov@ibrae.ac.ru.

Bibliographic description

Boldyrev K. A., Sobolev D. A., Kochkin B. T., Barinov A. S. Studies of natural and historical analogues and the use of their findings in the assessment of safety barrierbehavior under the safety demonstration of radioactive waste disposal facilities. *Radioactive Waste,* 2022, no. 3 (20), pp. 72—96. DOI: 10.25283/2587-9707-2022-3-72-96. (In Russian).