

УДК 621.039.7

Инкорпорирование актиноидов в минералоподобные матрицы

С. А. Перевалов

СЕРГЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ ПЕРЕВАЛОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиохимии Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН). Область научных интересов: химия актиноидов, поведение актиноидов в окружающей среде, захоронение радиоактивных отходов.

119991 Москва, ул. Косыгина, д. 19, ГЕОХИ РАН, тел. (095)939-7080, факс (095)938-2054,
E-mail perevalov@geokhi.ru

Введение

В мире накоплено значительное количество радиоактивных отходов (РАО), которые образовались в результате эксплуатации атомных электростанций, переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ), использования источников радиоактивного излучения в науке, технике, медицине. Среди радиоактивных отходов, образующихся при переработке ОЯТ, наиболее распространены жидкие РАО [1, 2]. Максимальную радиэкологическую угрозу представляют высокоактивные отходы (ВАО), в которых присутствуют различные изотопы урана, нептуния, плутония, америция и кюрия. Самые опасные из них — ^{239}Pu ($T_{1/2}$ — 24400 лет), ^{242}Pu ($T_{1/2}$ — $3,78 \times 10^5$ лет), ^{237}Np ($T_{1/2}$ — $2,1 \times 10^6$ лет) и ^{241}Am ($T_{1/2}$ — 433 года).

Долговременное хранение ВАО в жидком виде крайне рискованно, поэтому в нормативах МАГАТЭ предполагается обязательное их отверждение в составе специальных материалов — консервирующих матриц [3]. Единственными матрицами, нашедшими практическое применение, являются боросиликатные и алюмофосфатные стекла [4, 5]. Однако стекла имеют низкую гидролитическую устойчивость, особенно при повышенных температурах, и легко девитрифицируются, что ведет к дополнительному повышению скорости перехода радионуклидов в окружающую среду [6]. Таким образом, данная матрица не может служить в качестве устойчивой формы, позволяющей надежно фиксировать опасные долгоживущие изотопы актиноидов и продуктов их деления. Перспективными с этой точки зрения являются кристаллические матрицы, способные изоморфно включать в свою кристаллическую решетку актиноиды и продукты деления.

Типы кристаллических матриц, пригодных для инкорпорирования ВАО

Выбор оптимальной матрицы ВАО связан с необходимостью выполнения требований по химической, механической и радиационной устойчивости с одной стороны, и технологической и экономической эффективностью их производства с другой. Австралийским ученым А.Е. Рингвудом для этой цели предложены полифазные керамики Synroc, от synthetic rock — ис-

кусственная порода [7–9]. Synroc — титанатная керамика на основе цирконолита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, голландита $\text{BaAlTi}_6\text{O}_{16}$, перовскита CaTiO_3 и оксидов титана, главным образом рутила TiO_2 . Высокая устойчивость этих фаз доказана результатами изучения их природных минералов — аналогов, в том числе содержащих радиоактивные (уран, торий) и редкоземельные элементы. Кроме того, в природе существуют и другие минералы, имеющие возраст от сотен тысяч до сотен миллионов лет, демонстрирующие высокую стабильность в геологических условиях и способные включать в кристаллическую решетку актиноиды, РЗЭ и элементы, относящиеся к продуктам коррозии [10]. Как видно из табл. 1, минералы на силикатной основе способны инкорпорировать цезий, стронций и продукты коррозии, а ряд минералов (цирконолит, перовскит, пироксид, монацит) наряду с продуктами деления и коррозии способны аккумулировать большие количества РЗЭ и актиноидов. Считается [11–13], что для иммобилизации отходов актиноидов перспективны титанатные и, особенно, цирконатные керамики с высокой радиационной устойчивостью.

Одним из основных компонентов керамики Synroc является минерал цирконолит ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$), который сам может выступать в качестве матрицы для иммобилизации ВАО [8]. Впервые название цирконолит было дано Бородиным А.С. с сотрудниками в 1956 году [14] минералу, найденному в щелочных магматических породах. Согласно современным представлениям, цирконолит — минерал с анионно-дефицитной сверхструктурой флюоритового типа, способный вмещать до 27% UO_2 , 22% ThO_2 , 29% Ln_2O_3 , 25% Nb_2O_5 , 7% Al_2O_3 , 9% Fe_2O_3 . Трудности возникают лишь с замещением щелочных и щелочноземельных металлов, поскольку их катионы имеют слишком крупные размеры [15].

В США разработана пироксид-цирконолитовая матрица, сложенная фазами со структурой пироксидов [80–90% (об.)], рутила и браннерита [по 5–10% (об.)], в которую предполагается иммобилизовать 17 т избыточного плутония [16]. За ее основу взята фаза состава CaUTi_2O_7 , в которую вводят Pu, гадолиний как поглотитель нейтронов и гафний для облегчения контроля критичности. Однако проблемы оптимальной матрицы для фиксации плутония пока не решены окончательно. Для этой же цели предложено использовать цирконат гадоли-

Минералы, пригодные для иммобилизации ВАО [10]

Минералы и/или классы минералов	Элементы
Нефелин $\text{KNa}_3[\text{SiAlO}_4]_4$	Na, Rb, Cs
Лейцит, кальсилит KAlSi_2O_6 , поллуцит $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$	Na, Ca, Ti, Cs, Rb
Полевые шпаты: санидин, ортоклаз, микроклин $(\text{K,Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Rb, Cs, Ti, Ca, Pb, Fe^{3+}
Сфен (титанит) CaTiSiO_5	Na, K, Sr, Ln, An
Гранаты $\text{Me}_3^{2+}\text{Me}_2^{3+}(\text{SiO}_4)_3$	Cr, Mn, Fe, Co, Ni
Перовскит CaTiO_3	Nb, Fe, Ta, Ln, An, Na, Sr, Y
Цирконолит $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$	Ln, An, Nb, Cs, Y, Hf
Голландиты AB_8O_{16} A = Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Pd; B = Co, Ni, Al, Fe, Cr, Si, Ti, Mn Ва-голландит $\text{BaAlTi}_6\text{O}_{16}$	Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Ra, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Pb, Bi, Ag
Пирохлор $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6$ (OH, F) Микролит $\text{NaCaTa}_2\text{O}_6$ (OH, F)	Na, Y, Ln, An, Ti, Nb, Ta, W, Cl, I
Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH, F, Cl, O})$; бриолиты $\text{Ca}_{10-x}\text{Ln}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{O}$	Na, Sr, Ln, An, S, I, Y, Mn
Монацит $(\text{La, Ce, Gd})\text{PO}_4$	Ln, An
Циркон ZrSiO_4	Ln, An, Nb, Ta, Hf
Диоксид циркония ZrO_2	Zr, Ln, An
Муратаит $\text{A}_4\text{B}_2\text{C}_7\text{O}_{22}$; A = Ca^{2+} , $\text{Mn}^{2+/3+}$, $\text{Ce}^{3+/4+}$, $\text{P}_3\text{O}_3^{3+}$, Ti^{4+} ; B = U^{4+} , Zr^{4+} , $\text{P}_3\text{O}_3^{3+}$, Ti^{4+} ; C = $\text{Ti}^{3+/4+}$, Al^{3+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Si^{4+}	Na, Ca, Al, Ti, Mn, Fe, Ni, Ln (Ce, Nd), An

ния $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с пирохлоровой структурой, который по химической стойкости и радиационной стабильности намного превосходит титанатные пирохлоры [17]. В решетку пирохлора помимо актиноидов и РЗЭ, могут быть включены три из пяти долгоживущих продуктов деления, а именно: ^{126}Sn (период полураспада $1 \cdot 10^5$ лет), ^{93}Zr ($1,5 \cdot 10^6$ лет) и ^{99}Tc ($2,1 \cdot 10^5$ лет) [18].

При исследовании керамики с модельными отходами ПО «Маяк» была выявлена необычная фаза сложного и переменного состава [19]. По совокупности свойств она была идентифицирована как синтетический аналог редкого минерала муратаита, относящегося к группе сложных оксидов титана, ниобия, РЗЭ, кальция и цинка. Замечено высокое содержание урана в искусственном муратаите — в 7–10 раз большее, чем в цирконолите и перовските. Это позволило рассматривать муратаит в качестве перспективной матрицы для фиксации актиноидов [20]. Муратаит, найденный в керамике с отходами ПО «Маяк», располагается между зернами ранее образованных фаз, а также нарастает на кристаллы цирконолита. При близком к цирконолиту составе, муратаит обогащен ураном и РЗЭ. Составляя лишь 5% объема керамики, он аккумулирует половину общего количества урана. Еще одна особенность данной фазы заключается в том, что максимальное содержание урана наблюдается в центре зерен, а в краевых частях оно резко снижается, что объясняет его устойчивость к выщелачиванию.

Минералы со структурой граната также могут быть использованы для иммобилизации ВАО. Основу структуры граната с обобщенной формулой $\text{A}^{\text{VI}}\text{I}_3\text{B}^{\text{VI}}_2[\text{XO}_4]_3$ составляют чередующиеся тетраэдры

XO_4 и октаэдры BO_6 , соединенные общими вершинами в трехмерный каркас [21]. В полостях располагаются восьмикоординированные катионы. Структуру граната могут иметь силикаты, алюминаты, ферраты, германаты и ванадаты. В ней могут быть аккумулированы РЗЭ и актиноиды. Поэтому некоторыми исследователями алюминатные и ферратные гранаты рассматриваются как возможные матрицы актиноидов [22, 23].

Способы включения радионуклидов ВАО в минералоподобные матрицы

Основные способы получения керамики следующие: плавление шихты и твердофазные методы. Технологический процесс иммобилизации ВАО в керамику определяет состав и свойства конечного продукта.

Холодное прессование и спекание (ХПС). Метод ХПС — это перспективный способ получения матриц ВАО, в результате которого получают материалы с высокой механической прочностью. Используя технологию низкотемпературного прессования порошков при комнатной температуре и высоких давлениях и спекания получаемых таблеток при 1200–1400 °С, можно получить керамики с плотностью, близкой к теоретической, и высокой химической устойчивостью. Такой процесс разработан в Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса (LLNL, США) для иммобилизации избыточного оружейного плутония в цирконолитовые или пирохлоровые матрицы [16].

В России ведутся разработки по включению плутоний-содержащих ВАО в минералоподобные матрицы с использованием ХПС [24–26]. В работе [24] описа-

но получение титанатной керамики с доминирующей фазой пироклора с общей формулой $(Ca, Gd, Hf, U, Pu)_2O_7$.

Горячее прессование (ГП). Горячее прессование (ГП) представляет собой спекание под давлением. Совместное действие высоких температуры и давления увеличивает скорость реакций фазообразования и снижает температурный интервал их протекания. В результате получается продукт с плотностью более высокой, чем продукт, полученный спеканием при атмосферном давлении (процесс ХПС). Среди методов горячего прессования были разработаны следующие: горячее изостатическое прессование, одноосное горячее прессование в графитовых формах при 1050–1200 °С и давлении 7–27 МПа, при котором достигается плотность > 98% от теоретической, одноосное горячее прессование в контейнерах из нержавеющей стали при температурах 1150–1200 °С и давлениях 14–21 МПа [10].

В России были проведены эксперименты по получению керамических материалов методом вакуумного горячего прессования [27]. Процесс состоял в следующем: сначала шихту высушивали 1 ч в вакууме при 700–800 °С, затем выдерживали 0,5 ч при 1000–1350 °С и осевом давлении 30–50 МПа, а завершался синтез при 1000–1350 °С и остаточном давлении 5 МПа в течение 3–5 ч. Остывание до комнатной температуры происходило самопроизвольно после отключения источника нагрева. Полный цикл занимал 10–13 ч.

Индукционное плавление в холодном тигле (ИПХТ). Кристаллические формы отходов могут быть получены и из расплава. Для этого необходимы высокие температуры (как правило, более 1300 °С). Поскольку керамические и металлические конструкционные материалы при таких температурах обладают низкой термической и коррозионной устойчивостью, необходимо применять гарнисажное плавление, например индукционное плавление в холодном тигле (ИПХТ). Данный метод специально разработан для изготовления тугоплавких материалов [28]. В 1980-х годах в «ВНИИМ им. А.А. Бочвара» [29] и МосНПО «Радон» [30, 31] был осуществлен синтез матричных материалов с использованием ИПХТ. Эксперименты по получению матричных материалов для иммобилизации ВАО и актиноидных отходов проводили на стендах ПО «Маяк» [30]. Основными преимуществами получения керамики методом ИПХТ по сравнению с методами ХПС и ГП являются: более высокая удельная производительность, отсутствие необходимости специальной подготовки шихты, возможность организации непрерывного режима работы, более простое технологическое оформление процесса и меньшее число технологических операций.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) — это процесс перемещения волны химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов. СВС представляет собой экзотермическую реакцию (реакцию горения), в которой тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи [32].

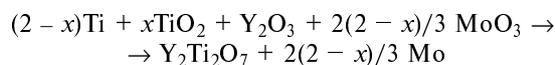
СВС-процессы были созданы на основе научного открытия явления «твердого пламени» (более строгое, официальное, название — «Явление волновой локализации твердофазных автотормозящихся реакций»), сделанного в 1967 году в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН). Авторы метода СВС — А.Г. Мержанов с сотрудниками [33]. В работе [34] был предложен принципиально новый подход к синтезу тугоплавких соединений. Образование тугоплавких соединений в большинстве случаев можно отнести к категории реакций горения, которые, как известно, обладают рядом особенностей. Одна из них — возможность протекания реакции в узкой зоне, перемещающейся по веществу за счет теплопередачи после локального инициирования реакции в ненагретой смеси реагентов. В создании СВС-системы в качестве реагентов могут участвовать все химически активные при высоких температурах вещества (химические элементы, индивидуальные соединения, многофазные структуры) и инертные вещества в качестве наполнителей или разбавителей. Наиболее часто используемые реагенты: H_2 , B , Al , C , N_2 , O_2 , Mg , Ti , Nb , Mo , Si , Ni , Fe , B_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , NiO и др. В качестве реагентов используют также минеральное сырье и промышленные отходы. Для процессов СВС химическая природа реагентов непосредственного значения не имеет — важны лишь величина теплового эффекта реакции и законы тепловыделения и теплопередачи, агрегатное состояние реагентов и продуктов, кинетика фазовых и структурных превращений и другие макроскопические характеристики процесса. Поэтому химия СВС-процессов разнообразна.

Получение и исследование свойств керамики

В лаборатории радиохимии Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН на протяжении последних десяти лет был синтезирован и исследован ряд керамик с иммобилизованными в них актиноидами. Для их синтеза были использованы методы СВС и плавления в печи сопротивления (ППС).

Методами СВС и ППС изготовлены образцы, основной фазой которых являются титанаты с пироклоровой структурой [35–42]. Валовой состав образцов задавался, исходя из теоретической формулы для Y-Ti пироклора ($Y_2Ti_2O_7$). Шихту готовили из оксидов элементов целевой фазы (TiO_2 , Y_2O_3), окислителя (MoO_3) и металлического Ti. Были исследованы различные приемы введения актиноидов (на примере урана) в шихту для получения методом СВС матриц с содержанием элемента до 30% (масс.). Перед проведением СВС шихту с введенными в нее актиноидами (U, Pu и Am) прессовали в специальном устройстве, после чего скомпактированную таблетку поджигали с помощью электрозапала.

Образование пироклора протекало по окислительно-восстановительной реакции:



В табл. 2 представлены исходные смеси шихты с предполагаемыми фазами, которые должны образоваться в результате синтеза, а также фазы, реально

Исходные смеси заданных композиций и фазы, образованные в результате синтеза [35]

Образцы	Исходные смеси	Фазы в образцах	
		ожидаемые	обнаруженные
Y-56	Y ₂ O ₃ , Ti, TiO ₂ , MoO ₃	Пирохлор, Мо	Пирохлор > Мо
U-10	Y ₂ O ₃ , Ti, TiO ₂ , MoO ₃ , UO ₂	Пирохлор, Мо	Пирохлор > Мо
U-20	Y ₂ O ₃ , Ti, TiO ₂ , MoO ₃ , UO ₂	Пирохлор, Мо	Пирохлор > Мо >> UO ₂
U-30	Y ₂ O ₃ , Ti, TiO ₂ , MoO ₃ , UO ₂	Пирохлор, Мо	Пирохлор > Мо > UO ₂
Pu-10	Y ₂ O ₃ , Ti, TiO ₂ , MoO ₃ , PuO ₂	Пирохлор, Мо	Пирохлор > Мо
Np-10	Y ₂ O ₃ , Ti, TiO ₂ , MoO ₃ , NpO ₂	Пирохлор, Мо	Пирохлор > Мо
U-Am10	Y ₂ O ₃ , Ti, TiO ₂ , MoO ₃ , UO ₂ , Am ₂ O ₃	Пирохлор, Мо	Пирохлор > Мо

обнаруженные в продуктах опытов. Исследования полученных образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующего электронного микроскопа JSM-5300 с энергодисперсионным спектрометром «Link ISIS». В образцах были обнаружены следующие фазы (по убыванию количества): целевое соединение со структурой пирохлорового типа, металлический молибден, оксид (U,Y)O_{2-x} с флюоритовой решеткой. Только пирохлор и молибден имеются во всех изученных образцах. С увеличением содержания урана в образцах значения межплоскостных расстояний пирохлора возрастают. Это указывает на увеличение параметра его элементарной ячейки, что, очевидно, связано с изоморфным вхождением урана в структуру фазы вместо иттрия. С целью определения максимальной емкости по актиноидам в шихту вводили различные количества урана — 10, 20 и 30%(масс.) в пересчете на UO₂. На дифрактограммах образцов с 20 и 30%(масс.) урана обнаружены отражения дополнительной фазы кубического диоксида, которые отсутствуют в образце с более низким [10%(масс.)] содержанием урана. Это указывает на то, что концентрация урана в фазе пирохлора этих образцов достигла предельной величины, характерной для условий синтеза методом СВС.

Таким образом, анализ рентгеновских данных позволяет сделать вывод о том, что растворимость урана в твердом растворе на основе Y-Ti пирохлора находится в диапазоне от 10 до 20%(масс.) в расчете на оксид. При более высоком содержании элемента в исходной смеси (образцы с 20 и 30%) появляется избыточная фаза, которая по набору рефлексов на дифрактограмме близка к оксиду урана с флюоритовой структурой. Пониженные значения ее межплоскостных расстояний и, следовательно, размера ячейки по сравнению с эталонными значениями для UO₂, вероятно связаны с вхождением иттрия. Пространственная группа *Fm3m* флюоритового типа подтверждена результатами изучения данной фазы на просвечивающем электронном микроскопе.

Значения рентгеновских параметров плутониевого пирохлора [содержание PuO₂ в исходной шихте 10%(масс.)] ниже, чем у урансодержащих пирохлоров. Это, вероятно, связано с меньшим размером иона Pu⁴⁺ относительно U⁴⁺ и Y³⁺. Оксид с флюоритовой структурой в плутониевом образце не обнаружен, в нем присутствуют только фазы пирохлора и молибдена. С учетом доли пирохлора в матрице (80%) и обще-

го содержания плутония в образце [10%(масс.) PuO₂], можно заключить, что емкость данной фазы в отношении плутония составляет не менее 12%(масс.).

Как уже отмечалось в литературе, одним из условий стабильности пирохлоровой решетки является корреляция размеров катионов в двух разных структурных позициях [43, 44]. Интересующие нас ионы трехвалентных РЗЭ и актиноидов в силу своего размера [45] могут входить только в восьмикоординированные позиции решетки пирохлора (к.ч. = 8). Поэтому они образуют фазы пирохлорового типа с элементами IV группы периодической таблицы, для которых радиус четырехзарядных ионов в октаэдрической позиции меняется от 0,061 нм (Ti⁴⁺) до 0,072 нм (Zr⁴⁺). Оптимальный размер октаэдрического иона находится в средней части этого интервала. С увеличением размера иона в позиции с к.ч. = 8, для сохранности данной решетки требуется сопряженное увеличение радиуса катиона в октаэдрической позиции. Поэтому крупные ионы РЗЭ (La—Gd, $r^{VIII} = 0,116—0,105$ нм) и актиноидов (Pu—Cm, $r^{VIII} = 0,110—0,108$ нм) образуют фазы с пирохлоровой решеткой только с ионами Sn⁴⁺, Hf⁴⁺ и Zr⁴⁺, а их титанаты обладают моноклинной структурой [46]. Между структурными аналогами фаз РЗЭ и актиноидов имеется широкая область смесимости с образованием твердых растворов (Ln,An)₂(Ti,Sn,Hf,Zr)₂O₇. В этом случае замещение одних ионов другими в структуре происходит по схеме: Ln³⁺ = An³⁺.

Вместе с тем, в отходах после переработки отработанного топлива среди актиноидов преобладают U, Np и Pu, для которых более устойчиво четырехвалентное состояние. Четырехвалентные актиноиды заполняют те же позиции, что трехвалентные актиноиды и РЗЭ. При их вхождении в решетку для сохранения электронейтральности необходимо компенсировать избыточный положительный заряд. Это достигается за счет вакансий (4Y³⁺ = 3U⁴⁺ + вакансия) или снижения заряда иона в шестикоординированной позиции: Y³⁺ + (Ti,Mo)⁴⁺ = U⁴⁺ + (Ti,Mo)³⁺. Первый вариант, вероятно, реализуется в пирохлорах изученных нами образцов, для которых выявлен дефицит катионов в формуле относительно номинального значения, равного 4,0.

Емкость пирохлоров ^{VIII}A³⁺₂^{VI}B⁴⁺₂O₇, например (РЗЭ)₂(Zr,Hf,Ti)₂O₇, в отношении четырехвалентных актиноидов сравнительно невелика. В частности, растворимость урана в иттрий-титановом пирохлоре,

Таблица 3

Расчетный химический состав образцов муратаитовой керамики, %(масс.) [50]

Образцы	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	UO ₂	PuO ₂	CeO ₂	Gd ₂ O ₃
M-U	5	10	55	10	5	5	10	—	—	—
M-Pu	5	10	55	10	5	5	—	10	—	—
M-U-Ce	4	8	44	8	4	4	8	—	20	—
M-U-Gd	4	8	44	8	4	4	8	—	—	20
M-Pu-Gd	4	8	44	8	4	4	—	8	—	20

изготовленном методом СВС, составляет по данным СЭМ анализа 13%(масс.). Предельное количество четырехвалентных актиноидов в пирохлоре можно увеличить, вводя близкие по размеру катионы меньшего заряда, например Ca²⁺. Такой схеме соответствуют соединения, в которых ионы РЗЭ замещены двух- и четырехвалентным катионами по схеме: 2РЗЭ³⁺ = Ca²⁺ + (U⁴⁺, Th⁴⁺, Np⁴⁺, Pu⁴⁺). В частности, средние радиусы пар (Ca²⁺ + U⁴⁺) и (Ca²⁺ + Np⁴⁺) близки к размеру Gd³⁺, для пары Ca²⁺ и Th⁴⁺ аналогом является Pm³⁺ и Sm³⁺, а для комбинации (Ca²⁺ + Pu⁴⁺) — Tb³⁺. Из данных по радиусам ионов можно предположить существование различных фаз пирохлорного типа. Некоторые из этих соединений были ранее получены экспериментально [16, 44].

Из других элементов, которые могут входить в октаэдрические позиции пирохлора, отметим технеций. Было показано [47, 48], что при нахождении в виде Tc⁴⁺ (радиус Tc⁴⁺ = 0,065 нм) технеций входит в титанатные фазы типа перовскита и рутила, замещая в них близкий по размеру ион Ti⁴⁺. Такие обмены возможны и для фаз с пирохлоровой структурой. Это делает пирохлоровую матрицу пригодной для иммобилизации отдельных актиноидов, актиноид-цирконий-РЗЭ фракции жидких ВАО в целом, а также долгоживущих продуктов деления (Zr-93, Sn-126 и, возможно, Tc-99). Преимущество цирконатных пирохлоров по сравнению с титанатными — более высокая химическая и радиационная устойчивость, что повышает надежность фиксации в них долгоживущих радионуклидов актиноидов.

Муратаитовые керамики получены плавлением в алундовых тиглях при 1400—1450 °С на воздухе [20, 50]. Максимальное ее количество достигает 90%, в качестве примеси имеется рутил. При оптическом исследовании керамик установлено, что муратаит образует кристаллы размером в сотые доли миллиметра с сечениями квадратной формы. В проходящем свете при одном николе они прозрачны и обладают светложелтой окраской, в скрещенных николях изотропны. Электронно-микроскопическое изучение муратаита показало изменчивость его состава в различных образцах и даже в разных зонах одного и того же кристалла. От центра к краям зерен снижается содержание урана, циркония и церия, возрастают количества титана, алюминия и марганца при практически неизменной концентрации кальция. Составы синтетического муратаита отвечают гипотетической формуле A₄B₂C₇O₂₂, где А = Са, Мп, РЗЭ, U; В = Мп, Ti, Zr,

U; С = Ti, Al. Это близко к формуле природной фазы, которая может быть записана в виде A₄B₃C₆O₁₈(F,OH)₄, где позиции А заняты Na, РЗЭ, Са и Мп; В — Zп и Fe, а С — Ti, Fe и Nb. Решетка муратаита является производной от структуры флюоритового типа. Методами просвечивающей электронной микроскопии установлено наличие нескольких разновидностей муратаита — с трех-, пяти- и восьмикратным чередованием элементарной флюоритовой ячейки. Точная их структура и, соответственно, кристаллохимическая формула данных фаз остается неясной и требует дальнейших исследований.

Образцы керамики на основе муратаита (табл. 3) синтезированы плавлением смеси оксидов в платиновом тигле при 1450—1500 °С с последующим контролируемым охлаждением расплава. Образцы с плутонием изготовлены при тех же условиях в стеклоглеродном тигле [50]. Полученную керамику анализировали с помощью РФА и методами сканирующей (SEM/EDS) и просвечивающей (ТЕМ) электронной микроскопии. Образец, обозначенный как (M-U), состоит на 90%(об.) из муратаита и на 10% из рутила (рис. 1, 2). На основании данных просвечивающей электронной микроскопии в образце присутствуют два типа муратаита с пятикратной (Murataite-5^x) и восьмикратной (Murataite-8^x) флюоритовой ячейкой. Состав муратаита, обозначенного на рис. 2 как Murataite-5^x, отвечает формуле

Ca_{2,25}U_{0,39}Zr_{0,58}Mn_{1,36}Ti_{6,82}Fe_{0,64}Al_{0,96}O_{21,59} (основная масса) и Ca_{2,70}U_{0,51}Zr_{0,90}Mn_{1,16}Ti_{6,69}Fe_{0,51}Al_{0,51}O_{21,59} (центр кристалла). Центральные части зерен обогащены Са, U, Zr и обеднены Мп, Ti, Fe и Al. Максимальное содержание урана в центре зерен Murataite-5^x составляет 14%(масс.).

Состав Murataite-8^x более однороден в пределах зерна: Ca_{2,02}U_{0,26}Zr_{0,26}Mn_{1,62}Ti_{6,70}Fe_{0,84}Al_{1,30}O_{21,29}.

Для рутила характерен состав:

Ti_{0,93}Zr_{0,03}U_{0,01}Mn_{0,01}Al_{0,01}Fe_{0,01}O_{2,00}. Относительное содержание фаз в % (об.) может быть оценено как: 60—70 Murataite-5^x, 20—30 Murataite-8^x и 10 рутила. При замещении урана на плутоний в образце появляется перовскит (~25—30%). Рутил (по данным РФА) в образцах с плутонием не был найден. Введение Се в количестве 20%(масс.) (образец M-U-Ce) приводит к образованию пирохлора [60—70%(об.)], муратаита [20—30%(об.)] и критонита [10%(об.)]. Составы фаз пирохлора, муратаита и критонита отвечают формулам:

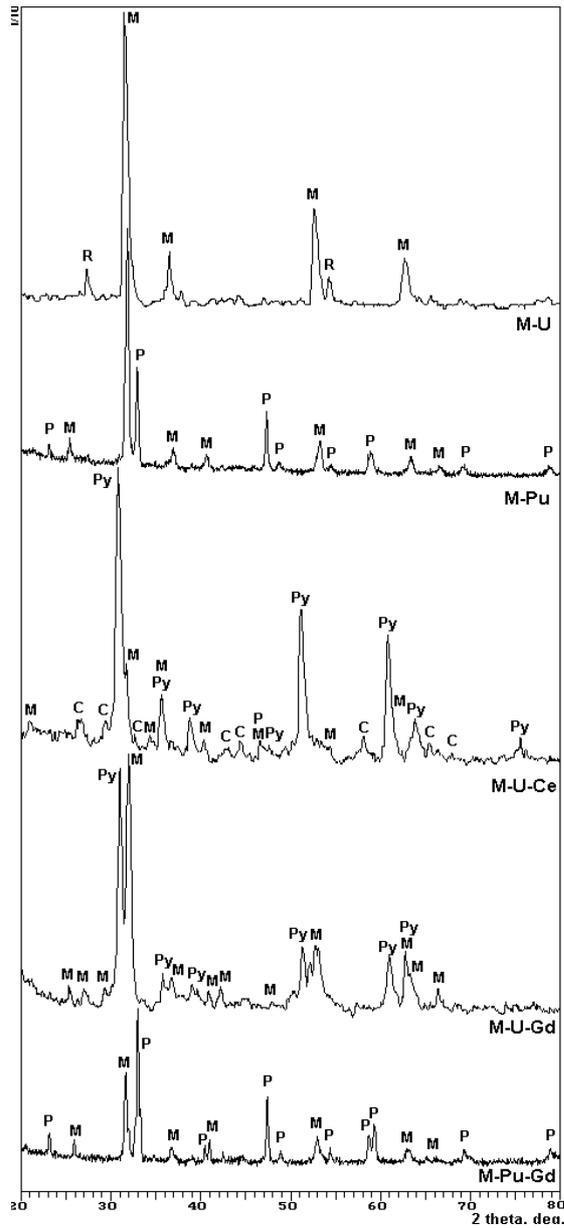
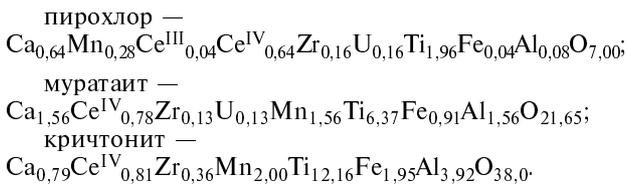
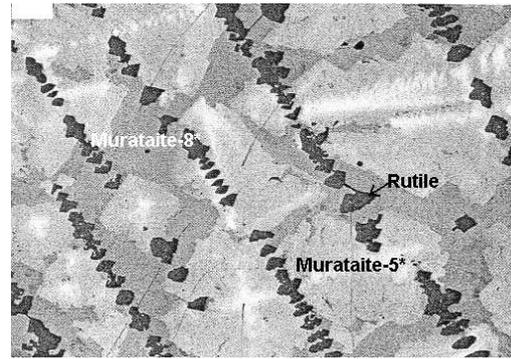


Рис. 1. Рентгенограммы образцов муратаитовой керамики (составы образцов приведены в табл. 3).

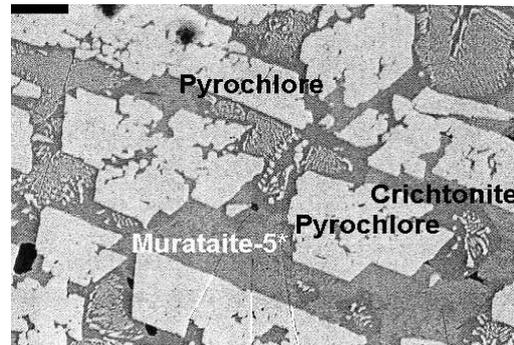
С — кричтонит, М — муратаит, Р — перовскит, Py — пирохлор, R — рутил



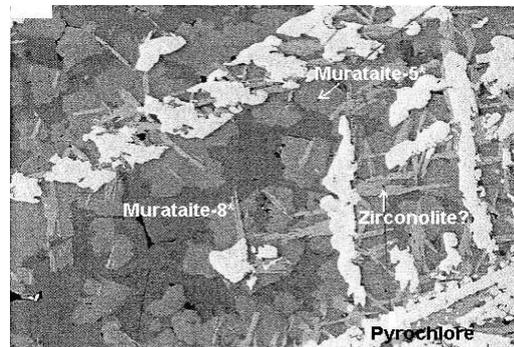
Замена Ce на Gd (образец M-U-Gd) влияет на фазовый состав керамики. Основная масса образца сложена пирохлором, цирконолитом и муратаитом двух типов. Формулы фаз пирохлора, Murataite-5^x и Murataite-8^x:



M-U



M-U-Ce



M-U-Gd

Рис. 2. Изображения образцов в отраженных электронах, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

Метка — 50 мкм

$Ca_{1,95}Gd_{0,78}U_{0,26}Zr_{0,26}Mn_{1,30}Ti_{6,89}Fe_{0,65}Al_{0,91}O_{21,58}$;
 $Ca_{1,81}Gd_{0,45}U_{0,20}Zr_{0,13}Mn_{1,55}Ti_{6,60}Fe_{0,84}Al_{1,42}O_{21,29}$;
 Приблизительно соотношения фаз можно оценить как: ~50% пирохлора + 10% цирконолита и 20—30% каждой из фаз Murataite-5^x и Murataite-8^x. Присутствие этих фаз подтверждено электронной микроскопией.

Введение Pu вместо U (образец M-Pu-Gd) существенно меняет фазовый состав керамики. Вместо пирохлора и цирконолита в них появляется преобладающая фаза перовскита (рис. 1). Образец состоит на 60—65% из фазы перовскита и на 35—40% из муратаита. Позиции основных дифракционных пиков перовскитовой фазы (2,714—2,718, 1,918—1,922, 3,842—3,850) не-

Таблица 4

Скорости выщелачивания актиноидов из минералоподобных матриц
(по результатам исследований в лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН)

Тип матрицы	Содержание оксидов актиноидов в матрице, % (масс.)	Скорость выщелачивания, г/(см ² · сутки)				
		U	Np	Pu	Am	
Пироклор	NpO ₂ — 4,5 UO ₂ — 5,5 PuO ₂ — 0,05 Am ₂ O ₃ — 0,005	2,1 · 10 ⁻⁷	4,3 · 10 ⁻⁷	2,7 · 10 ⁻⁸	6,5 · 10 ⁻⁷	
	NpO ₂ — 10,0	—	1,1 · 10 ⁻⁷	—	—	
	UO ₂ — 7,0 PuO ₂ — 3,0	5,4 · 10 ⁻⁷	—	2,9 · 10 ⁻⁸	—	
	UO ₂ — 9,7 Am ₂ O ₃ — 0,3	8,1 · 10 ⁻⁷	—	—	7,0 · 10 ⁻⁸	
	PuO ₂ — 10,0 Am ₂ O ₃ — 0,2	—	—	7,0 · 10 ⁻⁸	1,5 · 10 ⁻⁸	
Муратаит	NpO ₂ — 5,0 PuO ₂ — 10,0 Am ₂ O ₃ — 0,01	—	1,2 · 10 ⁻⁹	1,6 · 10 ⁻⁹	2,3 · 10 ⁻⁸	
	Ферритный гранат	NpO ₂ — 15,0	—	7,0 · 10 ⁻⁷	—	—

существенно выше [51]. Следует отметить повышенную устойчивость муратаитовой керамики с инкорпорированными актиноидами по отношению к выщелачиванию. Это вероятно связано с тем, что актиноиды концентрируются в центре зерна муратаита, а краевые зоны обеднены.

Заключение

В технологиях отверждения ВАО используют в качестве матрицы либо боросиликатное, либо алюмофосфатное стекло, имеющее ряд недостатков, о которых говорилось выше. Альтернативой стеклу могут стать минералоподобные матрицы для иммобилизации ВАО и в особенности актиноидов. Большие перспективы может иметь метод иммобилизации актиноидов с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Проведение синтеза возможно в глубинных скважинах непосредственно в местах захоронения радиоактивных отходов. При этом не требуется дорогостоящее оборудование и использование электроэнергии.

сколько отличаются от эталонных значений для CaTiO₃ (2,701, 1,911, 3,824 — карточка JCPDS 22-153). При сравнении РФА спектров образцов М-Пу и М-Пу-Gd (рис. 1) установлена важная роль Gd в образовании перовскита.

Устойчивость минералоподобных матриц к выщелачиванию актиноидов

Выщелачивание радионуклидов из матрицы отвержденных радиоактивных отходов является одним из основных показателей качества конечного продукта. Методов определения химической устойчивости к выщелачиванию радионуклидов и компонентов матрицы существует много, причем в разных странах, решающих проблему захоронения ВАО, предлагаются свои методы. Наиболее распространенным является тест МСС-1, созданный и разработанный в США. В России принят тест согласно ГОСТ 29114-91, условия которого практически идентичны методу МСС-1. В табл. 4 представлены результаты определения скоростей выщелачивания актиноидов из матриц различного состава, синтезированных в лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН. Как видно из таблицы наблюдается достаточно низкая скорость выщелачивания актиноидов из матриц. Скорость выщелачивания урана и нептуния из пироклоровых матриц лежит в пределах (1÷7) · 10⁻⁷ г/(см² · сутки), скорость выщелачивания плутония и америция (1÷7) · 10⁻⁸ г/(см² · сутки), т.е. на порядок ниже. Это можно объяснить тем, что U, Np и Pu после введения в керамику находятся в четырехвалентном состоянии (Am в трехвалентном), но при контакте с выщелачивающей жидкостью, скорее всего, в поверхностном слое происходит окисление U(IV) до U(VI), а Np(IV) до Np(V), растворимость которых

существенно выше [51]. Следует отметить повышенную устойчивость муратаитовой керамики с инкорпорированными актиноидами по отношению к выщелачиванию. Это вероятно связано с тем, что актиноиды концентрируются в центре зерна муратаита, а краевые зоны обеднены.

Из рассмотренного перечня минералоподобных матриц, особенно следует выделить матрицу со структурой муратаита. Подобная матрица проявляет исключительную устойчивость к гидротермальному выщелачиванию трехвалентных и особенно четырехвалентных актиноидов.

Дальнейшие исследования, связанные с проблемой иммобилизации актиноидов в минералоподобные матрицы, скорее всего будут развиваться как по экстенсивному (расширение круга исследуемых матриц, исходя из их кристаллографических характеристик), так и по интенсивному (более глубокое изучение механизмов связывания актиноидов матрицами) пути.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1985, с. 183.
2. Полуэктова Г.Б., Смирнов Ю.В., Соколова И.Д. Обработка и удаление радиоактивных отходов предприятий атомной промышленности зарубежных стран. М.: ЦНИИАтоминформ, 1990, с. 578.
3. Подземное захоронение радиоактивных отходов. Основное руководство. Вена: МАГАТЭ, 1981, с. 351.
4. Drozhko E.G., Suslov A.P., Fetisov V.I. e. a. Proc. Int. Conf. Nuclear Waste Management and Environm. Remediation. N.Y. ASME, 1993, v. 2, p. 17–20.
5. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. Под ред. А.А. Вашмана, А.С. Полякова. М.: ЦНИИАтоминформ, 1997, 171 с.

6. Котова Н.П. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М., 2001, 21 с.
7. Ringwood A.E. ANU Press. Canberra, 1978, 64 p.
8. Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G. e. a. Nature. 1979, v. 278, p. 219—223.
9. Ringwood A.E., Kesson S.E., Reeve K.D. e. a. Science Publishers B.V. Amsterdam: Elsevier, 1988, p. 233—334.
10. Стефановский С.В., Куляко Ю.М., Юдинцев С.В. и др. Вопр. радиац. безопасн., 2002, № 1 (25), с. 15—27.
11. Ewing R.C., Weber W.J., Clinard F.W. Progr. Nucl. Energy, 1995, v. 29, № 2, p. 63—127.
12. Weber W.J., Ewing R.C., Catlow C.R.A. e. a. J. Mat. Res., 1998, v. 13, p. 1434—1484.
13. Ewing R.C. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1999, v. 96, p. 3432—3439.
14. Бородин А.С., Назаренко И.И., Рихтер Т.Л. Доклады АН СССР, 1956, т. 110, № 5-6, с. 845—848.
15. Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Никонов Б.С. Геол. рудн. месторожд., 1996, т. 38, № 5, с. 387—395.
16. Ebbinghaus B.B., Van Konynenburg R.A., Ryerson F.J. e. a. Tucson, AZ, 1998. Proc. CD version. Rep. 65-04.
17. Wang S.X., Begg B.D., Wang L.M. e. a. J. Mat. Res., 1999, v. 14, № 12, p. 4470—4473.
18. Vance E.R., Hart K.P., Carter M.L. e. a. Scientific Basis for Nuclear Waste Management-XXI. MRS Symp. Proc., 1998, v. 506, p. 289—293.
19. Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В. и др. Геол. рудн. месторожд., 1997, т. 39, № 3, с. 211—228.
20. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Омеляненко Б.И., Никонов Б.С., Стефановский С.В. Там же, 1999, т. 41, № 2, с. 99—108.
21. Миловский А.В., Кононов О.В. Минералогия. М.: Изд. МГУ, 1982, 311 с.
22. Burakov B.E., Anderson B.E., Knecht D.A. e. a. Symp. Sci. Bas. Nucl. Waste Management XXII. Warrendale: MRS. 1999. Proc. v. 556, p. 55—62.
23. Yudinsev S.V., Lapina M.I., Ptashkin A.G. e. a. Symp. Sci. Bas. Nucl. Waste Management XXV. Warrendale: MRS. 2002. Proc. v. 713, p. 477—480.
24. Лизин А.А., Лукиных А.Н. В сб.: Новые технологии для энергетики промышленности и строительства. Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 2001, вып. 3.
25. Stefanovsky S.V., Ptashkin A.G., Yudinsev S.V., Kulyako Yu.M., Perevalov S.A. CP673, Plutonium Futures — The Science, 3 Topical Conf. on Plutonium and Actinides. Albuquerque, New Mexico. 6—10 July 2003. Proc. p. 61—64.
26. Чернявская Н.Е., Очкин А.В., Чижевская С.В., Стефановский С.В. Вопр. радиац. безопасн., 1998, № 1, с. 55—57.
27. Стефановский С.В., Юдинцев С.В., Никонов Б.С. и др. Цирконолит как матрица для иммобилизации ВАО. Промежуточный отчет. М.: МосНПО «Радон», 1995, 96 с.
28. Александров В.И., Осико В.В., Прохоров А.М., Татаринцев В.М. Вестн. АН СССР, 1973, № 12, с. 29—39.
29. Vlasov V. I., Kedrovsky O. L., Nikiforov A. S. e.a. Back End of the Nuclear Fuel Cycle. Strategies and Options. Vienna: IAEA, 1987, p. 109—117.
30. Соболев И.А., Стефановский С.В., Лифанов Ф.А. Радиохимия, 1993, № 3, с. 98—105.
31. Соболев И.А., Стефановский С.В., Лифанов Ф.А. Физ. и химия обработки материалов, 1994, № 4—5, с. 150—160.
32. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Отв. ред. А.Е. Сычев. Черногловка: Территория, 2001, 432 с.
33. Мержанов А.Г. Успехи химии, 2003, № 72(4), с. 323—345.
34. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 2, с. 366—369.
35. Глаговский Э.М., Куприн А.В., Юдинцев С.В. и др. Вопр. радиац. безопасн., 2002, № 2, с. 21—29.
36. Yudinsev S.V., Mokhov A., Stefanovsky S.V. e. a. 34 Journées des Actinides, Heidelberg Proc., 2004, p. 31.
37. Yudinsev S.V., Mokhov A., Perevalov S.A. e. a. Ibid., 2004, p. 29.
38. Perevalov S.A., Vinokurov S.E., Yudinsev S.V. e. a. Ibid., 2004, p. 30.
39. Glagovsky E.M., Kouprine A.V., Yudinsev S.V. e. a. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2004, v. 807, p. 273—278.
40. Vinokurov S.E., Perevalov S.A., Kulyako Yu.M. e. a. VI Intern. Symp. & Exhib. on Envir. Contamin. in Cent. and East. Europe and the Common. of Indep. States. Prague, Czech Rep. 1—4 Sept. 2003. Proc. p. 156.
41. Ptashkin A.G., Stefanovsky S.V., Yudinsev S.V., Perevalov S.A. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2004, v. 804, p. 345—350.
42. Stefanovsky S.V., Ptashkin A.G., Yudinsev S.V. e. a. CP673, Plutonium Futures — The Science, 3 Topical Conf. on Plutonium and Actinides. Albuquerque, New Mexico. 6—10 July 2003. Proc. p. 61—64.
43. Raison P.E., Haire R.G., Sato T., Ogawa T. Scientific Basis for Nuclear Waste Management-XXII. MRS Symp. Proc., 1999, v. 556, p. 3—10.
44. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Джанг Я.Н. Докл. АН, 2001, т. 381, № 3, с. 399—402.
45. Shannon R.D. Acta Cryst., 1976, v. 32, p. 751—767.
46. Shoup S.S., Bambergher C.E. Scientific Basis for Nuclear Waste Management-XX. MRS Symp. Proc., 1997, v. 465, p. 379—386.
47. Vance E.R., Hart K.P., Day R.A. e. a. Scientific Basis for Nuclear Waste Management-XX. MRS Symp. Proc., 1997, v. 465, p. 341—348.
48. Vance E.R., Hart K.P., Carter M.L. e. a. Scientific Basis for Nuclear Waste Management-XXI. MRS Symp. Proc., 1998, v. 506, p. 289—293.
50. Sobolev I.A., Stefanovsky S.V., Myasoedov B.F. e. a. Plutonium Futures — The Science. Conf. Trans. Eds. K.K.S. Pillay, K.C. Kim. Santa Fe, NM, USA, July 10—13, 2000. Amer. Inst. Phys., 2000, p. 122—124.
51. Kulyako Y., Fujiwara A., Perevalov S. e. a. Int. conf. Migration'03, Gyeongju (Korea), 2003, p. 12.