

Е.В. Соботович¹, Б.Г. Шабалін¹, Ю.О. Тітов², С.Ю. Саєнко³, В.В. Чумак²

1 - Інститут геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України

2 – Київський Національний Університет ім. Т.Шевченка

3 – Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій ННЦ ХФТІ НАН України

МІНЕРАЛОПОДІБНІ МАТРИЦІ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПІРОХЛОРУ ДЛЯ ІММОБІЛІЗАЦІЇ АКТИНОЇДІВ І ЛАНТАНОЇДІВ, ВИДІЛЕНИХ З ВИСОКО- І СЕРЕДНЬОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

VIII Охарактеризовано кристалохімічні і геохімічні властивості пірохлорів з загальною формулою $(Ca, Sr, Th, Ce^{4+}, Gd)VI(Ti, Zr)_2O_7$, що визначають їх придатність для використання у якості матриць для іммобілізації рідкісноземельної і актиноїної фракції високоактивних відходів: ізоморфна ємність, швидкість фазоутворення при синтезі методом термообробки сумісноосаджених компонентів, хімічна і радіаційна стійкість

Вступ

Забезпечення екологічно безпечного і ефективного поводження з радіоактивними відходами (РАВ) є одною з найактуальніших проблем ядерного паливного циклу, а її вирішення – необхідна умова подальшого розвитку атомної енергетики.

Найбільшу небезпеку становлять рідкі високо- і середньоактивні відходи (ВАВ і САВ), що утворюються від радіохімічної переробки опроміненого ядерного палива і містять довгоіснуючі α -випромінюючі актиноїди і продукти їх поділу. Їх зберігання у рідкому стані коштує дорого і є небезпечним, внаслідок значного тепловиділення і корозії металевих ємностей [6]. Актуальною проблемою для України, яку необхідно вирішувати, є проблема не тепловиділяючих водних накопичень і донних відкладань середньої активності об'єкту «Укриття», що характеризуються наявністю актиноїдів – урану ($^{235-238}\text{U}$) і трансуранових елементів ($^{239-240}\text{Pu}$, ^{241}Am) [2].

Іммобілізація таких відходів у тверді стійкі матеріали (консервуючі матриці) є на сьогодні загальноприйнятою у світі практикою запобігання надходження забруднювачів до навколишнього природного середовища.

Дотепер у промисловому масштабі в якості консервуючих матриць використовують боросилікатне або алюмофосфатне скло. З точки зору довгострокової екологічної безпеки скляні матриці не можуть бути використовані для іммобілізації відходів, що містять довгоіснуючі радіонукліди і становлять загрозу впродовж десятків і сотень тисяч років. Недоліком скляних матриць є обмежена ємність до актиноїдів і відносно низькі хімічна та радіаційна стійкість, особливо в умовах α -випромінювання і підвищених температур [19], а захоронення у стабільні геологічні утворення склоблоків з довгоіснуючими α -випромінюючими радіонуклідами вважається небезпечним [16].

Необхідність підвищення екологічної безпеки затверділих форм ВАВ вимагає розробки нових матричних матеріалів для надійної і довгострокової фіксації довгоіснуючих радіонуклідів в умовах тривалої дії опромінення і навколишнього природного середовища. Альтернативою скляним матрицям є кристалічні (мінералоподібні) матриці на основі синтетичних мінералів, природні аналоги яких містять елементи, близькі за властивостями до радіонуклідів відходів (U, Th, продукти їх поділу і рідкі землі (РЗЕ)), і залишаються стійкими впродовж тривалого за геологічним масштабом часі (деякі з них до 4 мільярдів років), довів тим самим свою довгострокову геологічну стабільність.

Кінцевий вибір мінералоподібних матриць для іммобілізації довгоіснуючих радіонуклідів ще не зроблено і залишається вельми актуальним для всіх ядерних держав. Серед мінералоподібних матриць одними з перспективних вважаються пірохлорові матриці [15]. У США в Ліверморській лабораторії ім. Лоуренса разом з Австралійською організацією по ядерній науці і технології розробляється технологія іммобілізації збройного Pu в титанатну матрицю на основі пірохлору (85-90% складає пірохлор) [13].

Від досягнення рівноваги при синтезі матриць залежить їх фазовий склад і розподіл компонентів відходів, що позначається на фізико-хімічних і механічних характеристиках. Відсутність рівноваги в продуктах синтезу призводить до зберігання залишків вихідної шихти або утворення проміжних (метастабільних) фаз, які погіршують властивості матриць. Однією з вимог до технології виготовлення матричних матеріалів є визначення оптимальних параметрів синтезу, що забезпечать отримання матриць з заданими властивостями при найменших енерговитратах.

Об'єкти і методи дослідження

У даному повідомленні досліджено динаміку фазоутворення, ізоморфну ємність до актиноїдів і лантаноїдів та рівноважні параметри синтезу (температура і ізотермічна витримка) пірохлорів з загальною формулою $\text{VIII}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Gd}, \text{Th}, \text{Ce}^{4+})\text{VI}(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{O}_7$, отриманих методом термообробки сумісноосаджених компонентів (СОК) з одночасним введенням в шихту елементів-імітаторів радіонуклідів (Sr^{2+} , Gd^{3+} , Th^{4+} і Ce^{4+}). Проведено попередні експериментальні дослідження хімічної і радіаційної стійкості отриманих матриць, що визначають їх придатність для іммобілізації актиноїдів і лантаноїдів.

Синтез полікристалічних зразків проводили за методикою, приведеною в [9]. Температура синтезу складала 1200°C , а ізотермічна витримка 2-3 години. Керамічний матеріал (таблетки діаметром 10 мм і товщиною 3-4 мм) для визначення розчинності отримано спіканням при 1200°C з ізотермічною витримкою 1-2 години пресованих під тиском 200-300 МПа таблеток з шихти сумісноосаджених компонентів.

Полікристалічні зразки досліджували методами рентгенівської порошкової дифракції (дифрактометр ДРОН-3,0 з випромінюванням $\text{CuK}\alpha$ і Ni фільтром). Для ідентифікації фаз використовували базу даних рентгенівських характеристик PDF [5]. Застосовані також методи рентгеноспектрального електронно-зондового аналізу (РЭММА-102-02 і ИХА-5) і скануючої електронної мікроскопії ("НІТАСНІ" S-806).

Визначення хімічної стійкості проводили за тестом МСС-2 [12] в автоклавах при температурі 150°C за допомогою атомно-емісійного методу (спектрометр "Spectroflame Modula-S"). Для реалізації умов γ -опромінення отриманих керамічних матеріалів було використано гальмове опромінення, що генерується на лінійному прискорювачі електронів.

Експериментальні результати та їх обговорення

На основі аналізу кристалохімічних особливостей природних і синтетичних пірохлорів було визначено, що потенційні пірохлорові матриці ВАВ можуть включати три- і чотиривалентні актиноїди (U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+} і Pu^{3+} , Cm^{3+} , Am^{3+}), Zr і РЗЕ, останні як у якості радіонуклідів відходів, так і поглиначів нейтронів [10].

У РЗЕ пірохлорах з загальною формулою $(\text{A}^{3+})_2(\text{B}^{4+})_2\text{O}_7$ (A^{3+} – РЗЕ) лише незначна частина актиноїдів може знаходитись у чотиривалентному стані (до 0,2 формульної одиниці). Збільшення кількості актиноїду у пірохлорах може відбуватися за схемою: $2\text{PZЕ}^{3+} = 2\text{Ca}^{2+} + \text{An}^{4+}$, де An = Th, U, Np, Pu, при якій компенсується заряд пірохлорової ґратки. Кінцевим результатом такого обміну є пірохлор з формулою $\text{VIII}(\text{CaAn}^{4+})\text{VI}(\text{B}^{4+})_2\text{O}_7$, у якій кількість актиноїду в формулі дорівнює одному атому.

Методом термообробки сумісноосаджених гідроксокарбонатів при 1200°C з ізотермічною витримкою 2-3 години синтезовано пірохлори загальною формулою $\text{VIII}(\text{Ca}, \text{Gd}, \text{Th}, \text{Ce}^{4+})\text{VI}(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{O}_7$. Фазовий склад і параметри елементарної комірки кубічної фази зі структурою пірохлору наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Фазовий склад та параметри елементарної комірки пірохлорових матриць (Fd3m, Z=8)

Розрахована формула	Фазовий склад	Параметри комірки	
		a, нм	V, нм ³
Gd ₂ Ti ₂ O ₇	ПХ	1,0170 (3)	1,0519 (9)
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	ПХ	1,0504 (1)	1,1589 (9)
CaCeTi ₂ O ₇	ПХ >>> x (~ 7%)	1,0160 (4) (ПС) 0,3821 (2)	1,0488 (14) (ПС) 0,0558
CaCeZr ₂ O ₇	ПХ >>> ПС (~ 5%)	1,0813 (3) (ПС) 0,4012	1,2641(12) (ПС) 0,0646
CaThZr ₂ O ₇	ПХ >> ПС (~ 25%)	1,1064 (6) (ПС) 0,3986 (5)	1,3543 (20) (ПС) 0,0633 (3)
CaCeZrTiO ₇	ПХ >>> ПС (~ 15%)> x (~ 5%)	1,0682 (3) (ПС) 0,3837 (1)	1,2189 (9) (ПС) 0,0565 (1)
SrCe Zr ₂ O ₇	ПХ >> ПС (~ 23%)	1,0809 (1) (ПС) 0,4102 (1)	1,2627(16) (ПС) 0,0690 (6)
SrCeTi ₂ O ₇	ПС (~ 65%) > ПХ	1,0789 (5) (ПС) 0,3873 (1)	1,2559 (17) (ПС) 0,0581 (1)
SrThZr ₂ O ₇	ПХ >> ПС (~ 40%)	1,1124 (5) (ПС) 0,4098 (2)	1,3764 (20) (ПС) 0,0688 (5)
Ca _{0,5} GdCe _{0,5} ZrTiO ₇	ПХ >> > x (~ 5%)	1,0318 (3)	1,0985 (8)
Ca _{0,5} GdCe _{0,5} Zr ₂ O ₇	ПХ	1,0745 (3)	1,2404(9)
Ca _{0,5} Gd Th _{0,5} Zr ₂ O ₇	ПХ	1,0538 (5)	1,1702 (20)
Ca _{0,5} GdCe _{0,5} Ti ₂ O ₇	ПХ	1,0160 (4)	1,0488 (15)
Ca _{0,81} Gd _{0,23} Ce _{0,59} Zr _{0,28} Ti _{2,06} O ₇	ПХ >>> x (~ 5%)	1,0118 (3)	1,0357 (9)

Примітка. Тут і в табл.2. ПХ – фаза зі структурою пірохлору, ПС – перовськіт; x – неідентифікована фаза.

Для визначення рівноважних параметрів синтезу проведено спеціальне дослідження динаміки фазоутворення в процесі синтезу пірохлорових матриць цільового складу (CaCe)Zr₂O₇ і (CaCe)ZrTiO₇. Показником досягнення рівноваги слугували незмінність фазового складу зразка (рентгенівська дифрактограма) при підвищенні температури і/або часу ізотермічної витримки, а також значення параметру елементарної комірки пірохлору.

Експерименти проводили при 1100 з ізотермічною витримкою 1, 2, 3, 4 і 5 годин, 1200 – 2,5 години і 1300°C – 2 години (рис.1). Пірохлор є основною фазою у зразках, отриманих при цих температурах. Присутній також перовськіт. Інших фаз за даними рентгенофазового аналізу не виявлено. З підвищенням температури термообробки з 1100 до 1300°C кількість фаз у зразках не змінюється. Вміст перовськіту (за відношенням основних відбитків для пірохлору 222 і 110 перовськіту) у зразках (CaCe)Zr₂O₇ і (CaCe)ZrTiO₇ досягає відповідно 5-6 і 15-17% за масою. Зразки, отримані при 1100°C і витримці 2, 3, 4 і 5 годин, характеризуються ідентичними рентгенограмами і параметрами комірки, тобто фазовий склад зразків при цих параметрах синтезу не змінюється.

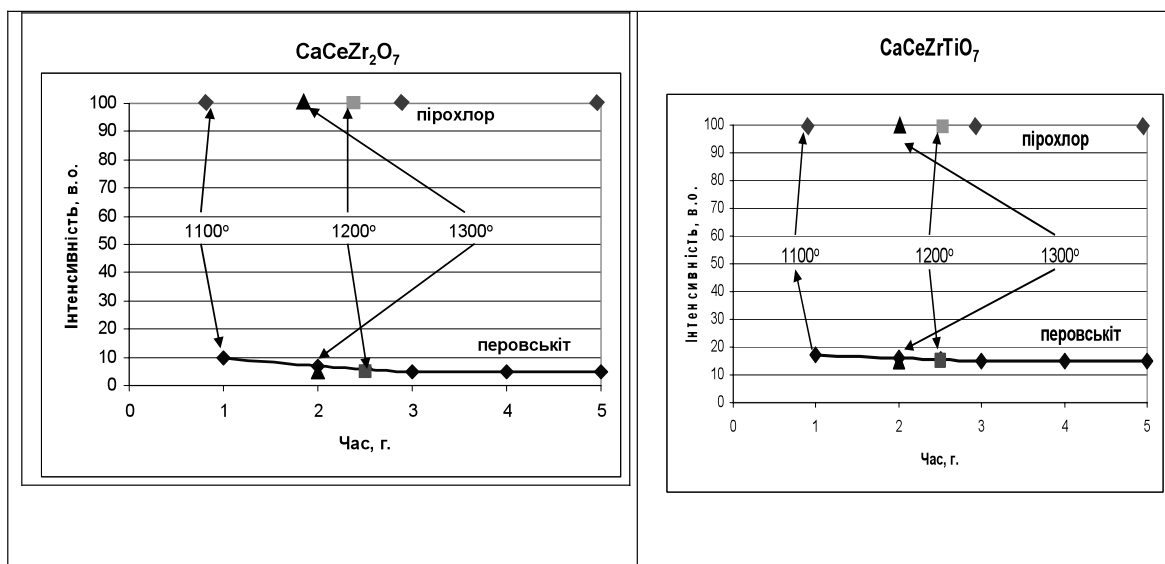


Рис. 1. Залежність інтенсивностей рефлексів рентгенограм від часу синтезу пірохлорових матриць.

Дослідження динаміки фазоутворення в процесі синтезу пірохлорових матриць методом термообробки шихти СОК у системах різного складу показало, що процес кристалізації шихти відбувається при більш низьких температурах (на 300-400°C) і вимагає набагато меншої ізотермічної витримки (3-4 години) (табл. 2), ніж при спіканні відповідних вихідних оксидів (карбонатів), тим самим показана можливість застосування нових енергозберігаючих методик для отримання пірохлорових матриць. При цьому досягається висока ступінь гомогенності отриманих зразків і малі розміри мікрочастінок, які забезпечують гарну спікаємість кінцевого полікристалічного продукту при отриманні керамічного матеріалу. Факт зниження температури і зменшення тривалості синтезу пірохлорових матриць методом термообробки шихти СОК пояснюється (поряд з ефектом Хедвалла) хімічною взаємодією у процесі сумісного осадження і утворенням так званих контактних сполук між сумісноосадженими фазами.

Таблиця 2. Фазоутворення в процесі синтезу пірохлорових матриць у системах різного складу

Склад цільової фази	ХПС з шихти вихідних оксидів		ХПС з шихти сумісноосаджених компонентів	
	Параметри рівноваги, Т°С (годин)	Фазовий склад	Параметри рівноваги, Т°С (годин)	Фазовий склад
$Gd_2Ti_2O_7$	1400°C (1) 1300°C (1-3) [3]	ПХ	1200°C (1) 1100°C (1-1,5) 1000°C (2-2,5)	ПХ
$Gd_2(TixZr_{2-x})O_7$ x=0; x=0,1; x=0,2; x=0,3.	1600°C (50) 1500°C (40) 1500°C (40) 1500°C (20) [3]	ПХ	1200°C (2-3)	ПХ
$CaCeTi_2O_7$	1400 С (3-5) 1300°C (15 год.) 1200°C (>20 год.) [10]	ПХ>ПС, CeO ₂ ,	1200°C (3.)	ПХ>>> x (~ 10%)
$SrThZr_2O_7$	1550°C (15) 1500°C (20) [10]	ThO ₂ , ПС	1200°C (3)	ПХ >> ПС (~ 35%)

У більшості вивчених зразків основною фазою була фаза пірохлору, за винятком Sr-вміщуючих зразків цирконатних і титанатних пірохлорів, де поряд з пірохлором виявлено перовськітову фазу на основі CaZrO_3 (для цирконатних) і – CaTiO_3 (титанатних) (табл.1). Склад пірохлорів близький до цільових (розрахованим формулам, на основі яких розраховувався валовий склад зразків). Вміст CeO_2 і Gd_2O_3 в (Ce,Gd)-пірохлорах складає від 15,9 до 26,3 і від 10,8 до 39,8% за масою відповідно, вміст CeO_2 в (Ce)-пірохлорах досягає 36,3-44,4%, вміст ThO_2 в (Th)-пірохлорах складає 46,6, а в (Th,Gd)-пірохлорах – 22,5%. Для порівняння відмітимо, що максимальний вміст актиноїдів і лантаноїдів у синтетичних цирконолітах наближений до ізоморфної ємності мінералу і складає для актиноїдів 20-25 (% за масою оксидів) і 12-15 – для суми лантаноїдів [4].

Заміщення Ca на Th для отримання пірохлорів складу $(\text{CaTh})(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$ робить структуру пірохлору нестійкою зі зменшенням вмісту цирконію. При синтезі цирконатного Ca-Th пірохлору складу $\text{CaThZr}_2\text{O}_7$ поряд з пірохлором утворюється приблизно 25% перовськітової фази, параметр комірки якої (0,3986 нм) менший від аналогічного значення для перовськіту складу CaZrO_3 (0,4010 [8]). Це можна пояснити входженням меншого за іонним радіусом Th ($R^{\text{VI}}\text{Th}=0,094$; $R^{\text{VIII}}\text{Th}=0,105$ [20]) порівняно з Ca ($R^{\text{VIII}}\text{Ca}=0,112$) у структуру перовськіту. Навпаки, при заміщенні Ca на Ce^{4+} ($R^{\text{VIII}}\text{Ce}^{4+}=0,097$) вміст перовськітової фази зменшується на 10-20% і в більшому ступені це спостерігається для цирконатного пірохлору ($\text{CaCeZr}_2\text{O}_7$). Незначні домішки перовськітової фази (~ 5%) мають практично однаковий з CaZrO_3 параметр комірки (0,4012 нм). Тобто, входження Ce в структуру перовськіту за даними рентгенівського аналізу не спостерігається. Зі збільшенням вмісту Ti (сполуки CaCeZrTiO_7 і $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$) параметри комірки пірохлору і перовськіту зменшуються. Для складу $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$ (0,3821 нм) він практично дорівнює параметру перовськіту складу CaTiO_3 (0,3826 нм [8]).

Одночасне заміщення Ca на Gd і Th (Ce^{4+}) для отримання матриць складу $\text{Ca}_{0,5}\text{GdTh}_{0,5}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_{0,5}\text{GdCe}_{0,5}\text{Zr}_2\text{O}_7$ і $\text{Ca}_{0,5}\text{GdCe}_{0,5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ приводить до утворення тільки пірохлорової фази.

У випадку ж заміни Ca на Th (Ce^{4+}) і Sr для отримання матриць складу $\text{SrCeZr}_2\text{O}_7$, $\text{SrThZr}_2\text{O}_7$ і $\text{SrCeTi}_2\text{O}_7$ поряд з пірохлором утворюється приблизно 23, 30 і 65% перовськітової фази відповідно. Параметри комірки пірохлорів і перовськітів узгоджуються з іонними радіусами катіонів. Найменший параметр комірки пірохлору спостерігається для матриць складу $\text{SrCeTi}_2\text{O}_7$, найбільший – $\text{SrThZr}_2\text{O}_7$ (табл.1). Порівняння параметрів комірки перовськітів показує, що для матриць складу $\text{SrThZr}_2\text{O}_7$ параметр комірки перовськіту практично відповідає значенню для перовськіту складу SrZrO_3 (0,4099 нм [8]). З цього можна передбачити практично повне входження Th за даних умов синтезу в додекаедричну позицію структури пірохлору. Церій, на відміну від Th, може знаходитись як в октаедричній позиції перовськіту (матриця складу $\text{SrCeZr}_2\text{O}_7$, параметр комірки перовськітової фази дорівнює 0,4102 нм), так і додекаедричній позиції структури пірохлору (матриця складу $\text{SrCeTi}_2\text{O}_7$, параметр комірки перовськітової фази дорівнює 0,3873 нм).

Значна нестехіометричність розрахованих і отриманих сполук зі структурою пірохлору, наявність інших фаз в отриманих зразках, а також функціональні характеристики кераміки на їх основі визначаються, насамперед, обраним методом синтезу, вихідними речовинами, умовами і параметрами синтезу. Зразки, отримані методом термообробки сумісноосаджених компонентів, і керамічні матеріали на їх основі є практично однофазними, щільність кераміки близька до теоретичної, практично відсутня мікропористість. У зразку спеченої з шихти СОК кераміки, аналогічної за складом матеріалу Ліверморської лабораторії ім. Лоуренса (СаО–11,7, Gd_2O_3 –10,8, TiO_2 –42,4, ZrO_2 –8,8, CeO_2 –26,3% за масою [7]), основною фазою є кубічна фаза зі структурою пірохлору (> 90%) з незначними домішками непроіндиційованої фази (~ 5%, рефлекс при $2\theta=27,80$) (рис.2). При перерахунку складу пірохлору на формулу з 7 іонами кисню або сумою катіонів, рівною 4, для дотримання балансу зарядів необхідно допустити існування незначної кількості церію у валентному стані +3 або фаза пірохлору є дефіцитною до кисню.

Аналогічна за складом кераміка, яка отримана методом термообробки вихідних оксидів при 1400°C і витримкою 2 години (сам процес нагрівання, ізотермічної витримки і охолодження складав біля 21 години), містила кубічну фазу зі структурою пірохлору (<70% за

об'ємом), цирконоліт (~25%) і перовськіт (~8-10%) [7]. До того ж СЕМ зображення демонструє, на відміну від зразків кераміки СОК, мікропористу текстуру.

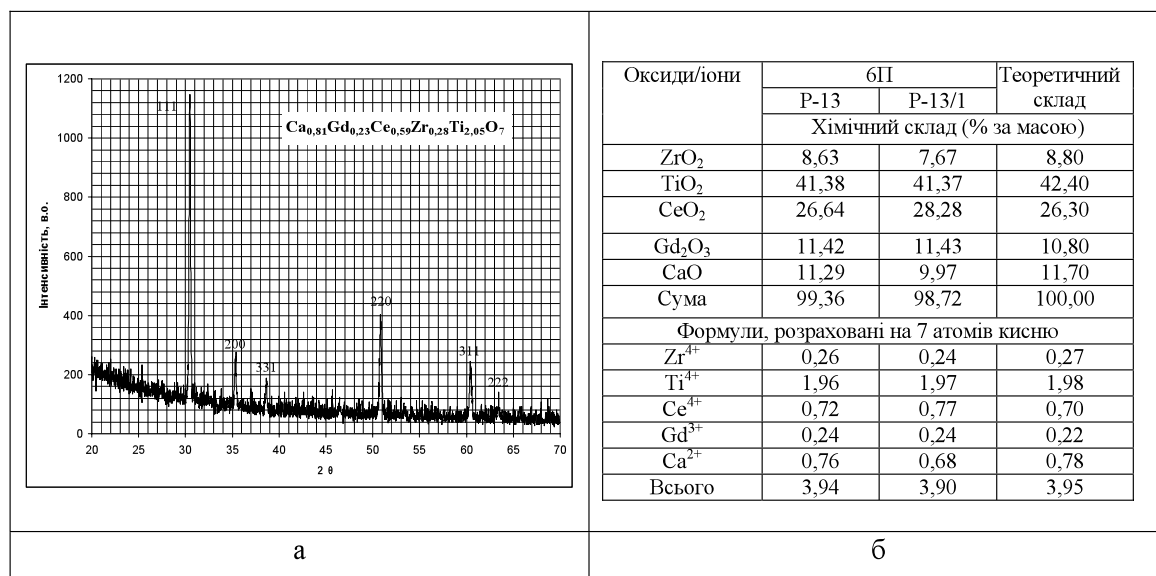


Рис. 2. Дифрактограма (а), усереднений склад та хімічна формула пірохлору (б) (останній зразок у табл. 1).

Це саме стосується Ca-Th і Sr-Th пірохлорів. Останні взагалі не були отримані термообробкою вихідних оксидів при температурах 1500-1550°C і витримці до 20 годин, навіть з великими іонами Zr⁴⁺ в позиції з к.ч.=6, не дивлячись на відповідність відношення радіусів іонів умовам геометричної стабільності структури пірохлору [10]. З шихти стехіометричного складу SrThZr₂O₇ замість пірохлору утворюються оксиди зі структурою флюориту на основі ThO₂ і перовськіту, у той час як термообробка шихти СОК аналогічного складу при 1200°C і витримці 2 години, приводить до утворення пірохlorової і перовськітової фаз (див. табл. 1).

Одними з найважливіших характеристик пірохлорів як матричного матеріалу для іммобілізації РАВ, поряд з ізоморфною ємністю і механічними характеристиками, є радіаційна і хімічна стійкість.

Радіаційну стійкість структури природних і синтетичних пірохлорів, до складу яких входили актиноїди, і перехід їх в аморфний стан було досліджено в багатьох роботах. Встановлено, що природні мікроліти віком 1300 мільйонів років аморфізуються за дози 5÷15·10¹⁹ α-розп./г [14], а природні пірохлори (вміст UO₂ – від 0,5 до 8,2%, ThO₂ – від 0,5 до 6,1%) віком від 200 до 2600 мільйонів років – за дози 10¹⁹ α-розп./г [4]. Одним із важливих висновків таких досліджень було встановлення того факту, що мінерали групи пірохлору продовжують міцно утримувати радіоеlementи навіть після того, як вони стали аморфними у результаті α-розпаду материнських і дочірніх елементів. Синтетичний Gd₂Ti₂O₇ з приблизно 3% за масою ізоотопу ²⁴⁴Sm повністю аморфізуються за дози 3,4·10¹⁸ α-розп./г [21], а Pu-вміщуючий титанатний пірохлор, легований 8,7% ²³⁸Pu, – 2,2·10¹⁸ α-розп./г [11] або 2,4·10¹⁸ α-розп./г [1]. Цирконатний пірохлор Gd₂Zr₂O₇ аморфізуються за дози 3·10²⁰ α-розп./г [17]. Основні висновки, що впливають з наведених даних, зводяться до наступних:

- заміщення Ti на Zr приводить до збільшення радіаційної стійкості (можливо за рахунок утворення неупорядкованої структури флюоритового типу);
- величини критичної дози опромінення синтетичних зразків в декілька разів менші ніж у їх природних аналогів за рахунок часткового відновлення радіаційних порушень у структурі мінералів в результаті теплового впливу впродовж часу їх існування;
- захоронення ВАВ у вигляді кристалічних (мінералоподібних) матриць у глибоких підземних сховищах впродовж мільйону років призведе до підвищення критичної дози аморфізації у 2-3 рази через наявність тепловиділення відходів і природного геотермічного градієнту

[18]. З цього випливає, що тривалість руйнування кристалічної структури матриць близька до метаміктизації їх природних аналогів

Радіаційна стійкість пірохлорів також підтверджується практичною незмінністю рентгенограм вихідних і γ -опромінених зразків (максимальна поглинена доза складала $2,3 \cdot 10^7$ Гр) на лінійному прискорювачі електронів.

Для розробки технології підземного захоронення ВАР важливого значення набуває оцінка хімічної стійкості кераміки в умовах реального геологічного середовища місць захоронення. Швидкість вилугування елементів (Ca, U, Zr, Ti, Nd) при 95°C у водних розчинах з кераміки синрок-F (95% складає пірохлорова фаза), яка містить 9% імітаторів ВАР, складає 10^{-2} - 10^{-3} г/м² за добу, що на 2-3 порядки менше за аналогічні величини для скляних матриць [19].

Попередні результати експериментів щодо вилугування кераміки на основі пірохлору (Ca, Hf, Pu, U, Gd)₂Ti₂O₇, яка містила 10% плутонію і 0,1% америцію, у підземних водах гранітоїдних порід показали, що масова втрата актиноїдів із керамічних матриць на основі пірохлору складала $9 \cdot 10^{-3}$ г/м² для плутонію і $4 \cdot 10^{-2}$ – америцію [11]. Близькі дані щодо вилугування основних елементів отримано нами при підвищених температурах для пірохлорової кераміки складу Ca_{0,5}GdCe_{0,5}ZrTiO₇ (рис.3). Випробування по взаємодії з водою впродовж 1,3,7,14 і 28 діб при 150°C проводили в автоклаві з тefлоновим вкладишем, куди зразки розміщали у відкритих платинових контейнерах. Зразки кераміки після випробувань не змінили зовнішнього вигляду і фазового складу. Як видно з рис.3 найменш міцно кераміка утримує кальцій, а гадоліній і церій займають проміжне положення. Концентрація Zr і Ti в розчині була нижче порогу, що вимірюється індуктивно зв'язаною спектроскопією. Причина, що сприяє низькому вилугуванню Ti і Zr, може бути пов'язана з міцністю зв'язків Ti(Zr)O₆ –октаєдрів, які формують структуру пірохлору, а також з утворенням дуже малорозчинних у воді фаз TiO₂ (анатаз) і ZrO₂ (баделейт), які пасивують подальше вилугування як Ti і Zr, так, можливо, і ін. елементів.

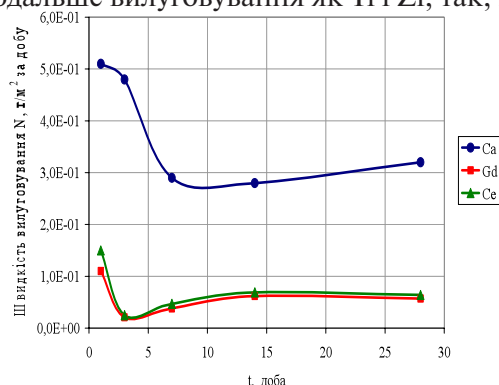


Рис. 3. Кінетика вилугування елементів зі зразка пірохлорової кераміки складу Ca_{0,5}GdCe_{0,5}ZrTiO₇.

Висновки

1. Охарактеризовано кристалохімічні і геохімічні властивості пірохлорів з загальною формулою $\text{VIII}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Gd}, \text{Th}, \text{Ce}^{4+})\text{VI}(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{O}_7$, що визначають їх придатність для використання у якості матриць для іммобілізації рідкісноземельної і актиноїдної фракції високоактивних відходів: ізоморфна ємність, швидкість фазоутворення при синтезі методом термообробки сумісноосаджених компонентів, хімічна і радіаційна стійкість;

2. Рівноважні значення температури і часу отримання пірохлорів методом термообробки сумісноосаджених компонентів значно нижчі, ніж параметри синтезу матриць термообробкою відповідних вихідних оксидів. Тим самим показана можливість зниження енерговитрат при синтезі пірохлорових матриць і підвищення ефективності їх виробництва;

3. У склад пірохлорів може входити до 46 % за масою актиноїдів, а одночасний вміст актиноїдів і рідкісноземельних елементів може досягати 50 мас.%, що у 2-2,5 рази перевищує ємність цирконолітів до цих компонентів. Установлено, що заміщення Ca на Th робить структуру пірохлору нестійкою зі зменшенням вмісту цирконію, а при заміщенні Ca на Ce⁴⁺ вміст перовськітової фази зменшується і в більшому ступені це спостерігається для цирконатного пірохлору. Одночасне заміщення Ca на Gd і Th (Ce⁴⁺) приводить до утворення практично тільки пірохло-

рової фази. У випадку ж заміни Са на Th (Ce^{4+}) і Sr для отримання матриць складу $SrThZr_2O_7$, $SrCeZr_2O_7$ і $SrCeTi_2O_7$ поряд з пірохлором утворюється відповідно 25, 30 і 65% перовськітової фази. При цьому швидкість утворення пірохлорових матриць максимальна для титанатних пірохлорів і значно повільніша для цирконатних систем;

4. Стійкість при взаємодії з водними розчинами кераміки на основі штучних аналогів пірохлору переважає промислове боросилікатне і алюмофосфатне скло і не поступаються іншим консервуючим мінералоподібним матрицям — цирконоліту і монациту. За відновних умов з близько нейтральними величинами водневого показника, характерних для глибинних могильників захоронення високоактивних відходів у кристалічних породах, пірохлорові матриці мають низьку розчинність і здатні міцно утримувати впродовж тривалого часу довгоіснуючі радіонукліди.

5. Опромінення γ -квантами до доз $\sim 2,3 \cdot 10^7$ Гр синтетичних аналогів пірохлору та твердих розчинів на їх основі показало відсутність в них процесів радіаційної аморфізації, а мікроструктура керамічних матеріалів на їх основі не зазнає будь-яких змін після γ -опромінення.

1. Волков Ю.Ф., Томилин С.В., Лукиных А.Н. и др. Изучение титанатной керамики на основе пироклора как формы иммобилизации избыточного плутония. I. Радиационная устойчивость // Радиохимия. — 2004. — Т. 46. — № 4. — С. 322–328.
2. Ключников А.А., Пазухин Э.М., Шигера Ю.М. и др. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними. — К.: Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2005. — 487 с.
3. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Стефановский С.В. и др. Особенности фазообразования при синтезе матриц актиноидов // Докл. РАН. — 2002. — Т. 383. — № 1. — С. 95–98.
4. Омеляненко Б.И., Лившиц Т.С., Юдинцев С.В., Никонов Б.С. Природные и искусственные минералы-матрицы для иммобилизации актиноидов // Геология рудных месторождений. — 2007. — Т. 49. — №3. — С. 195–218.
5. Рентгеновская база данных PCPDFWIN 2.02. JCPDS-ICDD. — 1999.
6. Росман Г.И., Быховский Л.З., Самсонов Б.Г. Хранение и захоронение радиоактивных отходов (системный обзор). — М.: ВИМС, 2004. — 240 с.
7. Соболев И.А., Мясоедов Б.Ф., Стефановский С.В. и др. Влияние условий синтеза на фазовый состав и строение уран- и плутонийсодержащих керамик на основе цирконолита и пироклора // Радиохимия. — 2001. — Т. 43. — № 2. — С. 113–118.
8. Фесенко Е.Г., Филатьев В.С., Куприянов М.В. К кристаллохимии кислородсодержащих перовскитов // Сегнетоэлектрики. — Ростов-на-Дону: Из-во Ростовского университета, 1978. — С. 63–108.
9. Шабалин Б.Г., Сиротенко Г.І. Умови синтезу та особливості фазоутворення пірохлорових матриць для іммобілізації високоактивних відходів // Збірник наукових праць ІГНС НАН та МНС України. — 2004. — № 9. — С. 59–62.
10. Юдинцев С.В. Структурно-химический подход к выбору кристаллических матриц для иммобилизации актиноидов // Геология рудных месторождений. — 2003. — Т. 43. — № 2. — С. 172–188.
11. Bugacov B., Anderson E., Zamoryanskaya M. et al. Behavior of ^{239}Pu -doped ceramics based on cubic zirconia and pyrochlore under radiation damage // J. of Nuclear science and technology. — 2002. — № 3. — P. 733–736.
12. Chemical durability and related properties of solidified high-level waste forms. Technical reports. Series № 257 // IAEA. Vienna. — 1985. — 168 p.
13. Ebbinghaus B.B., VanKonynenburg R.A., Ryerson F.J. et al. Ceramic formulation for the immobilization of plutonium // Proceed. Intern. Conf. Waste Management '98. Tucson, Arizona, USA. 1-5/03/1998. — 1998. CD — version, Rep. 65–04.
14. Ewing R.C., Weber W.J., Clinard F.W. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste // Intern. Rev. Journal. — 1995. — V. 29. — № 2. — P. 63–127.
15. Ewing R. Nuclear waste forms for actinides // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. — 1999. — V. 96. — P. 3432–3439.
16. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Scientific and technical basis for geological disposal of radioactive wastes. Technical Reports Series ISSN 0074-1914. — No. 413. — IAEA. — Vienna. — 2003. — 81 p.
17. Lian J., Wang L.M., Chen J. et al. Heavy ion irradiation of zirconate pyrochlores // Proc. of sympos. "Sci. Bas. Nucl. Waste Management XXV", Warrendale: MRS. — 2002. — V. 713. — P. 507–512.
18. Lumpkin G.R., Ewing R.C., Williams C.T. et. al. An overview of the crystal chemistry, durability, and radiation damage effects of natural pyrochlore // Proc. of sympos. "Sci. Bas. Nucl. Waste Management XXIV". Warrendale: MRS. — 2001. — V. 663. — P. 921–924.
19. Ringwood A.E. Disposal of high level nuclear wastes: a geological perspective // Mineralogical magazine. — 1985. — V. 49. — P. 159–176.
20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. — 1976. — A 32. — P. 151–167.
21. Weber W.J., Matzke H. J. Radiation effects in actinide host phases // Radiat. Effects. — 1986. — V. 98. — P. 93–99.

Соботович Э.В., Шабалин Б.Г., Саенко С.Ю., Чумак В.В. МИНЕРАЛОПОДОБНЫЕ МАТРИЦЫ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНОИДОВ И ЛАНТАНОИДОВ, ИЗВЛЕЧЁННЫХ ИЗ ВЫСОКО- И СРЕДНЕАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Охарактеризованы кристаллохимические и геохимические свойства пироклоров с общей формулой $^{VIII}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Th}, \text{Ce}^{4+}, \text{Gd})^{VI}(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{O}_7$, которые определяют их пригодность для использования в качестве матриц для иммобилизации редкоземельной и актиноидной фракций высокоактивных отходов: изоморфная ёмкость, скорость фазообразования при синтезе методом термообработки совместно осаждённых компонентов, химическая и радиационная стойкость.