

## СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ И ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ РАО

© 2019 г. А. Р. Котельников<sup>а\*</sup>, Г. М. Ахмеджанова<sup>а</sup>, Н. И. Сук<sup>а\*\*,</sup>  
К. В. Мартынов<sup>б</sup>, О. Т. Гавлина<sup>с</sup>, В. А. Суворова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН  
Россия, 142432 Московская область, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4

<sup>б</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
Россия, 119071 Москва, Ленинский просп., 31

<sup>с</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Химический факультет

Россия, 119991 Москва, Ленинские Горы, 1  
e-mail: \*kotelnik@iem.ac.ru; \*\*sukni@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 19.12.2018 г.

После доработки 01.04.2019 г.

Принята к публикации 01.04.2019 г.

Для развития методов захоронения радиоактивных отходов в породах земной коры предложена концепция фазового и химического соответствия в системе матричный материал–вмещающая порода. Этот принцип позволяет проводить направленный синтез определенных минеральных матриц. Были экспериментально синтезированы матричные материалы — твердые растворы минералов для иммобилизации щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов — радионуклидов. Исследованы свойства ряда твердых растворов минералов. Изучены возможности переработки графита в устойчивые матрицы. Разработаны методы фиксации и разделения благородных металлов (компонентов РАО) и галогенидов (Br, I). Рассмотрены проблемы переработки стекольных матричных минералов (боросиликатных и алюмофосфатных стекол) в стабильные кристаллические матричные материалы. Представлены методы переработки стекольных матриц в минеральные матричные материалы.

**Ключевые слова:** матричные материалы, радиоактивные отходы, сорбция, фазовая трансформация, твердые растворы минералов, боросиликатные и алюмофосфатные стекла

DOI: 10.31857/S0016-752564101047-1063

Научно-технический прогресс невозможен без развития ядерной техники. В различных областях деятельности — промышленности, медицине, науке, сельском хозяйстве и др. — использование радиоактивных изотопов все более расширяется, в нашей стране и за рубежом строятся новые АЭС, что сопровождается и ростом количества опасных радиоактивных отходов (РАО). Большая часть РАО образуется за счет работы энергетических и транспортных ядерных реакторов, использующих энергию деления ядер актинидов. В связи с этим обезвреживание и локализация радиоактивных отходов является крупнейшей технической, экономической и социальной проблемой.

К настоящему времени общие принципы решения проблемы обезвреживания РАО в основном ясны. Генеральная линия состоит во включении компонентов РАО в состав химически

и механически стойких матриц, и последующем размещении в подземных хранилищах до полного распада радионуклидов или приближении их активности к уровню окружающего естественного фона. Еще в середине прошлого века было впервые предложено включать окислы продуктов деления в стекловидную матрицу, так как стекло, будучи нестехиометрическим соединением, в жидком состоянии способно растворять, а при последующем охлаждении (и отверждении) прочно удерживать сложную смесь продуктов деления. Получаемый продукт обладает относительно высокой химической и радиационной стойкостью. Сейчас для фиксации РАО широко используются два вида стекла — алюмофосфатное и боросиликатное. Однако до сих пор остается нерешенной главная проблема стекла — его термодинамическая нестойкость, которая проявляется в кристаллизации

стекла (расстекловывании) под действием повышенной температуры, обусловленной радиоактивным распадом. Явления девитрификации ухудшают первоначальные свойства продукта, в частности, возрастает скорость его выщелачивания. Согласно экспериментальным исследованиям (Шаповалов, 1993), в гидротермальных условиях при 350°C и 0.2 кбар алюмофосфатные стекла полностью кристаллизуются с выносом элементов радиоактивных отходов в раствор за относительно короткое время. Кроме того, за счет образования кристаллических фаз с суммарной меньшей изоморфной емкостью, чем у стекла, часть радионуклидов может переходить в водные растворы, представляющие опасность для биосферы.

В нашей работе рассматриваются две основные проблемы иммобилизации РАО: 1) синтез минеральных матричных материалов для фиксации радионуклидов (на основе твердых растворов породообразующих и акцессорных минералов); 2) переработка стекольных матриц в устойчивые минеральные матрицы.

#### **Синтез минеральных матричных материалов для фиксации радионуклидов (на основе твердых растворов породообразующих и акцессорных минералов)**

Решение первой задачи предусматривает создание матричных материалов, устойчивых в условиях длительного хранения в породах земной коры. Для разработки минеральных матриц нами впервые сформулирован принцип фазового и химического соответствия в системе матрица–вмещающая порода, позволяющий проводить целенаправленный синтез определенных минеральных матриц (Котельников и др., 1993).

Были разработаны следующие требования к матричным материалам:

1) способность связывать и удерживать в виде твердых растворов возможно большее число радионуклидов и продуктов их распада в течение длительного (по геологическим масштабам) времени;

2) устойчивость материалов по отношению к процессам физико-химического выветривания в условиях захоронения (длительного хранения);

3) комплекс физико-механических свойств, которые необходимо иметь любому матричному материалу: механическая прочность, высокая теплопроводность, малые коэффициенты те-

плового расширения, устойчивость к радиационным повреждениям;

4) технологическая схема их производства должна быть максимально простой;

5) матричный материал должен по своим качествам удовлетворять концепции фазового и химического соответствия в системе матрица–раствор–вмещающая порода.

В нашей работе мы решили применить метод так называемого «мокрого» процесса, позволяющий проводить управляемую фиксацию радионуклидов на минеральных сорбентах при нормальных условиях, позволяющий резко снизить *P–T*-параметры синтеза матричных материалов. Общая схема процесса может быть представлена следующим образом: водный раствор элементов РАО → сепарация РАО на группы элементов → сорбция из водных растворов, реакции осаждения, реакции замещения → фазовая трансформация → минеральная матрица для размещения в породах земной коры.

Для размещения элементов РАО в породах земной коры нами разработана концепция фазового и химического соответствия в системе матрица–вмещающая порода, которая позволяет рассчитывать на устойчивость матриц в течение длительного по геологическим масштабам времени —  $\sim n \times 10^5$  лет (Котельников и др., 1994; Котельников, 1997). Минералы хороши для использования их в качестве матричных материалов, так как они являются главными компонентами земной коры и устойчивы в ней миллионы лет. Их устойчивость к гидролитическому выщелачиванию достаточно высока (Котельников и др., 1999). В табл. 1, 2 приведены составы природных и синтетических минералов, для которых проведено исследование скоростей выщелачивания по методике МСС-1. Данные скоростей выщелачивания для ряда природных (а также синтетических) минералов представлены в табл. 3. Показано, что, например, полевые шпаты и фельдшпатоиды (плагиоклаз, ортоклаз, санидин, скаполит) имеют среднюю интегральную скорость выщелачивания около  $0.0071 \pm 0.0025$  г/м<sup>2</sup> в сутки. В то же время устойчивость нефелина существенно ниже:  $0.027 \pm 0.008$  г/м<sup>2</sup> в сутки. Для размещения элементов РАО в минеральных матрицах необходимо использовать правила изоморфных замещений, которые осуществляются в основном по подгруппам таблицы Менделеева. Поэтому предварительно необходимо разделение РАО на группы элементов, близкие по геохимическим

**Таблица 1.** Составы природных минералов, для которых были изучены скорости выщелачивания по методике МСС-1

Оксид, мас. %	<i>Pl</i> <sup>1)</sup>	<i>Fsp-Ort</i>	<i>Sca</i>	<i>Ne</i>	<i>Ap</i>	<i>Fsp-San</i>
Na <sub>2</sub> O	4.91	0.81	3.11	16.42	-	1.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.91	17.80	29.12	32.32	-	18.37
SiO <sub>2</sub>	55.71	65.43	45.31	45.62	-	65.04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	42.03	-
K <sub>2</sub> O	0.61	16.48	0.31	5.52	-	14.55
CaO	10.88	-	18.54	-	55.27	-

Коэффициенты кристаллохимических формул минералов<sup>2)</sup>

Na	0.430	0.072	0.909	0.779	-	0.166
Al	1.487	0.962	5.170	0.932	-	0.997
Si	2.520	3.002	6.831	1.117	-	2.997
P	-	-	-	-	3.003	-
K	0.035	0.964	0.060	0.172	-	0.855
Ca	0.527	-	2.994	-	4.997	-

Примечания. 1) минералы: *Pl* — плагиоклаз (лабрадор с Украины, Житомирская обл.), *Fsp* — ортоклаз (Акча-Тау), *Sca* — скаполит (м-е Питкяранта), *Ne* — нефелин (Ловозерский массив), *Ap* — апатит (Хибинь), *San* — санидин из Эйфеля (Германия); 2) коэффициенты кристаллохимических формул минералов рассчитывали: полевые шпаты на 4 катиона, скаполит — на сумму Al + Si = 12, нефелин — на 3 катиона, апатит — на 8 катионов.

характеристикам: (1) щелочные и щелочноземельные элементы (Rb, Sr, Cs, Ba); (2) редкоземельные элементы (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy); (3) редкие и благородные металлы (Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag); (4) металлоиды (Ge, As, Se, Sb, Te); (5) галогены (Br, I); (6) актиниды (U, Np, Pu, Am, Cm). Жидкие радиоактивные отходы представляют собой водный раствор, стабилизированный кислотами. Состав радиоактивных отходов ядерной промышленности подробно рассмотрен в работах (Dickson et al., 1989; Жариков и др., 1993; Котельников, 1997; Котельников и др., 2004). Методы разделения РАО по группам элементов разработаны и реализуются сейчас на ПО «Маяк» для выделения отдельных радионуклидов.

Нами предложены оригинальные методы синтеза минеральных матричных материалов на основе реакций сорбции, метасоматических реакций замещения и реакций осаждения из водных растворов, протекающих при комнатной температуре и давлении. Последующая фазовая трансформация превращает данные материалы в высокоустойчивые минеральные матричные материалы, геохимически совместимые с горными породами предполагаемых полигонов

**Таблица 2.** Составы синтетических минеральных фаз, для которых были изучены скорости выщелачивания по методике МСС-1

Оксид, мас. %	<i>(Na,Sr)-Fsp</i> <sup>1)</sup>	<i>Lop</i> 1108	<i>Lop</i> 1109/2	<i>Crt</i> 1130	<i>Per</i> 1131	<i>AlEu</i> Ст20
Na <sub>2</sub> O	3.77	6.51	6.74	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.50	-	-	-	-	18.46
SiO <sub>2</sub>	47.09	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	3.49	13.48	-
TiO <sub>2</sub>	-	42.48	56.84	29.37	38.88	-
SrO	21.64	-	-	-	34.63	-
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	60.04	13.00	-
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	51.01	33.14	-	-	-
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	3.28	7.09	-	81.54

Коэффициенты кристаллохимических формул минералов<sup>2)</sup>

Na	0.371	0.770	0.700	-	-	-
Al	1.632	-	-	-	-	0.880
Si	2.369	-	-	-	-	-
Ca	-	-	-	0.510	0.820	-
Ti	-	1.950	2.290	3.010	1.660	-
Sr	0.630	-	-	-	1.140	-
Zr	-	-	-	3.990	0.360	-
Ce	-	1.140	0.650	-	-	-
Eu	-	-	0.060	0.330	-	1.120

Примечания. 1) минералы: *(Na,Sr)-Fsp* — синтетический натрий-стронциевый полевой шпат, *Lop* 1108 — синтетический лопарит, *Lop* 1109/2 — синтетический лопарит, *Crt* 1130 — синтетический кальциртит, *Per* 1131 — синтетический перовскит, *AlEu*-Ст20 — синтетический алюминат европия; 2) коэффициенты кристаллохимических формул минералов рассчитывали: лопариты и перовскит — на 6 атомов (O), кальциртит — на 15 атомов (O), алюминат европия — на 3 атома (O).

**Таблица 3.** Предельные значения скоростей выщелачивания, оцененные по методике МСС-1 (lgV). Величина V рассчитывалась в единицах: г/((м<sup>2</sup>·сут))

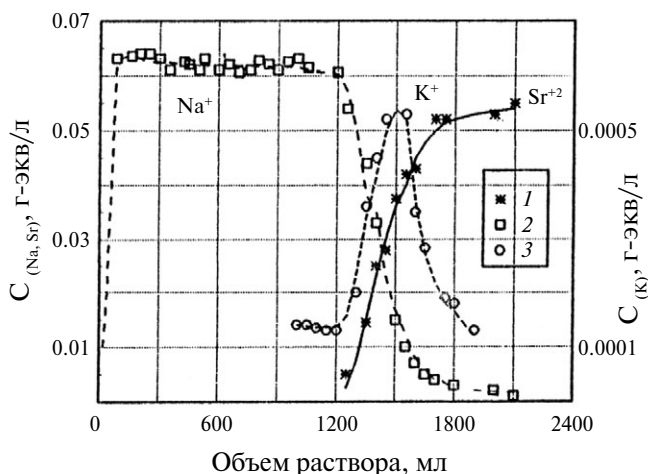
Матрица	Pl <sup>1)</sup>	Fsp– Ort	Sca	Ne	Ap	Fsp– San	Син- рок	(Na,Sr)– Fsp	Cs– Ks	Pol– Ne	Pol– Fsp	Lop 1108	Lop 1109/2	Crt 1130	Per 1131	AlEu Ст20
Длит., сутки	78	78	78	78	78	22	40	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Na	-2.40	-	-2.19	-1.47	-	-1.60	-	-	-	-	-	-2.20	-1.78	-	-	-
Al	-2.36	-2.50	-2.20	-1.63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	-1.56	-2.09	-1.86	-1.58	-	-2.86	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K	-	-1.58	-	-	-	-2.91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-1.80	-	-1.99	-	-2.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-1.57	-1.94	-
Sr	-	-	-	-	-	-	-3.11	-2.38	-	-	-	-	-	-	-1.72	-
Cs	-	-	-	-	-	-	-2.01	-	-1.65	-2.15	-2.70	-	-	-	-	-
Ce	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-5.25	-	-	-
Eu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-4.97	-4.70	-	-3.93

Примечания. 1) минералы: Pl — плагиоклаз (лабрадор с Украины, Житомирская обл.), Fsp — ортоклаз (Акча-Тай), Sca — скаполит (м-е Питкяранта), Ne — нефелин (Ловозерский массив), Ap — апатит (Хибины), San — санидин из Эйфеля (Германия), Синрок — полиминеральная матрица Синрок-С (Ringwood et al., 1988), (Na,Sr)–Fsp — синтетический натрий-стронциевый полево шпат, Cs–Ks — цезий-содержащий кальсилит, Pol–Ne — полиминеральная керамика (поллуцит нефелиновая), полученная методом сорбции и фазовых трансформаций (СФТ-метод), Pol–Fsp — поллуцит — полевошпатовая керамика, полученная методом СФТ, Lop 1108 — синтетический лопарит, Lop 1109/2 — синтетический лопарит, Crt 1130 — синтетический кальцитрит, Per 1131 — синтетический перовскит, AlEu–Ст20 — синтетический алюминат европия.

размещения и захоронения матриц с радионуклидами. На ряд этих методов получены свидетельства на изобретения и патенты РФ. Рассмотрим их последовательно.

**Метод ионообменной сорбции и фазовых трансформаций.** Для проведения опытов по фиксации Sr и Cs использовали технические гранулированные цеолиты NaX (состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и NaA ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) производства НПО ВНИИНП. Выбор обуславливался высокой селективностью этих цеолитов к Sr и Cs и соотношением Al/Si, близким в первом случае к полевым шпатам с гетеровалентным типом изоморфизма (плагиоклазам), во втором — к цезиевому алюмосиликату  $\text{CsAlSiO}_4$ . Подробно метод ионообменной сорбции описан в работах (Котельников и др., 1995; Котельников, 1997). Для моделирования процессов катионообменного замещения были построены кривые выхода при фильтрации раствора стронция через колонку с гранулами цеолита (рис. 1). Экспериментальные данные позволили оптимизировать процесс насыщения цеолита стронцием. Данный метод позволяет вести управляемое замещение натрия на стронций или цезий. Sr- (или Cs-) замещенные цеолиты прессовали в таблетки и в течение 5 ч нагревали до 1000°C и выдерживали в течение 3 суток. Продукты отжига представляли собой плотные керамические материалы ( $d \sim 2.75 \text{ г/см}^3$ ). Стронцийсодержащая керамика

состояла из смеси Na,Sr-полевого шпата ( $X_{\text{Sr}}^{\text{Fsp}} = 0.69$ ) и кварца (рис. 2). Цезийсодержащая керамика представляла собой фазу  $\text{CsAlSiO}_4$ , аналогичную по рентгеновским характеристикам орторомбическому цезиевому алюмосиликату, приведенному в базе рентгеновских данных PDF (#31-0346). Кроме того, на базе цеолитов NaX и NaA были синтезированы керамики с ассоциациями поллуцит + нефелин и поллуцит + полево шпат. Проведенные опыты по устойчивости



**Рис. 1.** Концентрации элементов стронция (1), натрия (2) и калия (3) при фильтрации 0.01N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  через колонку с гранулами цеолита NaX в зависимости от объема пропущенного раствора.

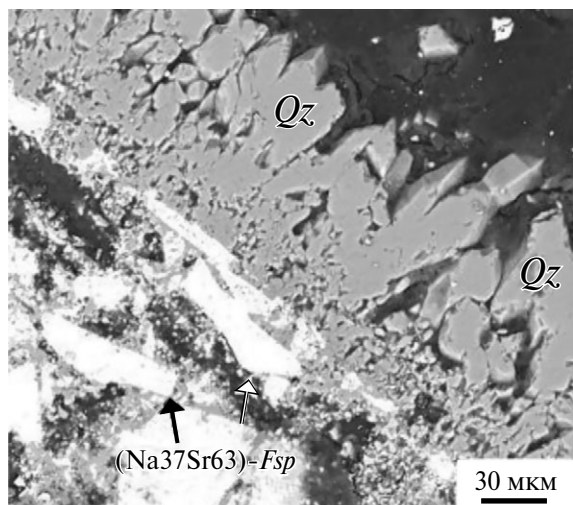


Рис. 2. Синтезированный квазигранитный материал (ассоциация: Sr-полевой шпат + кварц).

к выщелачиванию (методика МСС-1) показали их высокую гидролитическую стойкость, сравнимую с образцами Синрока-С (Ringwood et al., 1988) (рис. 3, табл. 3). Методом сорбции и фазовых трансформаций синтезирована керамика для иммобилизации йода, одним из компонентов этой керамики является йод-содалит (Suvo-

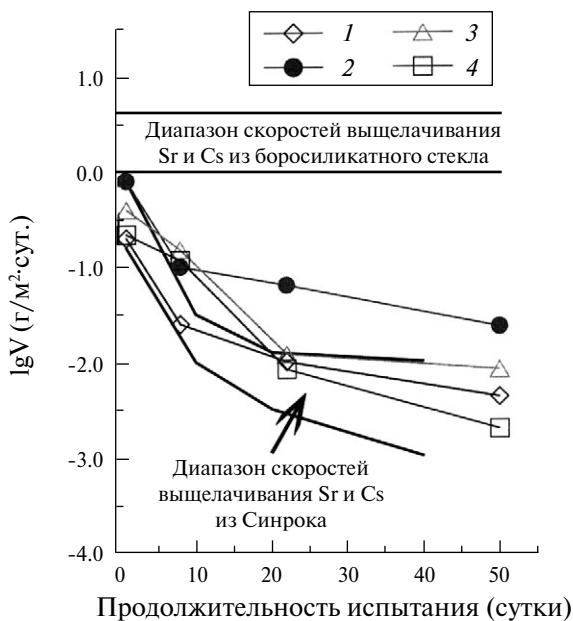
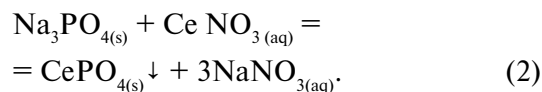
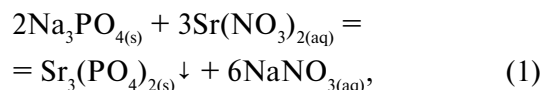


Рис. 3. Результаты теста МСС-1 по выщелачиванию щелочных и щелочноземельных элементов из синтетических матричных материалов. 1 — выщелачивание Sr из синтетического (Na,Sr)-полевого шпата; 2 — выщелачивание Cs из Cs-кальсилита; 3 — выщелачивание Cs из поллуцит-нефелиновой матрицы; 4 — выщелачивание Cs из поллуцит-полевошпатовой матрицы. Сплошные линии — выщелачивание Cs (верхняя) и Sr (нижняя) из Синрока-С.

rova et al., 1997, 1998а, б). Также данный метод был использован при керамизации флотошлама, используемого для фиксации радионуклидов стронция. Сырой флотошлам — продукт биокolloидной технологии извлечения радионуклидов из загрязненных вод. Сухой остаток от термообработки сырого флотошлама обрабатывали избытком азотной и угольной кислот. Выделенный осадок смешивали с керамизирующим материалом, содержащим кремний и алюминий в соотношении равном 1.3–1.4 (каолинит и цеолит), кальцинировали при 720°C, а полученный кальцинат керамизировали под давлением в присутствии воды в герметизированных платиновых ампулах (при температуре до 1100°C). Продукты опытов представляли плотные (2.4–2.7 г/см³) цилиндрики, их состав полностью соответствовал стронциевому полевому шпату (Suvo-rova et al., 1997, 1998).

Использование метода сорбции и фазовых трансформаций имеет ряд преимуществ перед другими методами отверждения радионуклидов: (1) возможность контроля и насыщения цеолитового сорбента элементами РАО; (2) ионный обмен широко применяется в промышленности, что подразумевает хорошее знание технологических особенностей процесса; (3) применение цеолитов различного состава позволяет получать фазы или полифазные образцы (Fsp + Qz) различного состава, удовлетворяющие концепции фазового и химического соответствия (Котельников и др., 1994) выбранных полигонов размещения матриц (определенных горных пород); (4) достаточно простая и безотходная методика сорбции и фазовой трансформации позволяет получать фазы-концентраторы элементов РАО строго определенного состава.

*Синтез матричных материалов методом метасоматических реакций замещения* (Гликин, 1996). Метод позволяет проводить процесс при комнатной температуре и атмосферном давлении. Синтез фосфатов стронция и церия проводили с использованием следующих реакций:



Суть этих реакций состоит в замене кристаллической фазы фосфата натрия малорастворимым фосфатом стронция (церия) и выносом растворимого соединения (нитрата натрия) в водный раствор. Подробно методика описана

в работе (Суворова и др., 2009). Для проведения реакций замещения мы использовали фильтрацию растворов нитратов стронция (церия) через колонки, заполненные модельным или природным гранитом (лейкогранит Спокойненского месторождения) и зернами кристаллического ортофосфата натрия. Простые ортофосфаты стронция ( $\text{Sr}_3[\text{PO}_4]_2$ ) и церия ( $\text{CePO}_4$ ) были синтезированы при избытке растворов нитратов стронция и церия над ортофосфатом натрия. Для ускорения процесса фильтрации на выходе из колонки создавали принудительное разрежение (до  $10^{-1}$  атм). В результате опытов были получены полиминеральные керамические композиции, состоящие из полевого шпата, кварца и фосфатов стронция и церия (рис. 4а, б). Выполненные расчеты параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) Sr-витлопита и Семонацита дали следующие результаты: для синтетического  $\text{Sr}_3[\text{PO}_4]_2$  пространственная группа R3m; ПЭЯ:  $a = b = 5.387(3)[\text{Å}]$ ,  $c = 19.780(4)[\text{Å}]$ ,  $V = 497.1(5)[\text{Å}^3]$ ; для монацита (пространственная группа  $\text{P2}_1/\text{n}$ ):  $a = 6.790(2)[\text{Å}]$ ,  $b = 7.020(5)[\text{Å}]$ ,  $c = 6.467(3)[\text{Å}]$ ;  $\beta = 103.38(3)^\circ$ ,  $V = 299.9(5)[\text{Å}^3]$ . Данные значения ПЭЯ близки к приведенным в картотеке PDF. Ранее была показана высокая устойчивость ортофосфатов щелочноземельных металлов к гидролитическому выщелачиванию (Котельников и др., 1999, 2004; Котельников, 1997). Монацит является аксессуарным минералом магматических и метаморфических пород и без изменений сохраняется в земной коре сотни миллионов лет.

Кроме указанных методов, нами применялся метод горячего изостатического прессования для синтеза минералов. Таким способом были синтезированы перовскит, лопарит, алюминат

европия. Их составы приведены в табл. 2. Исследование скоростей выщелачивания показало их высокую стойкость. Наиболее устойчивыми оказались лопарит и алюминат европия (табл. 3).

*Матрицы на основе коснарита.* В работах (Орлова и др., 1993, 1996) показано, что для иммобилизации элементов РАО (кроме галогенов) могут быть с успехом использованы твердые растворы довольно редкого минерала — коснарита, встречающегося в редкометалльных пегматитах (Brownfield et al., 1993). Коснарит относится к группе ортофосфатов, которые характеризуются широким развитием изоморфизма. Общая формула этих соединений следующая:



где  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ,  $x, y, z, v, w$  могут принимать как целые, так и дробные значения. (A) — одновалентные H, Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Tl; (B) — двухвалентные Be, Ca, Sr, Ba, Cu, Cd, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Eu; (R) — трехвалентные Sc, Y, La, Al, Ga, In, Bi, Cr, Fe, Co, Ce-Lu, Pu-Cm; (M) — четырехвалентные Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Ce, Th, U, Np, Pu; (C) — пятивалентные Nb, Ta, Sb; X — Si, P, As, V.

Высокая устойчивость коснарита к процессам физико-химического выветривания делает его весьма перспективным матричным материалом для концентрирования и иммобилизации радионуклидов. Сложные ортофосфаты с каркасной кристаллической структурой, аналогичной минералу коснариту —  $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр. R3(-)с,  $Z = 6$ ), представляют собой, по сути, многокомпонентный твердый раствор и являются уникальными соединениями, обладающими способностью кардинально изменять свои свойства при изменении химического состава. Для

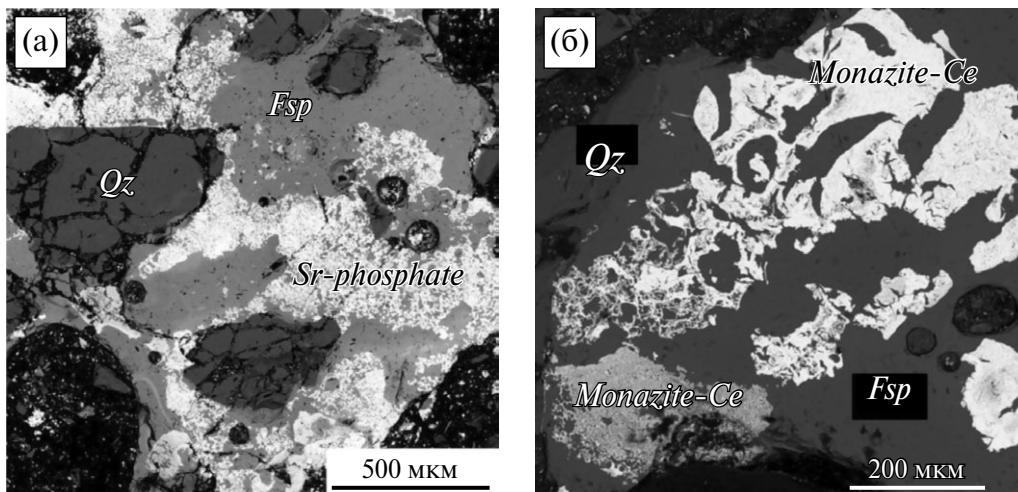
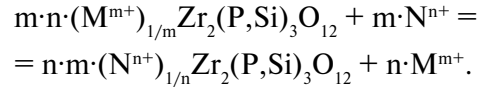


Рис. 4. Синтетическая гранитная матрица с Sr-витлопитом (а) и синтетическая гранитная матрица с монацитом (б).

управления свойствами коснарита, в том числе параметрами обмена внекаркасными катионами, максимального эффекта можно добиться, замещая каркасообразующие катионы. Ионнообменные равновесия синтетических коснаритов изучены в работах (Котельников и др., 2000а, б; Асабина и др., 2006). Одним из способов модифицировать состав каркаса коснарита является замещение фосфора на кремний в анионном тетраэдре —  $(\text{Si},\text{P})\text{O}_4$ . При этом одновременно с ростом заряда каркаса увеличивается катионная емкость внекаркасных позиций.

Для экспериментального изучения межфазового распределения щелочных и щелочноземельных катионов (Na, K, Cs и Sr) между твердой фазой и водным раствором при температуре 200°C мы использовали бескремниевые или Si-замещенные коснариты с  $N_{\text{Si}} = 1$  и нитратные растворы с концентрацией 1 моль/л для щелочных катионов и 0.5 моль/л для стронция (Мартынов и др., 2015). Обменные равновесия изучали в краевых бинарных сечениях четырехкомпонентной системы. В тексте сечения и со-

ответствующие им твердые растворы коснарита обозначены цифрами или латинскими буквами, где первые две обозначают пару внекаркасных катионов, остальные — состав каркаса: ZP — бескремниевый цирконий-фосфатный, ZSP — цирконий-кремний-фосфатный. В общем виде распределение катионов в изученных сечениях описывается обменной реакцией:



Мольные доли компонентов (миналов) в твердой фазе  $X^{\text{ss}}$  и эквивалентные доли катионов в водном растворе  $X^{\text{fl}}$  выражаются как:

$$X^{\text{ss/fl}}_{\text{N}^{n+}} = ([\text{N}^{n+}]/m) / ([\text{N}^{n+}]/m + [\text{M}^{m+}]/n),$$

где  $[\text{N}^{n+}]$  и  $[\text{M}^{m+}]$  — мольные или атомные концентрации компонентов.

На основе экспериментальных данных были найдены термодинамические параметры, описывающие обменные равновесия, и рассчитаны изотермы распределения элементов в системе твердый раствор коснарита–флюид (рис. 5).

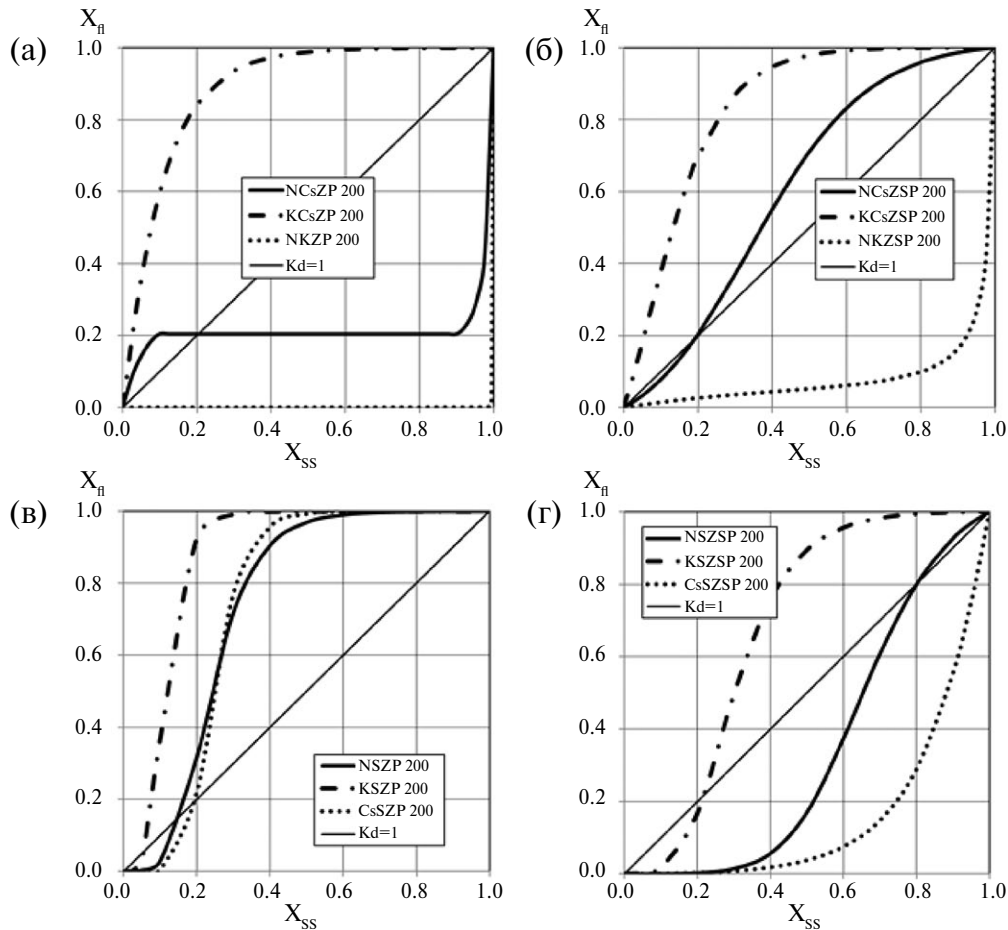
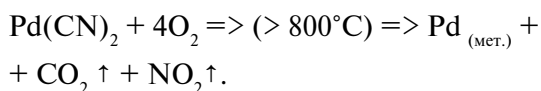


Рис. 5. Расчетные диаграммы межфазового распределения катионов между бескремниевыми (а, в) и Si-замещенными ( $N_{\text{Si}} = 1$ ) (б, г) коснаритами и 0.5–1М нитратными водными растворами при 200°C.

Анализируя положение изотерм распределения для одних и тех же сечений с бескремниевыми и Si-замещенными коснаритами, можно сделать следующие наблюдения. Частичное замещение фосфора на кремний приводит к смещению изотерм распределения для сечений Na–Cs и Na–K в сторону обогащения коснарита натрием, для сечений Na–Sr, K–Sr и Cs–Sr — в сторону обогащения коснарита стронцием, а в сечении K–Cs изотерма распределения практически не меняет своего положения. Особенно примечательно смещение изотерм для сечений щелочной металл–стронций, которое показывает, что стронций можно селективно извлекать из водных растворов с катионами щелочных металлов с помощью Si-замещенного коснарита, даже на фоне цезия, т.е. фактически Si-замещенный коснарит можно использовать для разделения катионов Cs–Sr фракции.

*Метод химических реакций в растворах. Выделение благородных металлов из растворов РАО.* Проведено селективное выделение палладия и серебра из азотнокислого (6N HNO<sub>3</sub>) раствора отходов радионуклидов с помощью тиомочевины (NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>), далее ТМ. ТМ в процессе взаимодействия с азотной кислотой окисляется и дает заданное количество цианид-ионов или нитрильной группы [–C ≡ N], осаждающих Pd и Ag в виде труднорастворимых осадков водных цианидов палладия Pd(CN)<sub>2</sub>×0.5[H<sub>2</sub>O] и серебра Ag(CN)×0.5[H<sub>2</sub>O]. Например, растворимость осадка палладия равна 2×10<sup>–7</sup> моль/л. После прокаливания и окисления выделенных соединений при 800°C получают металлический Pd и Ag соответственно:



В отличие от метода выделения палладия и серебра, осаждение родия проводили в 2 этапа. Осаждение основного количества родия проводили из концентрированных растворов (концентрация Rh(III) = 1–5 мг/мл на 3M HNO<sub>3</sub>), добавляя к исследуемому раствору азотнокислый раствор ТМ, имеющий соотношение Rh(III) : ТМ = 1 : 6. Однако состав фильтрата от выпавшего осадка указывал на присутствие в нем Rh(III), что означало неполное высаживание родия из исследуемого раствора. Оставшийся родий извлекали из разбавленных растворов с помощью S-диоксида ТМ — формамидинсульфина (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CSO<sub>2</sub>, синтезированного из ТМ с помощью перекиси водорода.

Таким образом, можно выделять родий, палладий, серебро и другие благородные металлы для дальнейшего их использования в различных областях промышленных технологий.

*Обезвреживание реакторного графита.* На территории РФ в настоящее время накоплено 60 тыс. тонн графитовых РАО. Для окончательной изоляции в геологические хранилища наиболее опасных из них отходов класса 2 графитовые РАО должны быть переведены в форму, удовлетворяющую критериям приемлемости для захоронения. Сам по себе графит — это радиационно и химически устойчивый материал. Но для обеспечения безопасности при захоронении он имеет два недостатка — низкую прочность и высокую открытую пористость (20–30 об.%). Пористость значительно увеличивает удельную реакционную поверхность (около 5 м<sup>2</sup>/г) при выщелачивании радиоактивного загрязнения подземными водами. Поэтому основные задачи кондиционирования — это повышение прочности материала и минимизация его пористости, а также изоляция фаз-носителей радионуклидов от выщелачивающего раствора. Все эти функции может выполнить графиткомпаунд — композитный материал, в котором макрочастицы графита с минимизированной пористостью связаны в монолитный блок матрицей из алюмосиликатного стекла, выполняющей также изолирующую функцию. Синтез графиткомпаунда осуществлялся методом горячего изостатического прессования в атмосфере аргона в герметичных платиновых ампулах, которые предотвращали унос всех летучих радионуклидов (кроме трития). Для матрицы графиткомпаунда был подобран природный исходный алюмосиликатный материал — вспученный перлит, вулканическое стекло следующего состава (мас.%): Na<sub>2</sub>O — 3.36; MgO — 0.22; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 13.65; SiO<sub>2</sub> — 75.54; K<sub>2</sub>O — 5.39; CaO — 0.82; TiO<sub>2</sub> — 0.11; MnO — 0.05; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0.83; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0.03. Удельная поверхность вспученного перлита, измеренная по адсорбции молекулярного азота и рассчитанная по методу БЭТ — 4.5 м<sup>2</sup>/г. Он хорошо измельчается и смешивается с графитом, легко плавится, а его расплав обладает высокой адгезией к графиту. После охлаждения из расплава образуется алюмосиликатное стекло, химически равновесное с вмещающими кристаллическими породами геологических хранилищ. Добавки перлита (20 мас.%) в смесь с реакторным графитом было достаточно, чтобы получить высокопрочный композитный материал. При этом объем отходов не увеличивается за счет устранения пористости реакторного графита. Об-



разцы графиткомпаунда размером до  $5 \times 15$  мм с имитаторами радионуклидов (S, Br, Cs, Sr, Fe, Co, Ni, La, Ce, Nd, U, Th) были синтезированы при температуре  $1250^\circ\text{C}$  и давлении  $2000 \text{ кг/см}^2$  в течение 3 ч. Открытая пористость синтезированных образцов была измерена методом жидкостного насыщения и составила не более 3%, объемная плотность — не менее  $2.2 \text{ г/см}^3$ , механическая прочность на осевое сжатие — не менее  $500 \text{ кг/см}^2$ . В образцах графиткомпаунда кроме алюмосиликатного стекла (матрицы) и графита присутствовали фазы элементов-имитаторов: пирротин ( $\text{FeS}$  с примесями Co и Ni) и оксид РЗЭ, U и Th с примесью Sr и Ca (рис. 6). Алюмосиликатное стекло также включало элементы-имитаторы. По средним составам алюмосиликатной матрицы и средним валовым составам образцов графиткомпаунда с учетом соотношения матрица:графит были рассчитаны коэффициенты разделения элементов между матрицей и графитом с фазами элементов-имитаторов:

$$K_{\text{мат/гр}} = (C_{\text{мат}} \cdot S_{\text{мат}}) / (C_{\text{обр}} \cdot 100 - C_{\text{мат}} \cdot S_{\text{мат}}),$$

где  $C_{\text{мат}}$  и  $C_{\text{обр}}$  — содержание элемента в матрице и образце,  $S_{\text{мат}}$  — доля площади матрицы от образца в %. Средние значения  $\lg(K_{\text{мат/гр}})$  показаны на рис. 7. Из элементов-имитаторов РАО матрица (алюмосиликатное стекло) включала Br, Sr и Cs. В графите оставались S, Fe, Co, Ni, РЗЭ, Th и U, которые образовывали собственные фазы: пирротин и оксид РЗЭ, Th и U. Оценка гидролитической устойчивости графиткомпаунда свидетельствует о том, что этот материал удовлетворяет всем критериям приемлемости

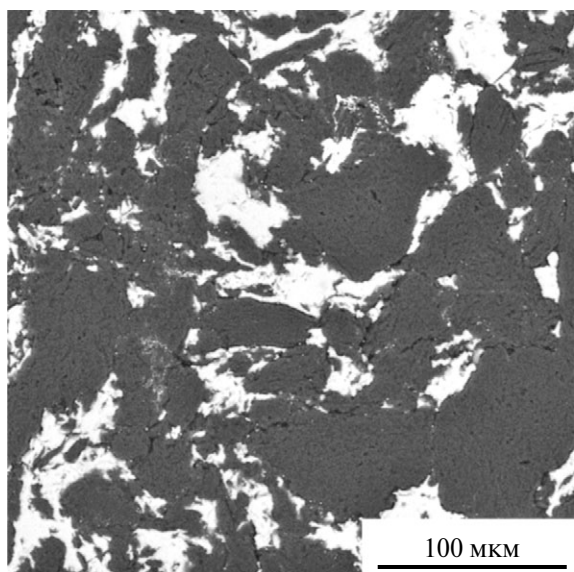


Рис. 6. СЭМ-изображение графиткомпаунда в обратно рассеянных электронах: черный — графит, светлый — алюмосиликатная матрица.

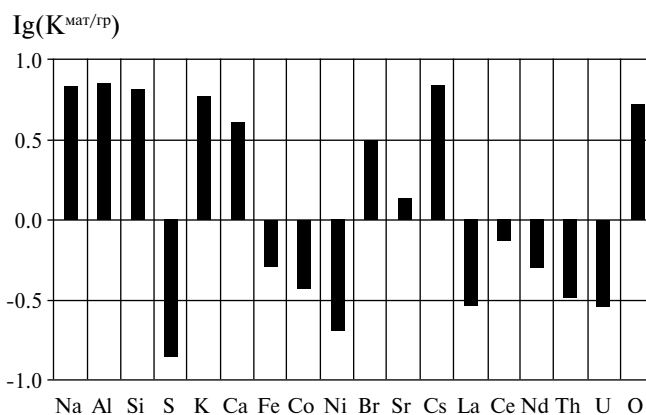


Рис. 7. Коэффициенты разделения элементов между алюмосиликатной матрицей и графитом с фазами элементов-имитаторов.

по стойкости к длительному выщелачиванию даже для РАО класса 1; значение устоявшейся средней (по различным элементам) скорости выщелачивания —  $10^{-6} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сут)}$  при обработке модельными растворами при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Состав модельного раствора следующий (мг/л): Na — 224; Mg — 7.4; Si — 6; S — 45; K — 5.9; Ca — 16.1; Sr — 0.15; pH раствора равен 8.2. Таким образом, по совокупности своих физико-химических и механических свойств графиткомпаунд удовлетворяет всем критериям для безопасного размещения его в породах земной коры.

### Переработка стекольных матриц в устойчивые минеральные матрицы

Проблема обезвреживания радиоактивных отходов (РАО) является ключевой в развитии ядерной энергетики. В настоящее время основная часть РАО фиксируется в виде боросиликатных (в западных странах) и алюмофосфатных (в России) стекольных матриц. Однако стекла как метастабильная фаза не отвечают требованиям к матричным материалам для долговременного хранения радионуклидов (Ringwood et al., 1988). Поэтому возникает проблема переработки радиоактивных отходов. Необходима разработка матричных материалов на основе кристаллических фаз, стабильных в условиях земной коры, то есть минералов. Данное исследование было основано на избирательной концентрации элементов расплавами различного состава в процессе возникновения в них жидкостной несмесимости (Сук, 1997, 2017; Граменицкий и др., 2005). Эксперименты были направлены на изучение избирательной концентрации РЗЭ (La, Ce), Sr, Cs, Ti, которые присутствуют в составе радиоактивных отходов.

В качестве расплавов-концентраторов использовали фосфатные и алюмофторидные фазы.

Опыты проводились в заваренных платиновых ампулах на установке высокого газового давления (УВД10000) с последующей закалкой. Полученные образцы анализировались на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенной системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450, с энергодисперсионным (INCAx-sight) рентгеновским спектрометром (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+.

### Межфазовое распределение элементов в боросиликатных системах

Исходным веществом служили модельные боросиликатные стекла, близкие по составу матричным материалам, содержащие РЗЭ (La, Ce), Sr, Cs, Li, Ti, предварительно наплавленные при  $T = 1200^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  кбар в течение 3 ч на установке высокого газового давления или в КО-14 при  $T = 1200^\circ\text{C}$ , и реактивы  $\text{NaPO}_3$  и  $(\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5})\text{AlF}_6$ . Состав боросиликатного стекла (мас. %):  $\text{SiO}_2$  — 51.54;  $\text{B}_2\text{O}_3$  — 15.70;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 2.60;  $\text{Li}_2\text{O}$  — 3.64;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 9.04;  $\text{MgO}$  — 1.97;  $\text{CaO}$  — 4.16;  $\text{TiO}_2$  — 1.35;  $\text{SrO}$  — 1.02;  $\text{Cs}_2\text{O}$  — 3.65;  $\text{La}_2\text{O}_3$  — 1.21;  $\text{CeO}_2$  — 4.12.

*Система боросиликатное стекло–фосфатная фаза.* Эксперименты проводились при  $T = 1200^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  кбар продолжительностью 3 ч в платиновых ампулах в «сухих» условиях и в присутствии 10 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ . Шихта состояла из порошка боросиликатного стекла и реактива  $\text{NaPO}_3$ .

В процессе экспериментов возникала жидкостная несмесимость между боросиликатным и фосфатным расплавами, которые могут образовывать как слои, так и капли одного расплава в другом (рис. 8). Присутствовали также мелкие кристаллические выделения редкоземельных фосфатов (монацита). При этом происходило разделение элементов между фазами. Рис. 9а характеризует значения коэффициентов разделения ( $K = C_{L2}/C_{L1}$ ) элементов между боросиликатным ( $L_1$ ) и фосфатным ( $L_2$ ) расплавами ( $\ln K$ ) в сухой системе. Значения для Mg и Ca не представлены, т.к. эти элементы в боросиликатном стекле не обнаружены, а присутствуют только в фосфатной фазе. Полученные данные показывают, что Si и Al обогащают фазу боросиликатного стекла, а Ti, Mg, Ca, Na, P — фосфатную фазу. Наиболее контрастное разделение наблюдается для Si, Mg, Ca, Na, Ti, P. Из элементов-имита-

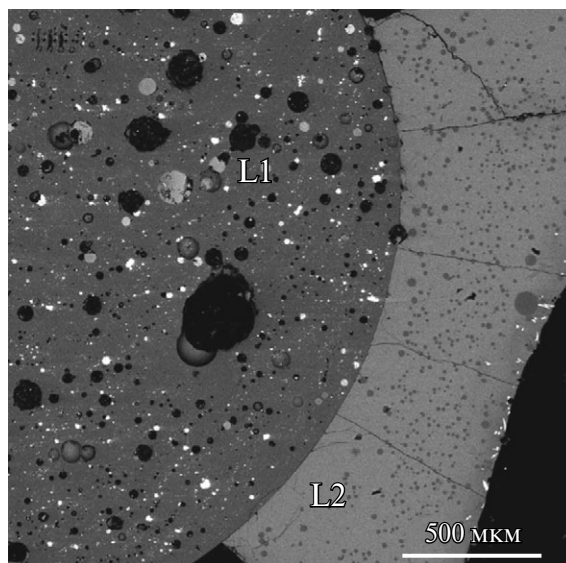


Рис. 8. Жидкостная несмесимость между боросиликатным и фосфатным расплавами ( $L_1$  — боросиликатный расплав,  $L_2$  — фосфатный расплав) при  $T = 1200^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  кбар.

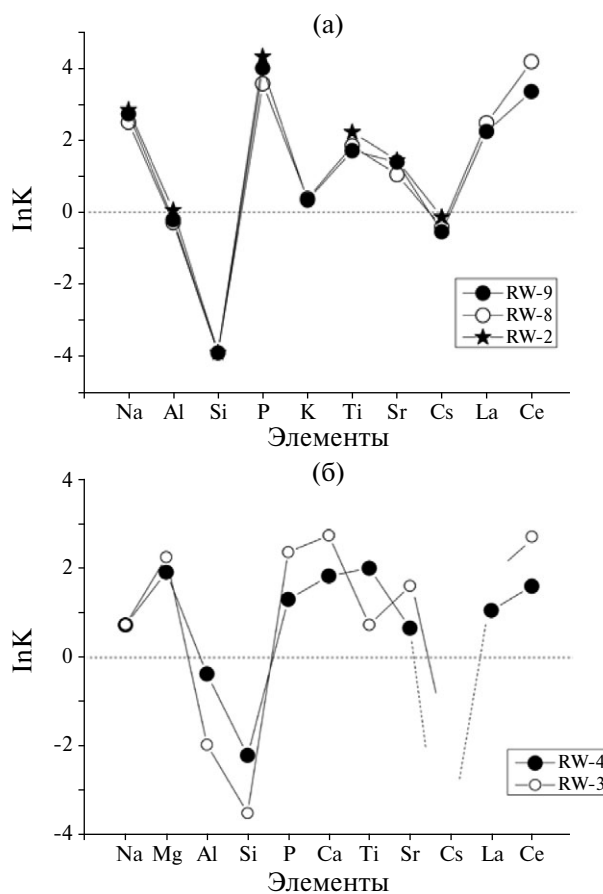


Рис. 9. Коэффициенты разделения  $K = C_{L2}/C_{L1}$  элементов ( $\ln K$ ) между боросиликатным стеклом ( $L_1$ ) и фосфатной фазой ( $L_2$ ) в сухой системе (а) и между боросиликатным стеклом и фосфатной фазой в сухой системе с добавлением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б).

торов РАО стронций, лантан и церий обогащают фосфатную фазу, а цезий концентрируется в боросиликатном стекле (Сук и др., 2013; Сук, Котельников, 2014).

На рис. 9б представлены lnK для сухой системы с дополнительным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5 мас.% от общей навески). Как видно, наблюдается менее контрастное разделение натрия, фосфора, лантана и церия. Зато цезий полностью переходит в боросиликатный расплав: в фосфатной фазе цезий микронзондовым анализом не обнаруживается. На рис. 9б lnK для цезия показан условно — для наглядности (Сук и др., 2013; Сук, Котельников, 2014). В водосодержащих системах закономерности разделения элементов в целом остаются прежними: Ti, Mg, Ca, Na, P преимущественно концентрируются в фосфатной фазе, а Si и Al — в боросиликатной. Однако наблюдаются и некоторые отличия от сухих систем. Коэффициент разделения цезия резко уменьшается, что свидетельствует о существенном обогащении им боросиликатного расплава. В целом можно отметить некоторое снижение контрастности разделения элементов в водосодержащих системах с добавлением  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Калий в сухих системах обогащает фосфатную фазу, а в водосодержащих с примесью дополнительного оксида алюминия — боросиликатную. Редкоземельные элементы (La, Ce) в водосодержащих системах концентрируются главным образом в кристаллической фазе (монаците), который располагается в фосфатном слое или мелких фосфатных каплях, заключенных в боросиликатном стекле (рис. 10); в образце с дополнительным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдаются также участки, подвергшиеся закалочной кристаллизации (Сук и др., 2013; Сук, Котельников, 2014).

*Система боросиликатное стекло–алюмофторидная фаза.* Эксперименты проводились при  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $P = 1.5$  кбар продолжительностью 7 суток в платиновых ампулах в «сухих» условиях и в присутствии 10 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Навеска состояла из боросиликатного стекла и  $(\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5})_3\text{AlF}_6$  в соотношении 2:1.

В результате экспериментов получена жидкостная несмесимость между боросиликатным и алюмофторидным расплавами (рис. 11а), которые образуют капли одного расплава в другом. Встречаются также крупные капли и обособления, подвергшиеся раскристаллизации (рис. 11б), которые условно названы «рудной» фазой. Присутствие такой фазы характерно для сухой системы, в водосодержащей системе такие капли встречаются эпизодически. Кристаллическая фаза по составу отвечает фторидам редкоземельных элементов, стронция, кальция и натрия. В результате расслоения происходило разделение элементов между фазами. Данные, полученные в сухой системе, показывают, что Si, Ti, Al обогащают фазу боросиликатного стекла относительно алюмофторидной фазы, а Mg, Ca, Na, F перераспределяются в алюмофторидную фазу (рис. 12). Наиболее контрастное разделение наблюдается для Si, Mg, Ca, F, наименее контрастное — для Na, Ti, Al. Из элементов-имитаторов РАО стронций, лантан и церий обогащают алюмофторидную фазу, а цезий концентрируется в боросиликатном стекле (Сук и др., 2013; Сук, Котельников, 2014). Разделение элементов между боросиликатным стеклом и «рудной» фазой несколько более контрастно для Si, Ca, Cs и РЗЭ.

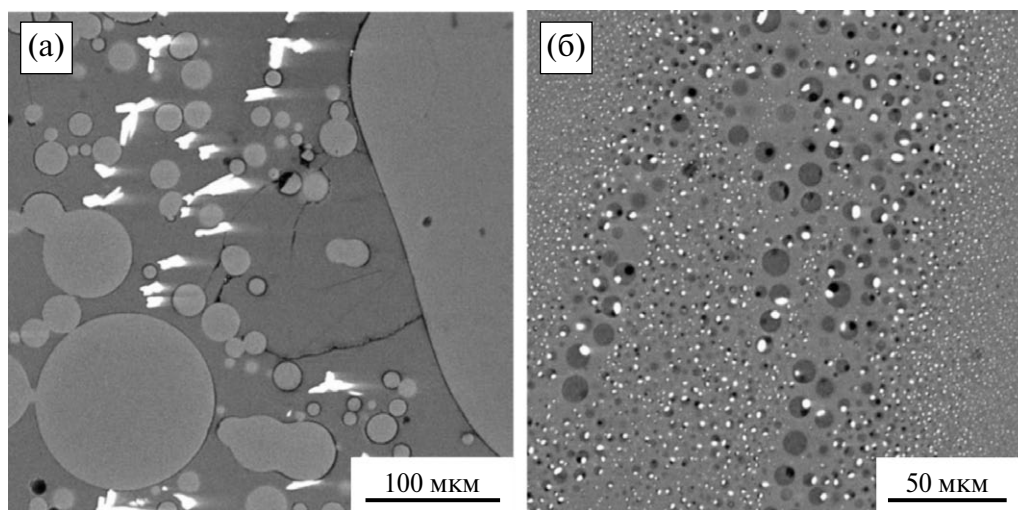


Рис. 10. Кристаллы монацита (яркие (или белые) включения) в фосфатной фазе в водосодержащей системе.

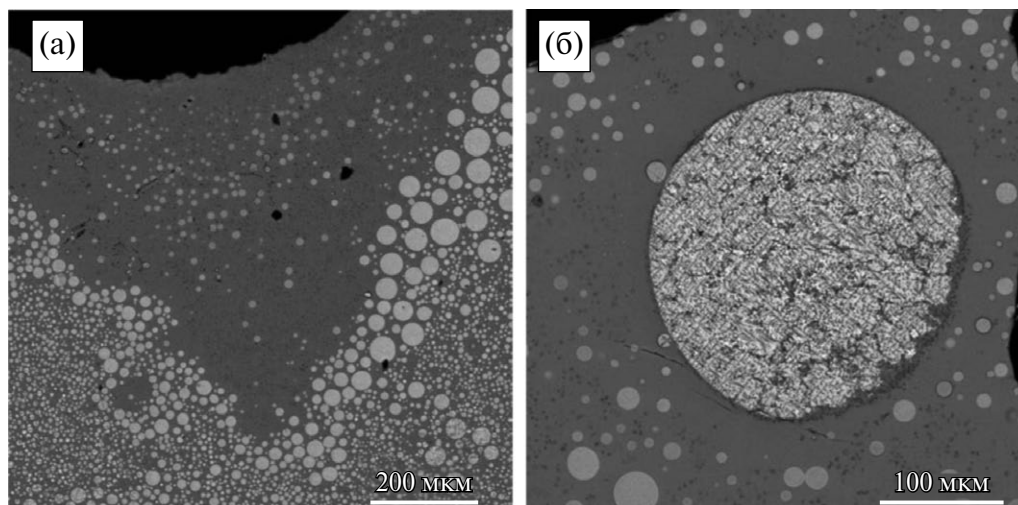


Рис. 11. Жидкостная несмесимость между боросиликатным (темное) и алюмофторидным (светлое) расплавами (а) и раскристаллизованные капли алюмофторидного расплава («рудная» фаза) в боросиликатном стекле (б).

Добавление в систему воды картину межфазового распределения элементов практически не меняет, хотя можно отметить более контрастное разделение для Si, Ca, Cs и редкоземельных элементов (рис. 12). Концентрация фтора в боросиликатном стекле уменьшается от 4.74 до 2.26 мас.% с добавлением в систему воды.

Таким образом, в результате возникновения жидкостной несмесимости между боросиликатным расплавом и фосфатной (или алюмофторидной) фазой происходит разделение элементов между фазами. При этом из элементов-имитаторов РАО стронций, лантан и церий обогащают фосфатную (или алюмофторидную) фазу, а цезий концентрируется в боросиликатном стекле. При этом в водосодержащей системе

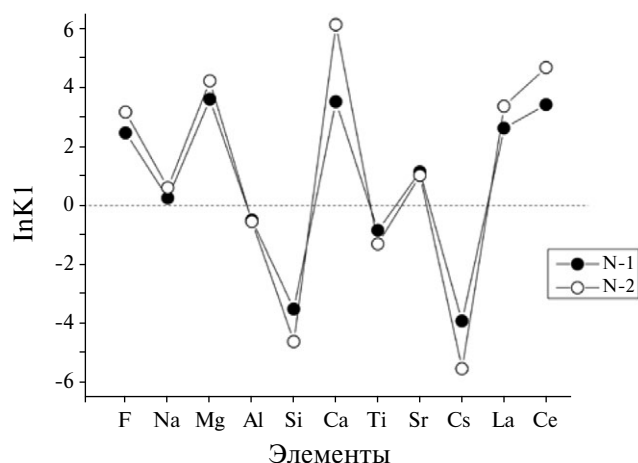


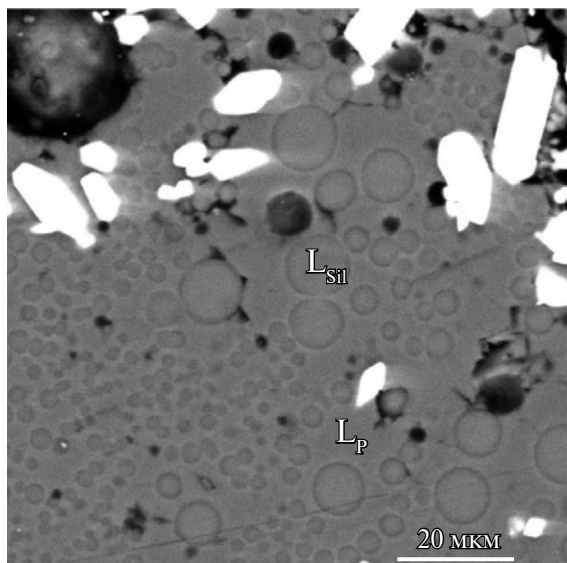
Рис. 12. Коэффициенты разделения  $K = C_{L2}/C_{L1}$  элементов между боросиликатным стеклом и алюмофторидной фазой ( $\ln K1$ ) в сухой (N-1) и водосодержащей (N-2) системах.

боросиликатный расплав–фосфатный расплав концентрирование редкоземельных элементов осуществляется в кристаллическую фазу монацита, являющуюся высокоустойчивой в природных процессах.

#### Межфазовое распределение элементов в алюмофосфатных системах

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления в платиновых ампулах продолжительностью 6 ч. Исходным веществом служили модельные алюмофосфатные стекла, близкие по составу матричным материалам, содержащие РЗЭ (La, Ce), Sr, Cs, предварительно наплавленные при  $T = 1250^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  кбар в течение 6 ч на установке высокого газового давления, и реактивы  $\text{SiO}_2$  и  $(\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5})_3\text{AlF}_6$ . Рассчитанный состав алюмофосфатного стекла (мас.%):  $\text{Na}_2\text{O} — 40.23$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 — 16.48$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5 — 36.50$ ;  $\text{SrO} — 1.06$ ;  $\text{Cs}_2\text{O} — 3.77$ ;  $\text{La}_2\text{O}_3 — 1.25$ ;  $\text{Ce}_2\text{O}_3 — 4.48$ .

Система алюмофосфатное стекло– $\text{SiO}_2$ . Эксперименты проводились при  $1200^\circ\text{C}$ ,  $P = 2$  кбар в «сухих» условиях и в присутствии 10 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Навеска состояла из алюмофосфатного стекла и реактива  $\text{SiO}_2$  в равных пропорциях. В процессе экспериментов возникала жидкостная несмесимость между силикатным и фосфатным расплавами (рис. 13), которые образовывали слои или капли одной жидкости в другой. При этом происходило разделение элементов между фазами. Полученные данные показывают, что из элементов-имитаторов РАО Sr преимущественно концентрируется в фосфатном расплаве, а Cs — в силикатном (Сук, Котельников, 2014, 2015). Наблюдается увеличение контрастности разделения кремния и цезия при добавлении



**Рис. 13.** Жидкостная несмесимость между силикатным и фосфатным расплавами при  $T = 1200^\circ\text{C}$  и  $P = 2$  кбар в сухой системе.  $L_p$  — фосфатный расплав,  $L_{\text{sil}}$  — силикатный расплав.

в систему воды. Редкоземельные элементы концентрируются в кристаллах монацита (рис. 13).

*Система алюмофосфатное стекло–алюмофторидная фаза.* Эксперименты проводились при  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $P = 1.5$  кбар продолжительностью 7 суток в «сухих» условиях и в присутствии 10 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Навеска состояла из алюмофосфатного стекла и  $(\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5})_3\text{AlF}_6$  в соотношении 2:1. В сухих системах с добавлением алюмофторида ликвации не наблюдается, хотя отмечается неоднородность составов полученных стекол. В водосодержащих системах присутствуют закалочные фазы (по-видимому, криолит). Редкие земли концентрируются главным образом в кристаллической фазе (редкоземельных фосфатов) (Сук, Котельников, 2014, 2015).

Таким образом, показано, что в результате возникновения жидкостной несмесимости между боросиликатным и фосфатным (или алюмофторидным), а также между силикатным и алюмофосфатным расплавами происходит разделение элементов между фазами. При этом из элементов-имитаторов РАО Sr, La и Ce обогащают фосфатную (или алюмофторидную) фазу, а Cs концентрируется в боросиликатном стекле. В водосодержащей боросиликатно-фосфатной системе, а также в системе алюмофосфатное стекло– $\text{SiO}_2$  РЗЭ концентрируются в фазе монацита, высокоустойчивой в природных процессах.

Отдельно проводили экспериментальное исследование фиксации элементов РАО из боросиликатных стекол в твердые растворы минера-

лов ниобатов и титанатов (эвксенит и лопарит).  
Задачи работы:

1. Изучение возможности применения эффекта высаливания для получения кристаллических фаз из боросиликатного расплава.
2. Исследование области несмесимости (ликвации) системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и поведения элементов-имитаторов радионуклидов.
3. Изучение направленной кристаллизации боросиликатного расплава для получения фаз, пригодных в качестве матриц для иммобилизации элементов РАО.

### Метод высаливания

В проведенных экспериментах раствором является боросиликатный расплав, а в качестве высаливателя используется алюминий, так как, по литературным данным, этот элемент приводит к увеличению способности стекла к девитрификации (Plodinec, Wiley, 1979). Для лучшей кристаллизации титано-ниобатов (в частности лопарита) мы использовали реактивы оксидов Ti и Nb и природный лопарит в качестве затравки. Исходя из данных по синтезу лопарита в силикатно-солевых системах (Сук и др., 2008) были выбраны следующие параметры опытов — 2 кбар и  $1100^\circ\text{C}$ . Опыты проводили в сухих и водных условиях.

Эксперименты в боросиликатной системе с добавками оксидов Ti, Nb и Al и природного лопарита (в качестве затравки) проводились на установке высокого газового давления в сухих и водных условиях, при температуре  $1100^\circ\text{C}$  и давлении 2 кбар. В результате опытов были получены 3 фазы — ниобиевый рутил, эвксенит и стекло. Отношение Ti/Nb в рутиле меняется от 1.13 до 5.62. Состав рутила отвечает формуле  $(\text{Ti}_{(0.73-0.9)}\text{Nb}_{(0.13-0.8)})_{(0.86-0.98)}\text{O}_2$ . Пересчет состава фазы эвксенита на 6 атомов (O) отвечает формуле  $(\text{Ca}_{0.18}\text{La}_{0.14}\text{Ce}_{0.64})_{0.96}(\text{Ti}_{0.81}\text{Nb}_{1.18})_{1.99}\text{O}_6$ . Показано, что повышение концентрации Al в исходной шихте способствует вхождению элементов-имитаторов (La и Ce) в минерал эвксенит (Колпакова и др., 2015).

### Синтез лопарита в условиях ликвационного расслоения расплава

Для проведения опытов в условиях ликвационного расслоения мы искусственно создавали щелочную среду в расплаве путем добавления карбоната натрия к боросиликатному стеклу, и для достижения области ликвации добавляли оксид алюминия и снижали температуру. Для лучшей кристаллизации лопарита в расплав добавляли оксиды Ti и Nb. Опыт проводили в от-

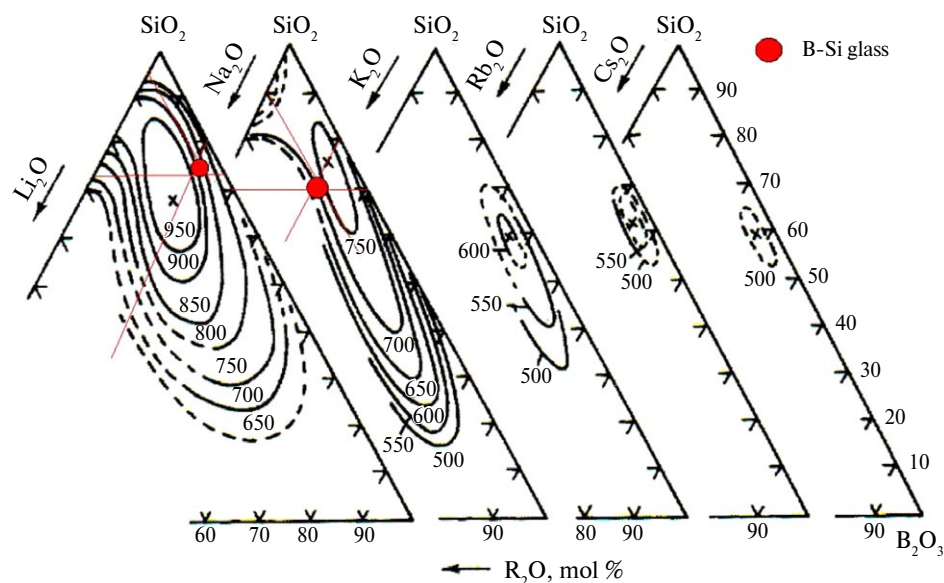


Рис. 14. Изотермы ликвации в щелочно-боросиликатной системе с нанесенными проекциями состава исходного боросиликатного стекла.

крытых ампулах при атмосферном давлении, так как ликвационные явления имеют место при давлении 1 бар (Галахов, Алексеева, 1969; Алексеева, Галахов, 1976) (рис. 14). Для гомогенизации расплава ампулы сначала нагревали до температуры в  $1300^{\circ}\text{C}$  с выдержкой 1 ч. Затем температуру снижали до  $850^{\circ}\text{C}$  в область ликвации и оставляли на 2 сут для достижения равновесия в системе. Затем ампулы закаливали, продукты опытов изучали микросондовым методом. При анализе выявлено 2 фазы — лопарит и стекло. Во всех опытах синтезировался лопарит размером до 10–60 мкм (рис. 15).

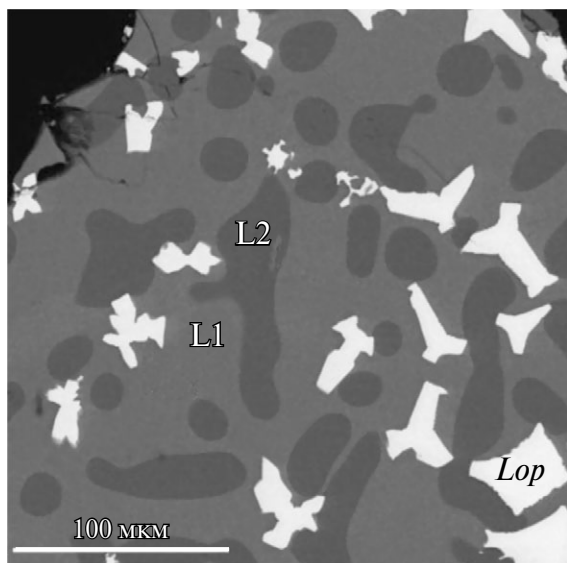
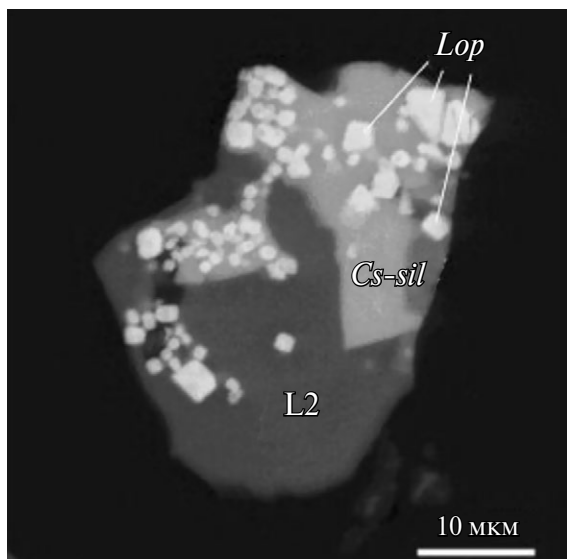


Рис. 15. Синтез лопарита в условиях ликвационного расслоения расплава. *Lop* — лопарит, L1, L2 — стекла ликвующих расплавов.

Таким образом, было показано, что добавка оксида алюминия и повышение щелочности дестабилизировали гомогенный расплав и провоцировали ликвацию. Это в свою очередь привело к обеднению расплава (L1)  $\text{SiO}_2$ , а также  $\text{MgO}$ . Из этого расплава кристаллизовался лопарит. Все элементы-имитаторы радионуклидов перераспределились в боросиликатный расплав, обедненный  $\text{SiO}_2$ . Однако цезий, один из элементов-имитаторов радионуклидов, не сформировал собственной фазы и остался в расплаве, тогда как остальные элементы (Sr, La, Ce) вошли в кристаллическую структуру лопарита.

#### Метод направленной кристаллизации

В остаточном боросиликатном расплаве присутствуют такие элементы, как Na, Al и Si, в значимых количествах. Можно предположить, что при более низких температурах ( $600^{\circ}\text{C}$ ) начнется кристаллизация собственной фазы цезия. Для проверки этого была проведена вторая серия экспериментов, которая отличается от первой только параметрами охлаждения. С  $850^{\circ}\text{C}$  до  $600^{\circ}\text{C}$  ампулы ступенчато охлаждались с шагом в  $25^{\circ}\text{C}$  каждые 30 мин. Затем опыты выдерживались при температуре  $600^{\circ}\text{C}$  в течение суток для достижения равновесия в системе. В данной серии опытов синтезировался лопарит (*Lop*) размером до 60 мкм (на рис. 16 имеет белую окраску). Кристаллы лопарита идиоморфные, кубические. Их состав отвечает формуле  $(\text{Na}_{1.37}\text{Ca}_{0.28}\text{Ce}_{0.24}\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.04})_{1.99}(\text{Ti}_{1.16}\text{Nb}_{0.79})_{1.95}\text{O}_6$ . В данном образце наблюдается ликвация: из расплава L1 кристаллизовались лопарит, титанат натрия и цезиевый силикат (Колпакова и др.,



**Рис. 16.** Продукты опытов, полученные методом направленной кристаллизации. *Lop* — лопарит; *Cs-sil* — цезиевый силикат; *L2* — стекло ликвирующего расплава.

2015). Титанат натрия имеет вытянутую форму и светло-серую окраску (рис. 16). Дальнейшие расчеты показали, что цезиевый силикат является боросодержащим нефелином с формулой  $(\text{Na}_{0.58}\text{Cs}_{0.08})_{0.66}(\text{B}_{1.34}\text{Si}_{0.45}\text{Al}_{0.31})_{2.1}\text{O}_4$ . Бор рассчитывали по дефициту суммы без учета лития. Рентгенофазовый анализ показал, что цезиевый силикат имеет структуру нефелина, а также подтвердил наличие лопарита в продуктах опыта.

### Выводы

1. Показана возможность синтеза минеральных матричных материалов различными методами: сорбции и фазовой трансформации, метасоматических реакций замещения, осаждения, пиросинтеза и горячего прессования. Предложенные методы просты и дают выход синтезируемых матричных материалов близкий к 100%.
2. Разработанные методы позволяют легко контролировать и управлять процессом синтеза.
3. Синтезированные матричные материалы показали высокую стойкость к процессам гидролитического выщелачивания.
4. Впервые разработан метод фиксации реакторного графита в устойчивую графит-силикатную матрицу, которая обладает высокой плотностью (близкой к 99% от теоретической), прочностью и высокой устойчивостью к выщелачиванию.
5. Разработаны методы переработки стекольных матриц в устойчивые полиминеральные

формы. Для этого использованы методы: 1) высаливания, приводящего к ликвации раствора и образованию минеральных фаз; 2) перевода системы (добавки ряда компонентов, снижение температуры) в состояние гетерогенизации; 3) метода направленной кристаллизации.

6. Показано, что добавление  $\text{SiO}_2$  к алюмофосфатному стеклу (или фосфата — к боросиликатному) вызывает ликвацию в системе на алюмосиликатный и фосфатный расплавы, при этом происходит синтез монацита — устойчивого матричного минерала для фиксации радионуклидов рядов лантанидов и актинидов.

7. Экспериментально исследована кристаллизация титано-ниобатов из боросиликатного расплава при разных  $P$ – $T$ -параметрах и составах расплава. Показано, что с помощью метода высаливания можно добиться синтеза минералов, используя в качестве высаливателя оксид алюминия.

8. Экспериментально исследованы область ликвации в боросиликатной системе и поведение элементов-имитаторов радионуклидов в ней. Установлено, что в ходе ликвации образуется алюмосиликатный и боросиликатный расплавы. Последний обогащен компонентами лопарита (Ti, Nb, Ca, Sr, La, Ce, Na). Из боросиликатного расплава успешно кристаллизуются лопарит, титанат натрия, цезиевый силикат (предположительно нефелин) и рутил.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеева О.С., Галахов Ф.Я. (1976) Область метастабильной ликвации в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *Физика и химия стекла* **2** (5), 22–35.
- Асабина Е.А., Петьков В.И., Котельников А.Р., Ковальский А.М. (2006) Синтез и изучение твердых растворов  $(\text{Na},\text{K})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  в гидротермальных условиях. *Журнал неорганической химии* **51** (7), 1066–1071.
- Галахов Ф.Я., Алексеева О.С. (1969) Ликвационные явления в стеклах. Л.: Наука, 211 с.
- Гликин А.Э. 1996 Моделирование метасоматического кристаллогенеза на водосолевых системах. Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. СПб.: Санкт-Петербургский госуниверситет, 31 с.
- Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И., Девятова В.Н. (2005) Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). М.: ГЕОС, 188 с.
- Жариков В.А., Зарайский Г.П., Эпельбаум М.Б., Котельников А.Р. (1993) Петрологические и геохимические предпосылки безопасного захоронения ВАО

- в глубинных геологических формациях. *4-я Ежегодная научно-техническая конференция ядерного общества «Ядерная энергия и безопасность человека НЕ-93» Июнь 28 – Июль 2, 1993.* Нижний Новгород. Рефераты Конференции. Ч. II, 939–941.
- Колпакова Т.Г., Котельников А.Р., Сук Н.И. (2015) Синтез лопарита из боросиликатных расплавов. *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 21–22 апреля 2015 года.* М.: ГЕОХИ РАН, 388–390.
- Котельников А.Р., Эпельбаум М.Б., Зырянов В.Н., Мартынов К.В. (1993) Концепция фазового и химического соответствия при размещении высокоактивных отходов в породах земной коры. *4-я Ежегодная научно-техническая конференция ядерного общества «Ядерная энергия и безопасность человека НЕ-93» Июнь 28 – Июль 2, 1993.* Нижний Новгород. Рефераты Конференции Ч. II, 970–972.
- Котельников А.Р., Зырянов В.Н., Эпельбаум М.Б. (1994) Концепция фазового и химического соответствия при размещении высокоактивных отходов в породах земной коры. *Геохимические проблемы захоронения радиоактивных отходов.* Миасс. Вып. 18, 83–103.
- Котельников А.Р., Бычков А.М., Зырянов В.Н., Ахмеджанова Г.М., Гавлина О.Т. (1995) Фазовое превращение цеолита в полевой шпат — способ создания алюмосиликатных матриц для связывания радионуклидов. *Геохимия* (10), 1527–1532.
- Котельников А.Р. (1997) Минералы как матричные материалы для фиксации радионуклидов. *Геоэкология* (6), 3–15.
- Котельников А.Р., Ахмеджанова Г.М., Суворова В.А. (1999) Минералы и их твердые растворы — матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов. *Геохимия* (2), 192–200.
- Котельников А.Р., Ковальский А.М., Чичагов А.В., Орлова А.И., Петьков В.И. (2000) Синтез и уточнение параметров элементарных ячеек твердых растворов натрий-калиевых цирконий-фосфатов:  $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . *Геохимия* 38 (10), 1122–1126.
- Kotelnikov A.R., Kovalskii A.M., Chichagov A.V., Orlova A.I., Pet'kov V.I. (2000) Synthesis and refinement of unit cell parameters for sodium-potassium zirconium-phosphate solid solutions:  $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . *Geochem. Int.* 38 (10), 1026–1030.
- Котельников А.Р., Улин И.В., Ковальский А.М., Некрасов А.Н., Котельникова З.А., Орлова А.И., Петьков В.И. (2006) Образование и термодинамические характеристики твердых растворов в высокотемпературных водно-солевых системах. *Радиохимия* 42 (4), 325–330.
- Котельников А.Р., Суворова В.А., Тихомирова В.И., Ахмеджанова Г.М., Десятова Т.А., Ковальский А.М. (2004) Минеральные матричные материалы для иммобилизации радионуклидов. *Экспериментальная минералогия, некоторые итоги на рубеже столетий.* М.: Наука 2, 209–240
- Мартынов К.В., Ахмеджанова Г.М., Котельников А.Р., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. (2015) Синтез и изучение структурных аналогов минерала коснарита в гидротермальных условиях. *Радиохимия* 57 (4), 302–310.
- Орлова А.И., Зырянов В.Н., Котельников А.Р., Демарин Т.В., Ракитина Е.В. (1993) Керамические фосфатные матрицы для высокоактивных отходов. Поведение в гидротермальных условиях. *Радиохимия* 35 (6), 120–126.
- Орлова А.И., Зырянов В.Н., Егорькова О.В., Демарин Т.В. (1996) Длительные гидротермальные испытания кристаллических фосфатов семейства NZP. *Радиохимия* 38 (1), 22–32.
- Суворова В.А., Ковальский А.М., Котельников А.Р. (2009) Синтез фосфат-содержащих матриц методом метасоматических реакций замещения. *Геохимия* (11), 1216–1222.
- Suvorova V.A., Kovalskii A.M., Kotelnikov A.R. (2009) Synthesis of Phosphate-Bearing Matrices by the Method of Metasomatic Replacement Reactions. *Geochem. Int.* 47 (11), 1141–1147.
- Сук Н.И. (1997) Поведение рудных элементов (W, Sn, Ti и Zr) в расслаивающихся силикатно-солевых системах. *Петрология* 5 (1), 23–31.
- Сук Н.И., Котельников А.Р. (2008) Экспериментальное исследование образования лопарита в сложных флюидно-магматических системах. *ДАН* 419 (4), 543–546.
- Сук Н.И., Белоусова Е.О., Котельников А.Р. (2013) Экспериментальное изучение экстракции REE (La, Ce), Sr, Cs, Ti из боросиликатных расплавов методом жидкостной несмесимости. *Российская конференция «Фундаментальные аспекты безопасного захоронения РАО в геологических формациях» Москва, 15–16 октября 2013.* М.: Издательский дом «Граница», 136–137.
- Сук Н.И., Котельников А.Р. (2014) Экспериментальное исследование межфазового распределения REE (La, Ce), Sr, Cs в алюмофосфатных системах в присутствии  $\text{SiO}_2$  или алюмофторида. *Экспериментальная геохимия* 2 (2), 245–248.
- Сук Н.И., Котельников А.Р. (2015) Экспериментальное исследование экстракции REE (La, Ce), Sr, Cs, Ti из боросиликатных и алюмофосфатных расплавов методом жидкостной несмесимости. *Труды Всероссийского ежегодного семинара по эксперимент. минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 21–22 апреля 2015.* М.: ГЕОХИ РАН 2, 415–419.
- Сук Н.И. (2017) Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. М.: КДУ, Университетская книга, 238 с.
- Шаповалов Ю.Б. (1993) Исследование поведения алюмофосфатного стекла в грунтовой воде при температуре 300°C и давлении 200 атм. *4-я Ежегодная научно-техническая конференция ядерного общества «Ядерная энергия и безопасность человека НЕ-93» Июнь 28 – Июль 2, 1993.* Нижний Новгород. Рефераты Конференции Ч. II, 984–986.



- Brownfield M.E., Foord E.E., Sutley S.J., Botinelly T. (1993) Kosnarite,  $KZr_2(PO_4)_3$ , a new mineral from Mount Mica and Black Mountain, Oxford County, Maine. *Amer. Mineral.* **78**, 653–656.
- Dickson F.J., Mitamura H., White T.J. (1989) Radiophase development in hot-pressed alkoxide- derived titanate ceramics for nuclear waste stabilization. *J. Amer. Ceram. Soc.* **72** (6), 1055–1059.
- Plodinec M.J., Wiley J.R. (1979) Viscosity and Electrical Conductivity of Glass Melts as a Function of Waste Composition. *Ceramics in Nuclear Waste Management. Cincinnati, CONF-790420.T.D.* Technical Information Center, 210–212.
- Ringwood A.E., Kesson S.E., Reeve K.D., Levins D.M., Ramm E.J. (1988) SYNROC. *Radioactive waste forms for the future* (eds.: Lutze W., Ewing R.C.) **4**, 324 p.
- Suvorova V.A., Pertsov N.V., Akhmedzhanova G.M., Kotelnikov A.R. (1997) Ceramic matrices synthesized from flotation slimes with high content of strontium. *Experiment in Geosciences* **6** (2), 95–97.
- Suvorova V.A., Pertsov N.V., Kotelnikov A.R. (1998a) Sr-containing float slime ceramics — the final product of biominerale interaction. *Experiment in Geosciences* **7** (1), 53–54.
- Suvorova V.A., Kotelnikov A.R., Zyryanov V.N. (1998b) Synthesis and properties of ceramic matrixes for the fixation of radioactive iodine. *Experiment in Geosciences* **7** (1), 51–53.

## SYNTHESIS OF MINERALS AND POLYMINERAL MATRIXES FOR IMMOBILIZATION OF RADIOACTIVE WASTES ELEMENTS

© 2019 A. R. Kotelnikov<sup>a,\*</sup>, G. M. Akhmedzhanova<sup>a</sup>, N. I. Suk<sup>a,\*\*</sup>,  
K. V. Martynov<sup>b</sup>, O. T. Gavlina<sup>c</sup>, V. A. Suvorova<sup>a</sup>

<sup>a</sup> D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences  
Russia, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Acad. Osip'yan str., 4

<sup>b</sup> Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences  
Russia, 119071 Moscow, Leninsky prosp., 31

<sup>c</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry  
Russia, 119991 Moscow, Leninskie Gory, 1  
e-mail: \*kotelnik@iem.ac.ru; \*\*sukni@iem.ac.ru

Received: 19.12.2018

Received version received: 01.04.2019

Accepted: 01.04.2019

For the development of methods for the disposal of radioactive waste in the rocks of the earth's crust, the concept of phase and chemical correspondence in the system of matrix material — host rock has been proposed. This principle allows directional synthesis of certain mineral matrices. Matrix materials were experimentally synthesized — solid solutions of minerals for immobilization of alkaline, alkaline-earth, rare-earth elements — radionuclides. The properties of a number of solid solutions of minerals are investigated. The possibilities of processing graphite into stable matrices are studied. Methods of fixation and separation of noble metals (components of radioactive waste) and halides (Br, I) have been developed. The problems of processing glass matrix minerals (borosilicate and aluminophosphate glasses) into stable crystalline matrix materials are considered. Methods for processing glass matrices into mineral matrix materials are presented.

**Keywords:** matrix materials, radioactive wastes, sorption, phase transformation, mineral solid solutions, borosilicate and aluminophosphate glasses

**(For citation:** Kotelnikov A.R., Akhmedzhanova G.M., Suk N.I., Martynov K.V., Gavlina O.T., Suvorova V.A. Synthesis of Minerals and Polymineral Matrixes for Immobilization of Radioactive Wastes Elements. *Geokhimiya*. 2019;64(10):1047–1063. DOI: 10.31857/S0016-752564101047-1063)