

На правах рукописи

Лившиц Татьяна Сергеевна

**ИСКУССТВЕННЫЕ И ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ
ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНОИДОВ (НА ПРИМЕРЕ ФЕРРИТНОГО
ГРАНАТА И МИНЕРАЛОВ ГРУПП ПИРОХЛОРА И БРИТОЛИТА)**

Специальность 25 00 09 – геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых
25 00 05 – минералогия, кристаллография

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук



МОСКВА-2007

Работа выполнена в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН и в Московском государственном университете им М В Ломоносова

Научный руководитель доктор химических наук, профессор, академик РАН
Урусов Вадим Сергеевич (МГУ им М В Ломоносова)

Официальные оппоненты доктор геолого-минералогических наук
Котельников Алексей Рэдович
(Институт экспериментальной минералогии РАН)
кандидат геолого-минералогических наук, доцент
Бычков Андрей Юрьевич (МГУ им М В Ломоносова)

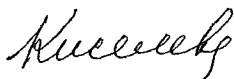
Ведущая организация Институт геохимии и аналитической химии им В И Вернадского
РАН

Защита состоится *9 ноября* 2007 г в *14 00* на заседании диссертационного совета Д
501 002.06 при Московском государственном университете им М В Ломоносова по адресу
119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ им М В Ломоносова, геологический
факультет, ауд *415*

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке геологического факультете МГУ им М В
Ломоносова

Автореферат разослан *18 сентября* 2007 г

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор геолого-минералогических наук



Киселева И А

Актуальность проблемы. В странах с ядерной энергетикой, включая Россию, накоплены большие объемы радиоактивных отходов (РАО) разной активности и агрегатного состояния. Их главным источником является переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) энергетических, транспортных (судовых) и исследовательских реакторов, а также наработка делящихся материалов военного назначения (уран-235, плутоний-239). Основную опасность представляют жидкие высокоактивные отходы (ВАО).

Обеспечение безопасного и эффективного обращения с радиоактивными материалами является одной из важнейших экологических проблем. Более того, разработка способов утилизации отходов ядерного топливного цикла представляет собой необходимое условие дальнейшего развития атомной энергетики.

Общепринятым подходом к решению проблемы обращения с жидкими ВАО считается их перевод в твердое состояние с включением в состав прочных фаз (консервирующих матриц) и дальнейшим размещением в подземных хранилищах. В настоящее время для иммобилизации ВАО в промышленном масштабе используются стекломатрицы. Результаты исследований свидетельствуют о низкой устойчивости таких стекол в подземных водах, особенно после их неизбежной раскristаллизации при хранении под действием радиогенного тепла. Это приведет к выносу радионуклидов, в том числе долгоживущих актиноидов, в окружающую среду. Поэтому разработка альтернативных кристаллических (минералоподобных) матриц для иммобилизации высокоактивных отходов является актуальной научной задачей. Надежная фиксация в течение длительного времени (многие миллионы лет) должна быть обеспечена в отношении наиболее радиотоксичных элементов долгоживущих актиноидов (Np, Pu, Am, Cm), которые представляют основную опасность для человека и окружающей среды в долгосрочной перспективе.

Требования к матричным фазам состоят в значительной изоморфной емкости в отношении компонентов отходов, высокой механической и радиационной прочности, устойчивости при взаимодействии с растворами, а также простоте их промышленного получения. Выбор фаз, обладающих перечисленными свойствами, осуществляется на основании результатов геохимических, минералогических и кристаллохимических исследований минералов и искусственных соединений.

В диссертации дано обоснование пригодности матриц на основе ферритных гранатов для иммобилизации актиноидных высокоактивных отходов. На примере природных радиоактивных минералов проведено изучение процессов разрушения и восстановления структуры кристаллических фаз, которые будут происходить в матрицах ВАО в течение длительного времени.

Цель работы. Цель исследований заключалась в разработке новой кристаллической матрицы на основе ферритного граната для иммобилизации актиноидных высокоактивных отходов, а также в изучении процессов разрушения и

восстановления структуры в природных аналогах матриц ВАО – радиоактивных минералах групп пирохлора и бритолита

Основные задачи исследования. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи

- 1) выбор составов ферритных гранатов для синтеза методом холодного прессования-спекания и определение структурных свойств и химического состава полученных образцов,
- 2) изучение химической прочности в водных растворах искусственных фаз с гранатовой структурой при различных значениях температуры и рН среды,
- 3) оценка радиационной прочности гранатов при введении в их структуру изотопа кюрий-244 и изучение влияния аморфизации на устойчивость матрицы в воде,
- 4) исследование радиоактивных минералов групп пирохлора и бритолита – природных аналогов искусственных матриц, для определения радиационной устойчивости этих минералов и изучения процессов их химического изменения

Научная новизна. Результаты работы являются оригинальными и основаны на исследованиях, проводимых автором с 2001 г. На основе полученных данных

- 1) Установлены оптимальные параметры синтеза матриц на основе ферритных гранатов с актиноидами (An) и лантаноидами (Ln) методом холодного прессования-спекания
- 2) Изучена изоморфная емкость структуры ферригранатов в отношении актиноидов и лантаноидов в зависимости от условий синтеза и содержания элементов-примесей (Na, Al, Si, Sn)
- 3) Определены химическая и радиационная прочность (An-Ln)-ферригранатов
- 4) Проведены оценка радиационной устойчивости U-Th-содержащих минералов групп пирохлора и бритолита и сравнение этих данных с результатами исследований их синтетических аналогов

Практическая значимость. Полученные в работе данные о свойствах ферритов со структурой граната доказывают возможность их использования для иммобилизации актиноидных отходов. Экономический эффект достигается за счет того, что слагающие матрицу компоненты (актиноиды, редкоземельные элементы, цирконий, железо) находятся в составе самих ВАО. Такие матрицы синтезируются методом холодного прессования-спекания за короткое время (3–5 часов) при температуре 1300 °С.

По результатам исследований искусственных фаз с гранатовой структурой подготовлена заявка на патент об изобретении «Способ иммобилизации актиноидно-редкоземельной фракции высокоактивных отходов», которая в мае 2006 г. направлена в Федеральную службу по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (РОСПАТЕНТ, заявка № 2006117312)

Фактический материал и методы исследования. Синтез ферритных гранатов выполнен в Российском химико-технологическом университете (РХТУ, Москва) и Корейском институте природных ресурсов (KIGAM, Южная Корея). Образцы природных минералов групп пирохлора и бритолита получены из сырьевого фонда Музея Землеведения МГУ, а также предоставлены А.Р. Алимовой (Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана), З.В. Шлюковой и П.М. Карташовым (ИГЕМ РАН). Изучение природных и искусственных образцов проводилось в Лабораториях кристаллохимии минералов, геохимии и анализа минерального вещества Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН, Москва). Синтез и изучение ферригранатной матрицы, допированной изотопом кюрий-244, осуществлены в Институте атомных реакторов (НИИАР, Димитровград). Опыты по выщелачиванию ферригранатов выполнялись в Корейском институте природных ресурсов и Лаборатории геохимии ИГЕМ РАН.

Вклад автора диссертации заключается в постановке задач исследования, изучении состава природных минералов и искусственных матриц методом аналитической сканирующей электронной микроскопии, расшифровке рентгенограмм образцов и определении их фазового состава, выборе проб для облучения и изучения скорости выщелачивания элементов, а также в обработке экспериментальных результатов и их интерпретации.

Защищаемые положения.

- 1) Для иммобилизации высокорadioактивных актиноидных отходов разработана матрица на основе феррита с гранатовой структурой (пр. гр. $Ia\bar{3}d$, $Z=8$) и общей формулой $(Ca, Ln^{3+,4+}, An^{3+,4+})_3(Zr, Fe)_2Fe_3O_{12}$. Равновесие при твердофазном синтезе ферригранатов, содержащих актиноиды и лантаноиды, наступает при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ за 3–5 часов. Образцы сложены доминирующей фазой граната и небольшим количеством перовскита. Основная часть An и Ln находится в гранате.
- 2) Матрица на основе ферриграната обладает высокой емкостью в отношении актиноидов и продуктов их деления (Ln, Zr, Sn), включает элементы-контaminанты (Na, Al, Si) и продукты коррозии (Fe, Zr). Содержание актиноидов в ферригранатах достигает 30 мас. % и уменьшается с увеличением в них концентрации Na, Al, Si, Sn.
- 3) Скорость выщелачивания актиноидов и лантаноидов из ферригранатов нейтральными и щелочными растворами при $90\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ очень низка ($10^{-5}\text{--}10^{-7}$ г/м²×сутки). Это на несколько порядков ниже, чем скорость выноса из стекломатриц, используемых в настоящее время для отверждения высокоактивных отходов. Выбор участков для хранилищ ВАО с нейтральными – слабощелочными значениями pH подземных вод обеспечит надежную фиксацию актиноидов в гранатовой матрице.
- 4) При распаде изотопа Cm-244 структура граната аморфизуется после накопления дозы 1.6×10^{18} α-распад/г (0.17 смещений на атом). Эта величина близка к устойчивости титанатных пирохлоров – детально изученных матриц актиноидных

отходов Аморфизация приводит к незначительному (в 4–5 раз) увеличению скорости выщелачивания Sr из матрицы на основе ферриграната

5) Аморфизация природных пирохлоров и бритоцитов наступает при дозе облучения выше 10^{19} α -распад/г (>0.9 смещений на атом) Это в несколько раз выше аморфизационных доз для их искусственных аналогов при облучении ионами или распаде актиноидов (Cm-244 , Pu-238) и связано с восстановлением структур минералов со временем Изучение искусственных фаз позволяет определить реальную дозу аморфизации структур матриц высокоактивных отходов

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на годичной сессии Всероссийского минералогического общества «Роль минералогических исследований в решении экологических проблем» (Москва, 2002), 4-ом Международном симпозиуме по истории минералогических музеев и минералогии, геммологии, кристаллохимии и кристаллогенезису (Санкт-Петербург, 2002), 33-ей (Prague, 2003) и 35-ой (Baden, 2005) Международных конференциях «Активиды» (Journées des Actinides), XV-ом Международном совещании по рентгенографии и кристаллохимии минералов (Санкт-Петербург, 2003), IV-ой (Озерск, 2003) и V-ой (Дубна, 2006) конференциях «РАДИОХИМИЯ», X-ом съезде Всероссийского минералогического общества (Санкт-Петербург, 2004), XXVIII-ом (San Francisco, 2004) и XXIX-ом (Ghent, 2005) Международных симпозиумах по научным основам обращения с радиоактивными отходами (International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management), XI-ой Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2004), Международной научной конференции «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов» (Казань, 2005), 1-ом Европейском химическом конгрессе (1-st European Chemistry congress, Budapest, 2006), XIV-ой научной конференции аспирантов и молодых ученых «ЛЮМОНОСОВ» (Москва, 2007), Общем собрании Европейского геологического союза (General Assembly of the European Geosciences Union, Vienna, 2007)

Дипломная работа «Радиационная прочность, изоморфизм и кинетика фазообразования в кристаллических матрицах актиноидов», содержащая часть результатов, изложенных в диссертации, отмечена премией Президиума РАН для студентов высших учебных заведений в 2004 году Цикл работ «Иммобилизация радиоактивных отходов ядерной энергетики» в 2006 году удостоен премии конкурса «Новая генерация», проводимого Президиумом РАН и РАО ЕЭС России

Публикации. По теме диссертации опубликовано 26 работ в том числе в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией, 6 статей, а также 20 тезисов докладов в сборниках Международных и Всероссийских конференций По результатам изучения фаз с гранатовой структурой в 2006 году подана заявка на патент об изобретении

Структура и объем работы. Диссертационная работа объемом 125 страниц состоит из оглавления, введения, 6 глав, выводов, списка цитируемой литературы (112 наименований) Она содержит 40 таблиц и 43 рисунка В первой главе даются обзор состояния проблемы обращения с высокоактивными отходами и подход к ее решению Вторая глава содержит описание изучаемых объектов (искусственных ферритгранатов и минералов групп пироклора и бритолита) и методов их исследования Третья и четвертая главы посвящены изучению свойств ферритных гранатов, определяющих пригодность этих фаз для долговременной фиксации актиноидов В пятой главе на примере природных пироклоров и бритолитов приводятся результаты исследования радиационного разрушения структур консервирующих матриц Шестая глава посвящена обсуждению полученных данных и их сравнению с результатами исследований свойств различных матричных фаз

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю В С Урусову за внимание к работе За синтез образцов ферритных гранатов автор признателен Н С Михайленко (РХТУ, Москва) и С Ч Че (KIGAM, Южная Корея), а А Р Алимовой (Минералогический музей А Е Ферсмана), З В Шлюковой и П М Карташову (ИГЕМ РАН) – за предоставленные для изучения природные бритолиты и пироклоры За помощь при проведении исследований образцов различными аналитическими методами автор благодарен сотрудникам ИГЕМ РАН М И Лапиной, А В Мохову, Л А Кочетковой, А В Сивцову и О Р Рафальской Получение части результатов, приведенных в работе, было бы невозможно без сотрудничества с А А Оперовой, сотрудниками Института атомных реакторов (Димитровград) С В Томилиным и А А Лизиним, а также с В С Русаковым и Р В Ковальчук (Физический факультет МГУ им М В Ломоносова) и Ю А Тетериним (РНИЦ «Курчатовский Институт») Всем им автор выражает свою глубокую благодарность Особую признательность автор выражает Б И Омеляненко (ИГЕМ РАН) за помощь при проведении исследований

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям и Российского фонда фундаментальных исследований

Основное содержание работы.

Глава 1 «Аналитический обзор» посвящена обзору состояния проблемы обращения с высокоактивными отходами (ВАО), которые образуются в ядерном энергетическом цикле, при наработке делящихся материалов военного назначения (плутоний и уран) и переработке оружейного плутония в ядерное топливо В настоящее время для отверждения ВАО используется технология остекловывания Недостатками стекломатриц являются низкая устойчивость в подземных водах и раскристаллизация со временем, которая ведет к дополнительному снижению химической прочности матрицы и выносу опасных радионуклидов В качестве

альтернативного решения предложено разделять высокоактивные отходы на составляющие с последующей иммобилизацией каждой из них по отдельности. В результате могут быть получены актиноид-лантаноидная или актиноид-цирконий-лантаноидная фракции, в которых соотношение количеств An и Ln или An , Zr и Ln примерно составляет 1 : 10 или 1 : 3 : 10 соответственно (Sombret, 1987, Demin et al., 2001). Оптимальным способом утилизации этих фракций является их включение в прочные кристаллические матрицы, основными требованиями к которым являются химическая и радиационная прочность, высокая емкость структуры в отношении компонентов ВАО, а также простота их производства в промышленном масштабе.

Кратко охарактеризованы свойства детально изученных кристаллических матриц титанатов и цирконатов со структурами, производными от структуры флюорита (пирохлор и цирконолит), фосфата со структурой циркона (монацит), силиката со структурой апатита (бритолит). Выбор указанных фаз обусловлен наличием в природе минеральных аналогов этих соединений, содержащих в своем составе значительное количество редкоземельных элементов и актиноидов (урана и тория).

Свойства кристаллической матрицы актиноидных отходов меняются из-за распада радионуклидов, а также в результате воздействия подземных вод после разгерметизации контейнеров. Дается характеристика процессов радиационного разрушения кристаллических фаз и способов их изучения. Описаны основные методики определения коррозионной устойчивости консервирующих матриц.

Приводится описание методов синтеза матриц актиноидных отходов плавления в электропечах или за счет разогрева шихты высокочастотными токами, холодного прессования-спекания, горячего изостатического или осевого прессования.

В главе 2 «Объекты и методы исследования» охарактеризованы образцы синтетических ферритных гранатов (состав и параметры синтеза) и природных пирохлоров и бритолитов (возраст и место отбора). Ферритные гранаты получали методом холодного прессования с последующим спеканием исходной шихты. На основании близости степеней окисления и ионных радиусов в качестве имитаторов четырехвалентных актиноидов (U , Np , Pu) выбраны Tl^{4+} и Ce^{4+} , трехвалентных (Am , Cm) – Gd^{3+} и La^{3+} , которые представляют также редкоземельную составляющую фракционированных ВАО. Свойства образцов изучены методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей (СЭМ/ЭДС) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, дифференциального термического анализа (ДТА). Валентные состояния железа и церия в гранатах определены методами Мессбауэровской и рентгеноэлектронной спектроскопии. Химическая устойчивость ферритных гранатов изучена в статических условиях при 90 и 150 °С (тесты МСС-1 и МСС-2). Концентрации элементов в растворах определялись методом масс-спектрометрии с

индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) Содержание урана в растворах после взаимодействия с Ст-гранатом определялось на альфа-спектрометре, тория и гадолиния – эмиссионно-спектральным методом

В главе 3 «Процессы фазообразования при синтезе гранатовых матриц актиноидов» приводятся результаты определения равновесных параметров синтеза (температуры и длительности) ферритных гранатов методом холодного прессования-спекания. В силу технологической простоты данный способ является одним из основных при изготовлении матриц радиоактивных отходов. От достижения равновесия при синтезе матриц актиноидов зависят их фазовый состав и распределение компонентов отходов, а также химическая устойчивость. Отсутствие равновесия в продуктах синтеза приводит к сохранению остатков шихты или образованию промежуточных (метастабильных) фаз, обладающих более высокой растворимостью, что ухудшает свойства матриц. Одним из требований к технологии изготовления матриц ВАО является ее экономичность. Поэтому требуется определить оптимальные параметры синтеза, обеспечивающие получение матриц с заданными свойствами при наименьших энергозатратах.

Эксперименты проводили при 1100 и 1200 °С в течение 5 часов и при 1300 °С в течение 1, 3, 5 и 20 часов. Составы керамик отвечали стехиометрии гранатовых фаз $(Ca_{1.5}GdCe_{0.5})(FeZr)Fe_3O_{12}$ и $(Ca_{2.5}Ce_{0.5})Zr_2Fe_3O_{12}$ (рис. 1). В качестве показателя достижения равновесия принималось постоянство фазового состава образца (его рентгено-дифракционной картины) при увеличении температуры и/или времени спекания. Другими критериями были значения параметра элементарной ячейки граната и его состав.

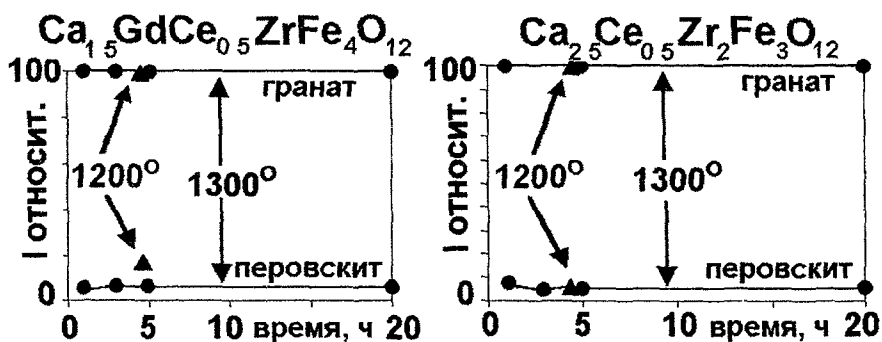


Рис. 1 Зависимость относительных интенсивностей ($I_{относит.}$) рефлексов фаз на рентгенограммах от времени синтеза для двух типов составов

Гранат является основной фазой в керамиках, полученных при 1100 °С (5 ч) В (Gd,Ce)-образцах присутствуют также перовскит и тетрагональный ZrO_2 , а в (Ce)-образцах – перовскит, церианит (CeO_2) и тетрагональный $ZrO_2 \cdot CeO_2$ представляет непрореагировавший компонент шихты, а оксид циркония – промежуточную фазу. Обе фазы исчезают при повышении температуры спекания За то же время при 1200 °С в (Gd,Ce)-керамиках образовались гранат и перовскит, а в (Ce)-образцах – гранат. перовскит и гематит (Fe_2O_3) С увеличением температуры спекания до 1300 °С количество фаз в образцах, установленное по данным РФА, не изменяется В тоже время относительные интенсивности рефлексов всех фаз, кроме граната, снижаются, что свидетельствует о дальнейшем протекании процессов фазообразования Керамики, полученные при 1300 °С за 1, 3, 5 и 20 ч, характеризуются идентичными картинами рентгеновской дифракции, т е фазовый состав образцов с увеличением времени спекания не меняется (рис 1)

Составы гранатов в обеих системах близки к целевым (расчетным формулам, на основании которых задавался валовой состав образцов) Содержания CeO_2 и Gd_2O_3 в (Ce,Gd)-гранатах достигают 9,9–10,4 мас % и 23,2–23,9 мас % соответственно, содержание CeO_2 в (Ce)-гранатах составляет 14 мас %

Глава 4 «Кристаллохимические и геохимические особенности ферригранатных матриц актиноидов» посвящена изучению свойств ферритных гранатов, определяющих возможность использования этих фаз в качестве матриц для фиксации актиноидной фракции ВАО. Природные гранаты, в отличие от таких минералов, как цирконолит, пироклор, монацит, бритоцит, практически не содержат РЗЭ и актиноидов (Th, U) Поэтому для изучения свойств гранатовых матриц необходимо использовать искусственные соединения На основе анализа кристаллохимических данных было показано (Юдинцев, 2003, Ioudintseva, 2005), что гранаты, в которых все тетраэдрические и, по крайней мере, часть октаэдрических позиций заселена ионами Fe^{3+} , характеризуются высокими содержаниями актиноидов и их РЗЭ-имитаторов Поэтому ферритные гранаты предложены в качестве матриц для иммобилизации актиноидных ВАО

Изоморфные замещения в структуре ферригранатов с участием актиноидов и лантаноидов Проведено изучение емкости структуры гранатовых фаз в отношении имитаторов компонентов актиноидных ВАО (Th^{4+} , Ce^{4+} , La^{3+} и Gd^{3+}) в зависимости от содержания примесных элементов (Al, Si, Na, Sn) (табл 1) Исходным для всех образцов являлся гранат с номинальной формулой $(Ca_{1-x}LnAn_0.5)^{VIII}(ZrFe)^{VI}(Fe_3)^{IV}O_{12}$, Ln = Gd, La, An = Th или Ce Вводимые в состав граната Al, Si, Na, Sn, занимают различные позиции в его структуре Крупные катионы Na^+ замещают Ca^{2+} в додекаэдрической позиции, при этом для компенсации заряда происходит замещение

трехвалентного железа на Si^{4+} в тетраэдре Трехвалентный алюминий замещает Fe^{3+} , а Sn^{4+} входит вместо четырехвалентного циркония в октаэдр

Таблица 1 Составы образцов и проверяемые схемы изоморфизма в структуре граната

№ серии	Состав образца в расчете на стехиометрию гранатового типа	Проверяемая схема изоморфизма
I-Th I-Ce	$(Ca_{1-5}GdTh_{0.5})(ZrFe)Fe_{3-x}Al_xO_{12}$, «x» = 0, 1, 2, 3 $(Ca_{1-5}(Gd,La)Ce_{0.5})(ZrFe)Fe_{3-x}Al_xO_{12}$, «x» = 0, 2, 3	$IV[Fe^{3+}] \leftrightarrow IV[Al^{3+}]$
II-Th II-Ce	$(Ca_{1-5}GdTh_{0.5})(SnFe)Fe_{3-x}Al_xO_{12}$, «x» = 0, 1 $(Ca_{1-5}GdCe_{0.5})(SnFe)Fe_{3-x}Al_xO_{12}$, «x» = 0, 1	$IV[Fe^{3+}] \leftrightarrow IV[Al^{3+}]$
III-Th III-Ce	$(Ca_{1-5-x}Na_xGdTh_{0.5})(ZrFe)(Fe_{3-x}Si_x)O_{12}$, «x» = 0, 0.25, 0.5 $(Ca_{1-5-x}Na_x(Gd,La)Ce_{0.5})(ZrFe)(Fe_{3-x}Si_x)O_{12}$, «x» = 0, 0.5	$VIII[Na^{+}] + IV[Si^{4+}]$ \leftrightarrow $VIII[Ca^{2+}] + IV[Fe^{3+}]$
IV-Th	$(Ca_2Th)(ZrFe)Fe_3O_{12}$ $(Ca_{1-6}(Gd,La)_0.8Th_{0.6})(ZrFe)Fe_3O_{12}$ $(Ca_{1-5}(Gd,La)Th_{0.5})(ZrFe)Fe_3AlO_{12}$ $(Ca_{1-3}(Gd,La)_1.4Th_{0.3})(ZrFe)Fe_3O_{12}$ $(Ca(Gd,La)_2)(ZrFe)Fe_3O_{12}$	$VIII[Ca^{2+} + Th^{4+}]$ \leftrightarrow $2^{VIII}[Gd^{3+}, La^{3+}]$

В гранатах серий I и III изучено влияние температуры синтеза на фазовый состав образцов и состав гранатов в них. Для этого были приготовлены керамики при 1200, 1300 и 1400 °C. В сериях, где проверялось только влияние изменения состава, температура синтеза образцов составляла во всех опытах 1300 °C.

Образцы серии I-Th состоят из доминирующей фазы граната и небольшого количества тораниита (ThO_2). Концентрация Al_2O_3 в гранате достигает 20 мас %. Увеличение содержания Al до 2.7–2.8 атомов на формулу граната приводит к снижению концентрации ThO_2 от 15 мас % (гранат без алюминия) до 10 мас % (рис 2а). Одновременно в образцах увеличивается количество фазы ThO_2 от 5 до 15 об %. Отмечается ухудшение качества полученных керамик, что выражено в возрастании их пористости. Вместе с тем по мере увеличения содержания Al_2O_3 в гранатах наблюдается возрастание количества Gd_2O_3 на 5–6 мас %.

Изменение температуры слабо влияет на емкость гранатовой структуры в отношении тория (рис 2а,в). Содержания ThO_2 в гранатах одинаковых составов, полученных при разных температурах, различаются на 1–2 мас %. Уменьшение количества ThO_2 примерно на 5 мас % в гранатах с максимальным содержанием Al_2O_3 наблюдается для всех температурных серий. Температура синтеза влияет только на фазовый состав и качество образцов. В керамиках, полученных при 1400 °C, помимо граната и тораниита, образуется фаза со структурой перовскита и формулой

$(Ca,Gd,Th)(Al,Fe)O_3$ Низкотемпературные образцы (1200 °С) отличаются от образцов, полученных при 1300 и 1400 °С, более высокой пористостью

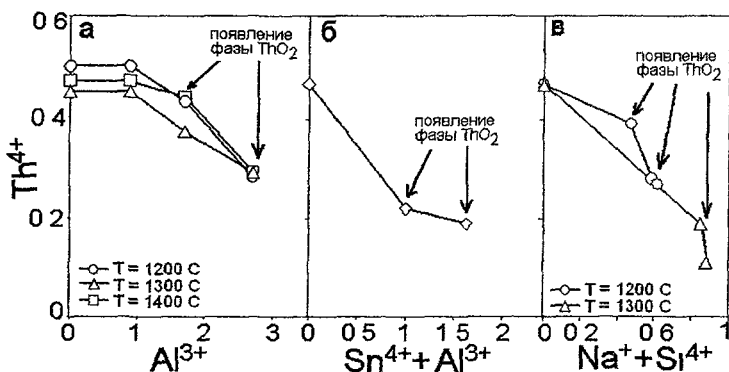


Рис 2 Влияние примесей на содержание тория (в атомах на формулу) в гранатах

Образцы серии I-Ce характеризуются большим набором слагающих их фаз по сравнению с ториевыми керамиками. Основной фазой является гранат. Присутствуют также церианит, перовскит, (Ca,La,Al) -фаза и гематит. В отличие от тория, на растворимость церия в структуре граната содержание Al_2O_3 существенно не влияет. С увеличением глиноземистости концентрация CeO_2 в гранатах практически не меняется и составляет 10–11 мас % (рис 3а). Значения параметра элементарной ячейки гранатовой фазы в образцах также не изменяются.

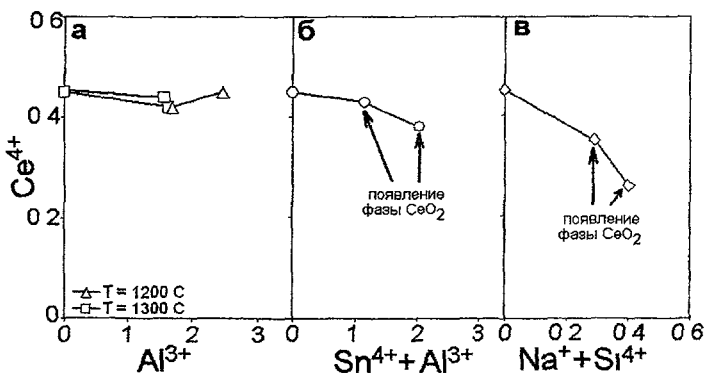


Рис 3 Влияние примесей на содержание церия (в атомах на формулу) в гранатах

Замещение железа на алюминий в цериевых образцах влияет на фазовый состав образцов и их качество. При содержании Al в 2 атома на формулу граната в

керамиках происходит образование перовскита и фазы $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7$, количества которых в образцах возрастают с увеличением содержания алюминия. По мере замещения железа на алюминий качество образцов ухудшается: пористость керамик с наибольшим содержанием Al_2O_3 достигает 25–30 %. Температура синтеза цериевых гранатов серии I-Ce влияет на качество образцов аналогичным с ториевыми керамиками образом. С ростом температуры пористость образцов одинакового состава уменьшается.

Образцы серий II-Th и II-Ce сложены гранатами и небольшими количествами Fe_2O_3 и ThO_2 или CeO_2 . Замещение Zr^{4+} на Sn^{4+} в октаэдрической позиции структуры ферригранатов при одновременном замещении Fe^{3+} на Al^{3+} в тетраэдре снижает содержание ThO_2 в гранате более чем в два раза: с 15 до 6,5–5 мас % (рис. 2б). В то же время количество CeO_2 в гранате уменьшается слабее: с 11 до 10–8 мас % (рис. 3б).

Содержания Na_2O и SiO_2 в гранатах серий III-Th и III-Ce составляют 1,5 мас % для обоих компонентов при температуре синтеза 1200 °С, а при 1300 °С – 1,5 и 4 мас % соответственно. С увеличением количеств Na_2O и SiO_2 содержания в гранатах ThO_2 и CeO_2 снижаются: с 12 до 9 и с 8 до 6 мас % (рис. 2в и 3в). Повышение температуры синтеза существенно не повлияло на содержание натрия в гранате. В то же время количество SiO_2 в гранате образца, полученного при 1300 °С, увеличилось более чем в 2 раза по сравнению с керамиками, синтезированными при 1200 °С. В образцах с наибольшими содержаниями примесей, полученных при 1200 °С, появляется стекло, в состав которого входят избыточные количества Na_2O и SiO_2 , не вошедшие в гранат. С увеличением температуры синтеза стекло появляется и в образцах с меньшим содержанием этих примесей.

В гранатах серии IV-Th исследована возможность замещения катионов Ca^{2+} и Th^{4+} на Gd^{3+} и La^{3+} в восьмикординированной позиции структуры. Начальный член серии состоит из двух фаз с гранатовой структурой, содержащих 27 и 33 мас % ThO_2 , а также ториянита. Уменьшение количества тория в образцах до 0,5 атома на формулу граната приводит к исчезновению ториянита. Керамики состоят только из граната, состав которого близок к целевому.

Устойчивость ферритных гранатов с актиноидами и лантаноидами в водных растворах. Исследована коррозионная стойкость ферригранатных матриц в зависимости от их состава и pH раствора (от 2 до 12). Опыты по выщелачиванию проведены в соответствии со стандартными тестами МСС-1 (90 °С) и МСС-2 (150 °С). Для характеристики устойчивости гранатов в растворах вычислялась величина скорости выщелачивания по формуле $N_i = (C \times V) / (f \times S \times d)$, N_i – нормированная скорость выщелачивания элемента (г/м²×сутки), C – концентрация элемента в растворе (г/м³), V – объем раствора (м³), f – относительное содержание элемента в составе фазы (в долях от 1), S – площадь поверхности образца (м²), d – время эксперимента (сутки). Составы гранатов и их формулы приведены в таблице 2.

Таблица 2 Состав (мас %) и рассчитанные формулы гранатов

№обр	CaO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Gd ₂ O ₃	ThO ₂	CeO ₂
312	11 0	36 3	16 2	21 6	14 8	—
$(Ca_{1.64}GdTh_{0.47})(Zr_{1.1}Fe_{0.86})Fe_{2.94}O_{12}$						
G-21	21 2	33 1	33 5	—	—	12 2
$(Ca_{2.69}Ce_{0.5})(Zr_{1.93})Fe_{2.95}O_{12}$						
G-25	11 3	38.4	17 8	23 2	—	9 9
$(Ca_{1.59}Gd_{1.01}Ce_{0.45})(Zr_{1.14}Fe_{0.86})Fe_{2.94}O_{12}$						

Наибольшие скорости выноса имитаторов компонентов ВАО наблюдаются в кислой обстановке. В нейтральной и щелочной среде их значения снижаются на 3–5 порядков (рис 4, 5)

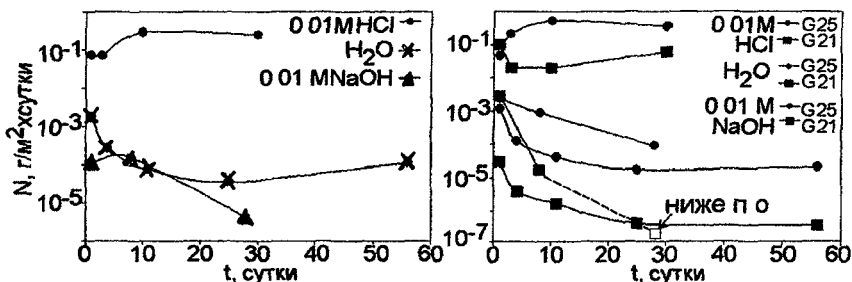


Рис 4 Скорость выщелачивания Gd изобр G-25 (слева) и Се изобр G-21 и G-25 (справа) Тест МСС-1, 90 °С П.О. – предел обнаружения

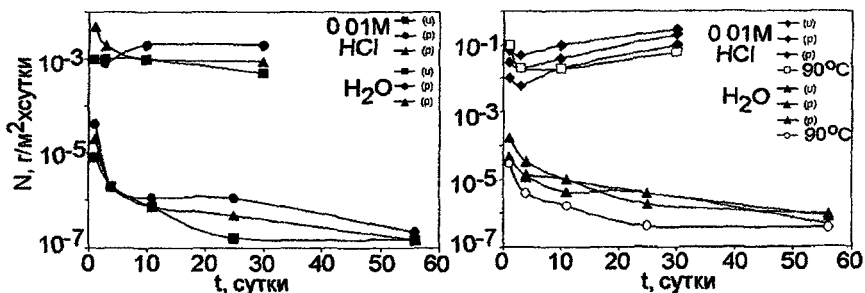


Рис 5 Скорость выщелачивания Th изобр 312 (слева) и Се изобр G-21 (справа) и – неполированные образцы, р – полированные образцы. Обработка результатов, полученных А.А. Ошеровой с соавторами (Yudintsev, Osherova et al., 2004) Тест МСС-2, 150 °С. На правом графике приведены также данные для 90 °С

Образцы G-25, G-21 и 312 характеризуются различной химической устойчивостью. Наименее стойким при взаимодействии с растворами оказался образец G-25, наиболее устойчивым – образец 312. Значения скоростей выноса Се из образца G-25 водой и 0.01 М раствором NaOH составляют 10^{-3} – 10^{-5} г/м²×сутки, что на 2–3 порядка выше, чем из керамики G-21 (рис. 4). При 150 °С в воде скорости выщелачивания Th и Gd из образца 312 равны 10^{-6} г/м²×сутки (рис. 5). В кислой обстановке скорости выноса всех элементов, за исключением циркония, увеличиваются и достигают значений для Се 10^{-1} г/м²×сутки из образца G-25 (90 °С) и 10^{-1} – 10^{-2} г/м²×сутки из образца G-21 (90 и 150°С), для Gd и Th – 10^{-3} – 10^{-4} г/м²×сутки из образца 312 (150 °С).

Для образцов G-21 и 312 изучены строение и состав поверхности до и после выщелачивания (Livshits et al., 2006). В опытах с водой и щелочными растворами заметных изменений граната не выявлено. После контакта с кислым раствором на поверхности керамики G-21 фиксируется слой вторичных фаз (рис. 6). На энерго-дисперсионном спектре поверхности образца наблюдается интенсивный пик железа. Это позволяет предположить, что новообразованные фазы представлены оксидом (гидроксидом) железа.

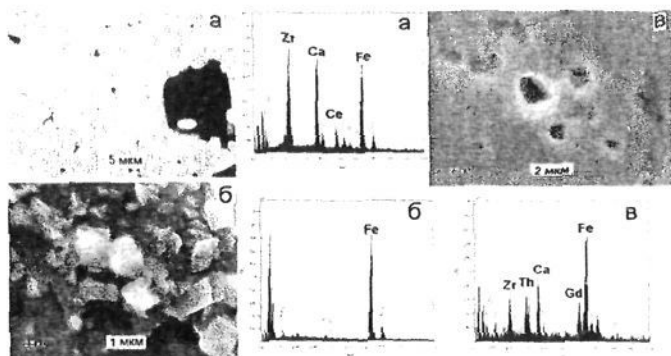


Рис. 6. Снимки поверхности образца G-21 до (а) и образцов G-21 (б) и 312 (в) после выщелачивания в кислой среде при 150 °С. Показаны также их ЭДС-спектры.

Радиационная и химическая устойчивость ферриграната, допированного изотопом кюрий-244. Совместно со специалистами НИИ атомных реакторов (Димитровград) исследовано разрушение структуры ферритного граната состава $(Ca_{1.5}Gd_{0.91}Sm_{0.09}Th_{0.5})(ZrFe)Fe_3O_{12}$ при распаде короткоживущего ($T_{1/2}=18$ лет) изотопа кюрий-244 (2.0 мас.%) и влияние этого процесса на устойчивость граната (Lukinykh et al., 2007, Лукиных и др., 2007). Ранее было показано, что скорость выщелачивания актиноидов из аморфизованных фаз со структурами циркона, апатита, пироклора и цирконолита возрастает в 10–50 раз по сравнению с исходным

кристаллическим состоянием (Weber et al, 2002) Для граната такие исследования выполнены впервые

Из-за очень высокой удельной активности образца (6.04×10^{10} Бк/г) его изучение на электронном микроскопе не проводилось Для оценки возможного распределения юрия был изготовлен и изучен сходный по составу образец с неактивным имитатором юрия – самарием Основной фазой в нем является гранат, причем весь Sm входит в состав граната В небольших количествах присутствует также тораниит, в котором самарий отсутствует На этом основании был сделан вывод об аналогичном поведении юрия в образце 312-См

По данным РФА, образец 312-См состоит в основном из граната, идентифицированы также ThO_2 , следы перовскита и оксида на основе Gd_2O_3 По мере увеличения дозы облучения наблюдается изменение рентгенограмм образца Сначала интенсивности рефлексов граната и их ширина увеличиваются (рис 7б,в), затем наименее интенсивные пики исчезают Одновременно с этим рефлексы граната смещаются в область меньших углов, что свидетельствует об увеличении объема элементарной ячейки (ее разбухании) При дозе облучения выше 1.6×10^{18} α -распад/г (0.17 смещ/ат) рефлексы граната на рентгенограмме отсутствуют (рис 7д) Это говорит о полной аморфизации гранатовой структуры На рентгенограмме сохраняются только пики ThO_2

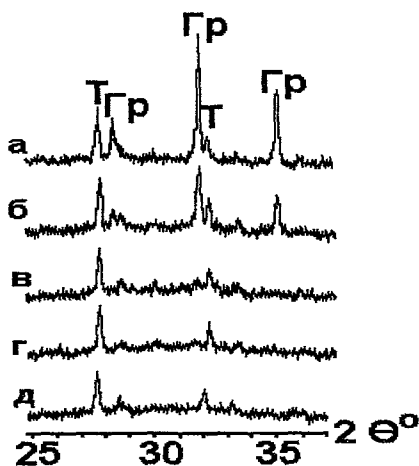


Рис 7 Изменение рентгенограмм образца 312-См по мере облучения Гр – гранат, Т – тораниит а – 1.5×10^{17} , б – 4.5×10^{17} , в – 1.18×10^{18} , г – 1.33×10^{18} , д – 1.6×10^{18} α -распад/г

Проведены опыты по выщелачиванию керамики, содержащей $^{244}\text{См}$, до и после аморфизации структуры граната Установлено, что аморфизация слабо влияет на

выщелачивание Cm из граната (табл 3) скорость выноса кюрия в раствор возросла всего в 4–5 раз. Как и для исходного (кристаллического) образца, она снижается со временем. Аморфизация не влияет на скорость выщелачивания Ca, но снижает скорость выщелачивания Fe почти на порядок.

Таблица 3 Скорость выщелачивания элементов из образца 312-Cm, г/м²×сутки

Элемент	Общая длительность опыта, сутки					
	3	7	14	3	7	14
	Сразу после синтеза			После аморфизации структуры		
Cm	$5,3 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-3}$
Ca	$3,6 \times 10^{-1}$	$2,2 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-1}$	$3,1 \times 10^{-1}$	$3,8 \times 10^{-1}$	$2,7 \times 10^{-1}$
Fe	$1,4 \times 10^{-1}$	$2,9 \times 10^{-1}$	$2,8 \times 10^{-1}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$
Gd*	$< 8,0 \times 10^{-2}$	$< 6,8 \times 10^{-2}$	$< 5,2 \times 10^{-2}$	$< 2,1 \times 10^{-2}$	$< 1,8 \times 10^{-2}$	$< 1,3 \times 10^{-2}$
Th*	$< 2,1 \times 10^{-1}$	$< 1,8 \times 10^{-1}$	$< 1,0 \times 10^{-1}$	$< 2,1 \times 10^{-2}$	$< 1,8 \times 10^{-2}$	$< 1,3 \times 10^{-2}$
Zr*	$< 8,0 \times 10^{-2}$	$< 6,8 \times 10^{-2}$	$< 5,2 \times 10^{-2}$	$< 1,1 \times 10^{-2}$	$< 9,3 \times 10^{-3}$	$< 7,0 \times 10^{-3}$

* – содержания Gd, Th и Zr в растворах ниже предела обнаружения

Отмечаются более высокие значения скоростей выщелачивания кюрия (10^3 г/м²×сутки) по сравнению с гадолинием (10^4 – 10^5 г/м²×сутки) из исследованных ранее неактивных гранатов с имитаторами компонентов ВАО (см выше для образца 312). Вероятно, это связано с тем, что pH воды в опытах с кюрием из-за радиолиза составляет 4–4,5, что ниже по сравнению с водой в равновесии с атмосферой воздуха (6,5). Как показано ранее, увеличение кислотности раствора является одной из главных причин снижения устойчивости матриц ВАО при выщелачивании.

В Главе 5 «Радиационная прочность минеральных аналогов матриц актиноидов» приведены результаты изучения структурных характеристик минералов групп бритолита и пирохлора и их изменения в результате радиоактивного распада урана и тория. Для бритолита исследование такого числа образцов с использованием различных методов анализа (РФА, СЭМ/ЭДС, ПЭМ, ДТА) проведено впервые в мире.

Минералы группы бритолита. Для исследований отобраны семь бритолитов с возрастом от $3,0 \times 10^8$ до $2,6 \times 10^8$ лет и содержанием ThO₂+UO₂ от 1,4 до 14 мас.%. Пересчет составов на формулы показал, что содержания апатитового Ca₁₀(PO₄)₆F₂ и бритолитового Ca₄(PЗЭ, Th, U)₆(SiO₄)₆O минералов в них составляют 12–19 % и 88–81 % соответственно. В одном из образцов фосфор, а, следовательно, и апатитовая составляющая отсутствуют. Состав зерен неоднороден в отношении CaO, SiO₂ и P₂O₅. Уран и торий распределены в образцах более равномерно.

Выявлены два типа рентгенограмм бритолитов (рис 8). Первый из них характеризуется наличием мало интенсивных «широких» рефлексов в области

главных отражений бритолита. Это указывает на существенное разупорядочение (аморфизацию) структуры при сохранении реликтов исходной решетки. На дифрактограммах второго типа какие-либо пики отсутствуют, что говорит о полной аморфизации (разупорядочении) структуры этих минералов.

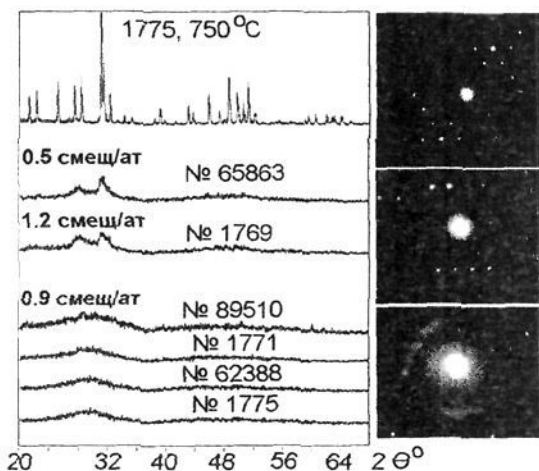


Рис. 8. Картины рентгеновской и электронной дифракции бритолитов с разной дозой облучения. Вверху приведены рентгенограмма и электронограмма образца 1775, прокаленного при 750 °С, с восстановленной структурой.

Образцы характеризуются различными картинами электронной дифракции: от слабо выраженным точечным (первый тип рентгенограмм) или кольцевым строением с широким гало вокруг центрального отражения (второй тип). В тех минералах, для которых характерны рентгенограммы со слабыми пиками и электронограммы точечного строения, содержание радиоактивных компонентов ($\text{ThO}_2 + \text{UO}_2$) составляет около 2 мас.%, в остальных их количество превышает 4.5 мас.%. На основании данных о содержании радиоактивных элементов в минералах и их возрасте рассчитаны дозы облучения (D) бритолитов в единицах α -распад/г и в смещениях на атом (смещ/ат) (табл. 4).

Образцы с частично сохранившейся структурой характеризуются значением накопленной дозы облучения 0.6×10^{19} α -распад/г (0.5 смещ/ат), дозы облучения для аморфных минералов составляют 0.9×10^{19} α -распад/г (0.8 смещ/ат) и выше. Исключением является образец 1769 с накопленной дозой облучения 1.2 смещ/ат, на рентгенограмме которого присутствуют слабые бритолитовые рефлексы. Вероятно, это вызвано частичным восстановлением его структуры в ходе геологической истории.

Таблица 4 Содержание тория и урана и рассчитанные дозы облучения бритолитов

№ обр и возраст, в годах	UO ₂ мас %	ThO ₂ мас %	D×10 ¹⁹ α-распад/г	D смещ/ат	Характеристика структуры
65863 (3 2×10 ⁸)	0 2	2 0 ¹ (1 5-2 7) ²	0.6 (0 3-1 5)	0 5 (0 3-1 3)	Частично кристаллическая
1769 (15×10 ⁸)	0 6	1 3 (0 9-2 1)	1 4 (1 0-2.2)	1 2 (0 8-1 9)	>>
Бг-8 (3 2×10 ⁸)	0 3	4 1 (3 0-5 3)	0 9 (0 6-1 0)	0 8 (0 5-0 9)	Полностью аморфная
89510 (26×10 ⁸)	Не обн	1 2 (0 8-2 3)	2 3 (1 5-4 3)	1 8 (1 2-3 5)	>>

¹ – среднее значение, ² – минимальное и максимальное значения

Прокаливание аморфных образцов при 750 °С в течение 6 ч привело к восстановлению исходной структуры апатитового типа. Новообразованных фаз после прокаливания не обнаружено. Динамика восстановления структуры трех образцов изучена методом ДТА. Установлено, что в зависимости от степени аморфизации рекристаллизация бритолитов происходит при 480 °С, 520 °С или 750 °С. При увеличении продолжительности прокаливания начало раскристаллизации, фиксируемое по появлению рефлексов на рентгенограмме, наблюдается при более низкой температуре.

Минералы группы пирохлора. Одной из перспективных матриц актиноидов являются титанаты со структурой пирохлора, имеющие в природе радиоактивные аналоги (минералы группы пирохлора). Результаты их изучения опубликованы в зарубежной литературе, однако в России, применительно к проблеме иммобилизации актиноидных отходов, такие исследования все еще единичны. Изучены 19 минералов с возрастом от 2 0×10⁸ до 26×10⁸ лет и содержаниями радиоактивных элементов от <0 5 до 8 2 мас % для UO₂ и от <0 5 до 6 1 мас.% для ThO₂.

Среди образцов имеются как однородные, так и неоднородные по составу. Последние характеризуются зональным строением с вариациями содержаний элементов. Предполагается, что зональность минералов связана как с особенностями распределения элементов в ходе кристаллизации пирохлоров, так и с процессами вторичных изменений минералов. В последнем случае в структурной позиции «А» (КЧ = 8) Na⁺, Ca²⁺ и РЗЭ замещаются на Pb²⁺ или Pb²⁺+U⁴⁺, а в позиции «В» (КЧ = 6) Nb⁵⁺, Ti⁴⁺ и Ta⁵⁺ – на Si⁴⁺ или Si⁴⁺+Al³⁺ (рис 9). При вторичном изменении минералов в большинстве случаев выноса радиоактивных элементов не наблюдается.

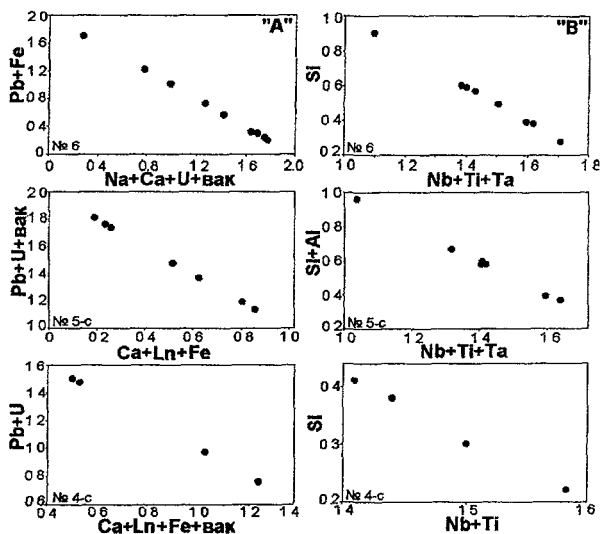


Рис 9 Вариации состава (в виде числа атомов в структурных позициях «А» и «В») пирохлоров из образцов 6, 5-с и 4-с в связи с вторичными изменениями Вака – вакансии

Методами РФА и ПЭМ исследовано разрушение структуры пирохлора по мере облучения. Пирохлоры с дозой менее 0.4×10^{19} α -распад/г (0.3 смеш/ат) характеризуются кристаллической структурой (табл 5). С увеличением дозы до $0.6 - 1 \times 10^{19}$ α -распад/г (0.6–0.9 смеш/ат) минералы частично сохраняют кристалличность. Полная аморфизация пирохлоровой структуры происходит при накоплении дозы облучения выше 10^{19} α -распад/г (0.9 смеш/ат). Исключение составляет образец с возрастом 4.8×10^8 лет и дозой облучения 3.1×10^{19} α -распад/г (2.7 смеш/ат). Данные РФА и ПЭМ свидетельствуют о частичном сохранении в минерале кристаллической структуры, несмотря на высокое значение накопленной дозы. Это, по-видимому, связано с восстановлением радиационных повреждений в течение его геологической истории.

Прокаливание аморфных образцов при 1200°C привело к восстановлению структуры пирохлора. В двух из них наряду с пирохлором обнаружен ферсмит $(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{La})(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})\text{O}_6$, а еще в одном – перовскит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})\text{O}_3$. Образование этих фаз наблюдается в образцах наиболее неоднородных по составу.

С использованием метода ДТА установлено, что при 180°C происходит дегидратация образцов, а в диапазоне $380 - 700^\circ\text{C}$ – восстановление их структуры. Температура рекристаллизации тем выше, чем больше метамиктность исходных минералов.

Таблица 5 Дозы облучения пироксидов и степень разрушения их структуры

№ обр и возраст, в годах	UO ₂ , мас.%	ThO ₂ , мас %	D×10 ¹⁹ α-распад/г	D смещ/ат	Характеристика структуры
1-с (3×10 ⁸)	He обн	<0 5	<0 1	<0 1	Кристаллическая
2 (3×10 ⁸)	0 8 ¹ (0 7–1 2) ²	He обн	0 7 (0 6–1 0)	0 5 (0 6–0 9)	Частично кристаллическая
518 (4×10 ⁸)	2 5 (0 8–2 6)	0 9 (0 8–1 3)	3 1 (1 1–3 4)	2.7 (0 9–2 9)	>>
5 (2 8×10 ⁸)	He обн	4 0 (3 4–4 6)	1.1 (0 5–1 3)	0 7 (0 5–1 0)	Аморфная
4 (2 8×10 ⁸)	0.9 (0 8–1 3)	2 0 (1 7–2 5)	1 1 (1 0–1 4)	0 9 (0 8–1 1)	>>
105/7 (2 8×10 ⁸)	He обн	6 1 (5 0–7 5)	1 17 (1 0–1 4)	1 0 (0 8–1 2)	>>
7 (4×10 ⁸)	1 1 (0 9–1 5)	0 9 (0 7–1 0)	1 5 (1 2–2 0)	1 3 (1 0–1 7)	>>

¹ – среднее значение, ² – диапазон величин в разных точках измерений

В главе 6 «Обсуждение результатов» анализируются полученные в работе данные о свойствах ферритных гранатов, и дается их сравнение с результатами исследования других матриц для иммобилизации актиноидов

Процессы фазообразования при синтезе матриц актиноидов Равновесие в процессе твердофазного синтеза ферригранатов наступает при 1300 °С за время 3–5 ч. Об этом свидетельствуют неизменный фазовый состав образцов, полученных при различных временах синтеза, а также постоянство химического состава слагающих образцы фаз. Монофазную гранатовую керамику не удалось получить ни в одной из систем. Обычно равновесные образцы состоят из граната и небольших количеств перовскита и гематита. Причина этого заключается в различии реальной стехиометрии граната в образцах и теоретической формулы, на основе которой задавался состав исходной шихты.

Проведено сравнение скорости образования ферригранатов с данными по титанатным и цирконатным пироксидам и цирконолиту (Лаверов и др., 2002, Юдинцев и др., 2002). Для достижения равновесия в процессе синтеза титаната с пироксидовой структурой при 1300 °С необходимо около 3 ч. Равновесие в системе с целевой фазой цирконолита при 1300 °С достигается за 20 ч, а при 1450–1500 °С – за 5 ч. Монофазная цирконатная пироксидовая керамика образуется при 1600 °С только за 50 ч. Замещение циркония титаном способствует снижению температуры и времени достижения равновесия при синтезе пироксидов состава Gd₂(Ti_xZr_{2-x})O₇ (табл. 6).

Таблица 6 Результаты изучения фазообразования в системах разного состава.

Состав целевой фазы	Структурный тип целевой фазы	Параметры равновесия T °C / t, ч	Фазовый состав
$(Ca_{1.5}GdCe_{0.5})ZrFe_4O_{12}$	граната	1300 / 3 1200 / 5	гранат >> перовскит
$(Ca_{2.5}Ce_{0.5})Zr_2Fe_3O_{12}$	>>	1300 / 3 1200 / 5	гранат >> перовскит
$Gd_2Ti_2O_7$	пирохлора (производный от флюорита)	1400 / 1 1300 / 1 – 3	пирохлор
$CaCeTi_2O_7$	>>	1400 / 3 – 5 1300 / 15 1200 / >20	пирохлор > перовскит, церианит, рутил
$Gd_2Ti_xZr_{2-x}O_7, x = 0$ $x = 0.1$ $x = 0.2$ $x = 0.4$	>>	1600 / 50 1500 / 40 1500 / 40 1500 / 20	пирохлор
$CaZrTi_2O_7$	цирконолита (производный от флюорита)	1450 / 5 1300 / 20 1200 / >20	цирконолит >> перовскит

Таким образом, температура и время синтеза гранатовых матриц актиноидов ниже, чем у предложенных ранее цирконатных пирохлоров и цирконолитов. Это делает их промышленное производство менее энергозатратным, чем других матриц ВАО.

Изоморфная емкость ферригранатов в отношении компонентов актиноидных ВАО. Изовалентные и гетеровалентные замещения железа и циркония на алюминий, кремний и олово в структуре ферритного граната приводят к изменению фазового состава образцов и составов гранатов в них. Содержание оксида тория снижается при введении примесей. Наблюдаемые изменения объясняются различием в размерах замещающих друг друга катионов. Значения ионных радиусов (в тетраэдрическом окружении) Al^{3+} и Si^{4+} составляют 0.39 и 0.26 Å соответственно, в то время как радиус Fe^{3+} равен 0.49 Å. С увеличением степени замещения железа на ионы меньшего радиуса происходит уменьшение размера тетраэдра в гранате, что в свою очередь приводит к снижению размеров других катионных полиэдров. Об этом свидетельствует наблюдаемое уменьшение параметра элементарной ячейки граната. К таким же изменениям ведет замещение Zr^{4+} (радиус 0.74 Å) на Sn^{4+} (0.69 Å) в октаэдрической позиции. Все это приводит к тому, что емкость структуры граната в

отношении тория снижается. На содержание церия в гранате в большей степени влияет замещение циркония на олово. С увеличением в гранатах содержания алюминия или кремния количество CeO_2 снижается незначительно. Это связано с тем, что ионный радиус Ce^{4+} (0,97 Å), меньше, чем у Th^{4+} (1,05 Å), поэтому уменьшение размеров ячейки влияет на него слабее.

Имеются данные о влиянии примесей (Na^+ , Al^{3+} , Si^{4+}) на свойства керамик с титанатными и цирконатными пироклорами, содержащими Pu и U (Stewart et al., 2002). В цирконатном пироклоре элементы-примеси отсутствуют, они вошли в состав новообразованных фаз граната $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Gd}, \text{Ce})_3(\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \text{Si}, \text{Fe})_3\text{O}_{12}$ и стекла. В титанатной системе добавление примесей привело к образованию цирконолита и стекла.

Проведенные исследования показывают возможность синтеза ферригранатов с высокими содержаниями компонентов актиноидных высокоактивных отходов актиноидов и редкоземельных элементов, продуктов коррозии (Fe), технологических контаминантов (Na, Si и Al). Содержания последних в составе реальных актиноидных отходов ниже, чем те, которые вводились в образцы при синтезе гранатовых матриц. Можно полагать, что все количество примесей в реальных отходах полностью войдет в структуру гранатовой фазы.

Химическая устойчивость матриц актиноидов. Результаты исследований показывают, что химическая прочность гранатовых матриц зависит как от типа раствора, так и от состава граната. В нейтральной и щелочной средах скорость выноса компонентов ВАО составляет 10^{-4} – 10^{-5} г/м²×сутки для Ce и Gd (при 90 °С) и 10^{-5} – 10^{-7} г/м²×сутки для Gd и Th (при 150 °С). В кислой среде скорости выщелачивания Th и Gd увеличиваются на 2–3 порядка. Скорость выноса церия из граната в этих условиях еще выше – $n \times 10^{-1}$ г/м²×сутки (Gd, Th)- и (Ce)-гранаты характеризуются меньшими скоростями выщелачивания, чем (Gd, Ce)-гранат. Возможным объяснением этого является то, что 1) устойчивость матрицы зависит от состава или 2) скорость выщелачивания Ce из образца G-25 увеличивается из-за наличия в нем менее устойчивого перовскита, содержащего около 30 мас. % оксида церия. Перовскит также присутствует в образце G-21, однако он имеет другой состав. Содержание CeO_2 в нем невелико (менее 2 мас. %). Результаты изучения керамики Synroc показали, что перовскит характеризуется низкой устойчивостью в растворах (Radioactive waste, 1988). В природных процессах перовскит также легко замещается другими минералами (Liprkin, 2001).

Сравнение полученных данных с опубликованными результатами изучения известных матричных фаз показывает, что по коррозионной прочности ферритные гранаты близки к титанатным матрицам на основе пироклора и цирконолита и существенно превосходят используемые в настоящий момент стекла. Скорость выноса имитаторов актиноидов из ферригранатов в нейтральной и щелочной среде на

2–4 порядка ниже, чем устанавливаемая Российским стандартом для матричных фаз величина, равная 10^{-3} г/м²×сутки (ГОСТ Р 50926–96) Нейтральные или слабощелочные значения pH подземных вод наиболее вероятны в участках предполагаемых хранилищ ВАО В этих условиях может быть обеспечена надежная фиксация актиноидов в структуре ферриграната Результаты изучения гранатов с имитаторами ВАО и данные о химической устойчивости образца, содержащего кюрий-244, позволяют сделать вывод о возможности использования данных для этих модельных образцов при оценке поведения реальных матриц ВАО, содержащих актиноидные отходы

Радиационная стабильность природных и искусственных фаз актиноидов

Аморфизация ферриграната, допированного ²⁴⁴Cm, происходит при дозе $1,6 \times 10^{18}$ α-распад/г (0 17 смеш/ат), что совпадает с результатами ионного облучения (Utsumomiya et al, 2005). Для большинства искусственных фаз – потенциальных матриц актиноидов, значения критической дозы облучения находятся в интервале 0 15–0 5 смеш/ат

Величина аморфизационной дозы для природных бритоцитов и пирохлоров в 2–5 раз выше, чем у их искусственных аналогов, облученных ионами или с примесью короткоживущих актиноидов Это различие, по-видимому, связано с частичным восстановлением радиационных повреждений структур минералов за время их существования Данные по природным минералам следует рассматривать в качестве верхней границы диапазона радиационной стабильности структуры При искусственном воспроизведении разрушения структуры интенсивность облучения фаз намного выше Поэтому аморфизация происходит за короткое время Из-за этого влияние процесса восстановления радиационных повреждений оказывается не существенным Результаты ускоренных методов отвечают истинной радиационной стабильности структуры матриц

По расчетам керамика Synroc с 20 мас % компонентов ВАО (в том числе 0 1 мас % Am₂O₃+Sm₂O₃, 0 4 мас.% NpO₂, 0 004 мас % PuO₂ и 0 7 мас.% U₃O₈) (Ringwood, 1985) получит дозу облучения в 10^{19} α-распад/г за 10 тыс лет (Radioactive , 1988), а при 10 мас % ВАО – за 1 млн лет Температура в глубоком подземном хранилище ВАО может составлять 100–200 °С Хранение матрицы в течение 1 млн лет при этой температуре приведет к возрастанию значения дозы облучения, ведущей к аморфизации, в 2–3 раза (Lumpkin, 2001) Таким образом, длительность разрушения структуры искусственных матриц актиноидов сопоставима со временем метамиктизации их природных аналогов Поэтому критические дозы облучения для них будут близки к значениям аморфизационных доз для природных радиоактивных минералов

Выводы.

- 1) Охарактеризованы кристаллохимические и геохимические свойства ферригранатов с общей формулой $(Ca, Lp^{3+4+}, An^{3+,4+}, Na)_3(Zr, Fe^{3+}, Sn)_2(Fe, Al, Si)_3O_{12}$, определяющие их пригодность для фиксации актиноидных высокоактивных отходов изоморфная емкость, химическая и радиационная устойчивость, скорость фазообразования при синтезе методом холодного прессования–спекания
- 2) Равновесные значения температуры и времени получения ферригранатов ниже, чем параметры изготовления матриц на основе пирохлора и цирконолита Это обеспечивает снижение энергозатрат при синтезе гранатовых матриц, и, следовательно, повышает эффективность их промышленного производства
- 3) В состав ферритных гранатов входит до 40 мас % актиноидов и РЗЭ Содержания в гранатах Al_2O_3 , Na_2O , SiO_2 достигают 20 мас %, 15 мас % и 4 мас % соответственно и значительно превышают емкость титанатных и цирконатных пирохлоров в отношении этих компонентов. В гранатах с наибольшими содержаниями примесей концентрация ThO_2 снижается на 10 мас %, а CeO_2 – на 5 мас % по сравнению с «чистыми» (беспримесными) образцами
- 4) По устойчивости при взаимодействии с водными растворами ферригранаты не уступают титанатным пирохлорам и цирконолитам В близонейтральных – слабощелочных водах, характерных для участков предполагаемого захоронения актиноидных отходов, ферригранатные матрицы имеют низкую растворимость и способны обеспечить долговременную фиксацию долгоживущих радионуклидов
- 5) Радиационная стабильность ферригранатов сравнима с матрицами на основе титанатного пирохлора и цирконолита Разрушение структуры граната не приводит к существенному увеличению скорости выноса Cm из матрицы Радиоактивный распад оказывает влияние на скорость выщелачивания элементов из граната вследствие радиолитического распада воды, что вызывает снижение значений pH раствора до 4–4,5
- 6) Скорость процессов радиационного разрушения матриц долгоживущих актиноидов близка к темпам метамиктизации (U,Th)-минералов Поэтому изучение природных аналогов матричных фаз позволяет точнее оценить их поведение при облучении в течение длительного времени, чем ускоренные методы, основанные на ионной бомбардировке или введении короткоживущих актиноидов в их структуру
- 7) Для изучения свойств матриц ВАО, не имеющих в природе радиоактивных аналогов, требуется проведение исследований искусственных фаз, содержащих актиноиды, в том числе короткоживущие (^{244}Cm , ^{238}Pu)

Основные публикации Т.С. Лившиц (Юдинцевой) по теме диссертации:

1. Лаверов Н П, Юдинцев С.В, Юдинцева Т.С., Стефановский С В и др Влияние радиоактивного распада на свойства консервирующих матриц актинидо-содержащих радиоактивных отходов // Геология рудных месторождений, 2003, Т 45, № 6, С ~~443-453~~.
- 2 Юдинцева Т.С Изучение синтетических ферритных гранатов в связи с проблемой иммобилизации актинидных отходов // Геология рудных месторождений, 2005, Т 47, №5, С 444–450
- 3 Лившиц Т.С Бритолиты как природные аналоги матриц актинидов устойчивость к радиационным разрушениям // Геология рудных месторождений, 2006, Т 48, № 5, С 410–422
- 4 Омеляненко Б И, Лившиц Т.С., Юдинцев С В, Никонов Б С Природные и искусственные минералы – матрицы для иммобилизации актинидов // Геология рудных месторождений, 2007, Т 49, №3, С. 195–218
- 5 Chae S C, Jang Y N, Bae I K, Ryoo K W, Ioudintseva T.S., Yudintsev S V Synthesis and phase relations in the system with garnet-type composition $[\text{Ca}_{1.5}\text{GdCe}_{0.5}]^{\text{VIII}}[\text{ZrFe}]^{\text{VI}}[\text{Fe}_x\text{Al}_{3-x}]^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007, V 273, №1, P ~~73-78~~
- 6 Тетерин А Ю, Маслаков К И., Тетерин Ю А., Вукчевич Л., Юдинцева Т.С. и др Исследование образцов керамики $(\text{Ca}_{2.5}\text{Th}_{0.5})\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$, $(\text{Ca}_{1.5}\text{GdTh}_{0.5})(\text{ZrFe})\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ и $(\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5})\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ со структурой граната методом РЭС // Радиохимия, 2007, Т 49, № 1, С 31–37.
- 7 Лукиных А Н, Томилин С.В., Лизин А А., Лившиц Т.С. Радиационная и химическая устойчивость синтетической керамики на основе ферритного граната // Радиохимия, 2007 (в печати)
- 8 Ioudintseva T.S., Chae S C Formation rate and compositions of the actinide hosts with garnet structure // Proc Symp “Sci Bas Nucl Waste Managem – XXVIII” Warrendale MRS, 2004, V 824, P 273–278
- 9 Yudintseva T.S Radiation stability of natural britholites // Proc Symp “Sci Bas Nucl Waste Management-XXIX” Warrendale MRS, 2006, V 932, P 1049–1055
- 10 Юдинцева Т.С., Стефановский С В, Юдинцев С В, Омеляненко Б И, Никонов Б С Заявка № 2006117312 на получение патента на изобретение «Способ иммобилизации актиноидно-редкоземельной фракции высокоактивных отходов» 22.05.2006 направлена в Федеральную службу по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам
- 11 Русаков В С, Ковальчук Р В, Урусов В С, Юдинцева Т.С. Мессбауэровские исследования гранатов и цирконолитов как матриц для захоронения радиоактивных отходов // Материалы Межд научной конференции «Спектроскопия, Рентгенография и Кристаллохимия минералов», Казань, 27–29 сентября, 2005, С. 210–212
- 12 Юдинцева Т.С Радиационные повреждения структуры минералов группы пирохлора // Тезисы докладов годичной сессии ВМО «Роль минералогических исследований в решении экологических проблем», Москва, 28–20 мая 2002, С 198–199.
- 13 Юдинцева Т.С Кристаллохимия и рентгенография матриц на основе граната для иммобилизации актинидо-содержащих радиоактивных отходов // Материалы XV-го Межд Сопещения по Рентгенографии и Кристаллохимии Минералов Санкт-Петербург, 15–19 сентября, 2003, С 217–218
- 14 Юдинцева Т.С Изоморфизм четырехвалентного тория в структуре ферритных гранатов – потенциальных матриц актинидов // Тезисы докладов Международной конференции по росту кристаллов (НКРК-2004), Москва, 2004, С 516
- 15 Ioudintseva T.S Thorium solubility in the garnet structure phases // Proc “35^{èmes} Journées des Actinides” Vienna University, 2005 P 32
- 16 Livshits T.S., Yudintsev S.V Hydrothermal durability of REEs-actinides waste form with garnet-type structure // Proc 1-st Europ Chemistry Congr , Budapest, 27-31 August, 2006, P 399

Издательство ЦПИ при механико-математическом факультете
МГУ им М В Ломоносова.

Подписано в печать *03.07.07*
Формат 60×90 1/16 Усл печ л *1,5*
Тираж *100* экз Заказ *27*

Отпечатано с оригинал-макета на типографском оборудовании
механико-математического факультета