УДК 621.039.7

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАТРИЦ АКТИНИДОВ С РАССОЛОМ

Член-корреспондент РАН С. В. Юдинцев^{1,2,*}, В. И. Мальковский¹,
М. С. Никольский¹, Б. С. Никонов¹

Поступило 06.07.2018 г.

Радиоактивные отходы ядерной энергетики с долгоживущими актинидами предлагается помещать в составе титанатов и цирконатов лантанидов в скважины глубиной до 5 км. Показана низкая скорость выноса имитатора отходов (Nd) из образцов при воздействии на них хлоридного рассола при 200 °С. Элементы в жидкой фазе находятся в основном в растворённом виде, роль их коллоидной формы незначительна. Полученные результаты позволяют обосновать выбор перспективных материалов для иммобилизации актинидов.

Ключевые слова: ядерный топливный цикл, радиоактивные отходы, актиниды, иммобилизация, матрица, титанаты и цирконаты РЗЭ, глубокое скважинное хранилище, нагретый рассол, взаимодействие, выщелачивание.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524852212-216>

Одно из условий устойчивого развития ядерной энергетики — удаление радиоактивных отходов из биосферы [1, 2]. Актиниды относятся к числу наиболее токсичных радионуклидов отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и высокорadioактивных отходов (ВАО) его переработки. Трёхвалентные трансплутониевые актиниды (Am, Cm) и лантаниды (Ln) — продукты деления в ходе переработки ОЯТ — могут быть выделены в единую Ln-актинидную фракцию в связи с близостью их свойств [2–4]. Количество этой фракции в ОЯТ и отходах его регенерации зависит от времени облучения топлива в ядерном реакторе (степени выгорания топлива) и срока его предварительной выдержки до переработки.

При обычном выгорании топлива (33–45 ГВт/сут на 1 т) содержание актинидов (Am, Cm) в 1 т ОЯТ через 5–10 лет хранения составит 0,62–0,87 кг, а лантанидов 10,1–13,9 кг [4, 5]. Америций (главные изотопы: ²⁴¹Am, ²⁴³Am) доминирует над кюрием (²⁴⁴Cm, ²⁴⁵Cm). Лантаниды в основном представлены стабильными изотопами, среди них преобладают Nd, La, Ce, Pr, Sm. Данную фракцию элементов предложено включать в устойчивые материалы (матрицы) и размещать в геологическом хранилище [1, 7–9]. Другой способ обращения с актинидами — их трансмутация при облучении быстрыми нейтронами [1–5]. Это очень сложная технология, требующая

отделения актинидов от лантанидов и многократного облучения актинидов в быстрых реакторах или ускорителях с промежуточной переработкой мишеней. Эффективные установки для сжигания трансплутониевых актинидов в настоящее время отсутствуют [2–5]. Несмотря на глубокий теоретический анализ и экспериментальные данные по трансмутации, реализация этого способа в перспективе ближайших десятилетий сомнительна.

Матрица должна прочно фиксировать радионуклиды в течение всего срока их опасности. Он оценивается в 10 периодов полураспада, что отвечает сотням тысяч и миллионам лет для ²³⁷Np, ²³⁹Pu — продуктов распада ^{241,243}Am, ²⁴⁵Cm. Для иммобилизации Ln-актинидной фракции предложены [1, 6–11] титанаты со структурой пироклора, перовскита или цирконолита, фосфат Ln со структурой монацита. Они обладают большой ёмкостью в отношении ВАО (десятки мас.%) и устойчивы в растворе при высоких температурах [11]. Размещение матриц в скважинах на глубинах 3–5 км гарантирует безопасность захоронения актинидов [6]. Низкая проницаемость пород, стратификация вод (увеличение солёности и плотности с глубиной), восстановительная обстановка и задержка породами в результате сорбции исключают возможность миграции актинидов из хранилища [12, 13] и их попадание в биосферу. Подземные воды на больших глубинах представлены хлоридными рассолами [14] с температурами до 200 °С.

Задача работы — изучение поведения матриц с имитаторами отходов в высокоминерализованных растворах при параметрах скважинного хранилища.

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва

² Институт физической химии и электрохимии Российской Академии наук, Москва

*E-mail: syud@igem.ru

Для этой цели выбраны изученные ранее [7–9] образцы на основе пирохлора состава $\text{Ln}_2(\text{Zr}, \text{Ti})_2\text{O}_7$, моноклинного ($\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) или ромбического ($\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$) титанатов лантанидов (далее — “Пир”, “Мт”, “Рт”). Имитатором отходов в них служили Nd или смесь лантанидов, отвечающая их соотношению в ОЯТ и ВАО. Неодим доминирует в Ln-актинидной фракции, что наряду с близкими ионными радиусами определяет выбор Nd^{3+} как имитатора Am^{3+} , Cm^{3+} . В образец “Рт” вводили U с целью имитации Np, Pu, образующих катионы с более высоким зарядом (4^+ , 5^+ , 6^+). Образцы получены плавлением оксидной смеси заданного состава в “холодном” тигле индукционного нагрева (ИПХТ), их исследовали рентгенофазовым методом (РФА, “Rigaku” D/Max 2200, CuK_α) и на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV, спектрометр JED-2300 (СЭМ/ЭДС).

Образцы состоят из целевых фаз $\text{Ln}_2(\text{Zr}, \text{Ti})_2\text{O}_{7-x}$ со структурой пирохлора (далее — пирохлор), $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (моноклинный титанат), $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (ромбический титанат). В них имеется примесь других фаз: $(\text{Ca}, \text{Ln})\text{Zr}(\text{Ti}, \text{Al})_2\text{O}_7$ (цирконолит), $(\text{Ln}, \text{U})\text{Ti}_2\text{O}_6$ (браннерит), $(\text{Ln}, \text{U})\text{O}_{2-x}$ (Ln–U-оксид), $(\text{Ca}, \text{Ln})_4\text{Cu}(\text{Ti})_4[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}_8$ (перьерит); причины их появления в образцах рассмотрены ниже.

Шихта образца “Пир” приготовлена исходя из формулы $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_7$. По данным СЭМ/ЭДС-анализа он сложен двумя типами зёрен пирохлора разного состава (рис. 1а, табл. 1). В образце “Мт” стехиометрии $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ доминирует моноклинный титанат, обнаружены цирконолит и пирохлор (рис. 1в, табл. 2). Появление двух последних фаз вызвано отличием реального состава образца от расчётного (табл. 2) вследствие примеси Al в шихте и применения Zr для инициации плавления. Состав образца “Рт” близок к $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, в него вводили 4 мас.% UO_2 и 1 мас.% CaO для обеспечения изоморфной реакции: $2\text{Ln}^{3+} = \text{Ca}^{2+} + \text{U}^{4+}$. Такой обмен характерен для многих соединений лантанидов, в том числе со структурой пирохлора или монацита. Ромбический титанат — главная фаза в образце “Рт”, имеются браннерит (титанат U, Ln), оксид U и лантанидов, титаносиликат лантанидов со структурой перьерита (рис. 1д, табл. 3). Образование браннерита и Ln–U-оксида обусловлено низкой ёмкостью структуры $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ в отношении U. Появление титано-силикатной фазы и наличие Cu в её составе вызвано загрязнением образца при синтезе на установке ИПХТ (растворение в расплаве огнеупорной обмазки тигля и его стенок, сделанных из медных трубок).

Рис. 1. Снимки образцов до (а, в, д) и после (б, г, е) контакта с рассолом. а, б — образец “Пир” (1, 2 — пирохлор); в, г — образец “Мт” (1 — моноклинный титанат, 2 — цирконолит, 3 — пирохлор); д, е — образец “Рт” (1 — ромбический титанат, 2 — браннерит, 3 — титаносиликат, 4 — (U, Ln)-оксид). Чёрное — поры.

Таблица 1. Составы фаз в образце “Пир” до (1) и после (2) контакта с рассолом

Оксид, мас.%	Расчётный состав образца из формулы $\text{Nd}_2\text{TiZrO}_7$	Пирохлор-1		Пирохлор-2	
		1	2	1	2
TiO_2	7,0	3,7	1,8	8,4	8,1
ZrO_2	33,0	41,5	43,8	36,6	37,4
Nd_2O_3	60,0	54,8	54,4	55,0	54,5

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3 сумма оксидов приведена к 100 мас.%.

Таблица 2. Составы фаз в образце “Мт” до (1) и после (2) контакта с рассолом

Оксид, мас.%	Состав образца		Мон. титанат		Цирконолит		Пирохлор	
	а	б	1	2	1	2	1	2
Al_2O_3	Нет	0,8	Н.о.	Н.о.	3,1	3,3	Н.о.	Н.о.
TiO_2	32,3	28,5	31,4	31,1	33,1	34,7	20,6	20,5
ZrO_2	Нет	6,2	0,8	1,6	25,2	23,6	19,4	16,9
Nd_2O_3	67,7	64,5	67,8	67,3	38,6	38,4	60,0	62,6

Примечание. а — расчёт из формулы $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, б — реальный состав образца. Н.о. — не обнаружен (меньше предела обнаружения, равного 0,5 мас.%).

Таблица 3. Составы фаз в образце “Рт” до (1) и после (2) контакта с рассолом

Оксид, мас. %	Состав исходной шихты	Ромбический титанат		Браннерит		Ln–U-оксид		Титаносиликат	
		1	2	1	2	1	2**	1	2
SiO ₂ *	—	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	1,6	24,7	24,0
CaO	0,9	0,9	0,7	Н.о.	Н.о.	0,7	1,4	5,8	5,4
TiO ₂	49,2	51,9	52,9	44,9	44,5	2,8	21,4	15,1	15,4
CuO*	—	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	9,5	9,2
La ₂ O ₃	6,2	5,8	6,0	1,9	2,1	2,8	6,8	9,8	9,9
Ce ₂ O ₃	11,3	12,6	12,2	11,3	11,0	21,2	18,5	11,8	12,4
Pr ₂ O ₃	5,5	5,2	4,8	2,2	1,9	3,2	3,7	4,5	4,6
Nd ₂ O ₃	18,0	17,0	17,2	8,4	8,4	11,4	12,2	13,6	13,4
Sm ₂ O ₃	3,5	3,3	3,4	2,0	2,1	3,4	2,3	2,2	2,3
Eu ₂ O ₃	0,5	0,8	0,8	0,3	0,7	0,7	0,7	Н.о.	0,6
Gd ₂ O ₃	0,8	1,1	1,0	0,9	1,0	1,3	0,9	0,5	0,4
UO ₂	4,1	1,4	1,2	28,1	28,3	52,5	30,5	2,5	2,4

Примечание. Прочерк — нет; Н.о. — не обнаружен (ниже предела обнаружения); * частичное растворение в расплаве материалов плавителя, обмазки (SiO₂) и стенок тигля (CuO); ** при СЭМ/ЭДС-анализе состава вследствие мелкого размера зёрен (Ln, U)-оксида (< 5 мкм) происходит захват окружающих титанатных фаз.

Подземные воды глубоких горизонтов характеризуются минерализацией в десятки и сотни г/л, а основные их элементы представлены Na, Ca, Cl [14]. Опыты проводили при 200 °С в рассоле состава 0,5 М CaCl₂ + 0,5 М NaCl в титановых автоклавах с фторопластовым вкладышем на прямоугольных пластинках с площадью поверхности 636 (“Пир”), 442 (“Мт”) или 190 (“Рт”) мм², объём раствора 25 мл³. Через 10 сут образец извлекали из автоклава, раствор заменяли новой порцией и выдерживали при 200 °С ещё 30 сут. Твёрдые образцы после опыта изучали в электронном микроскопе (рис. 1, табл. 1–3). К раствору добавляли 1–2 мл концентрированной HNO₃ для предотвращения осаждения элементов. Его анализировали на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (XII ICP-MS “Thermo Scientific”) до и после фильтрации через мембраны с диаметром пор 450 и 25 нм (табл. 4), что позволяет оценить долю элементов в форме коллоидов. Для оценки точности измерений анализировали также пробу исходного (“холостого”) хлоридного раствора.

С учётом точности и локальности СЭМ/ЭДС-анализа разницы в строении образцов и составах фаз до и после контакта с раствором не обнаружено. Наиболее существенное отличие проявлено в составах Ln–U-оксида в образце “Рт” до и после эксперимента по взаимодействию. Это скорее всего связано с очень малым размером зёрен оксида (< 5 мкм) в данном образце. Захват окружающего вещества при их анализе приводит к появлению в составе оксида заметного количества Ti с пропорциональным снижением содержаний Ln, U.

С ростом длительности контакта наблюдается снижение или постоянство содержания одних элементов (Nd, Ce) в растворе и возрастание концентрации других (Ti, La, U). Первый случай связан с образованием на поверхности образца тонкой плёнки, затрудняющей переход элементов в раствор. Во втором случае такой плёнки не образуется или её наличие не препятствует выносу элемента из твёрдого образца в жидкую фазу. Это отчётливо проявлено в опытах с образцом “Рт”, в которых содержания La, U в растворах возрастают в опыте большей длительности. Объяснение этому связано с наличием в образце Ln–U-оксида с более высокой растворимостью. Для Ce наблюдается постоянство концентраций, что, вероятно, вызвано нахождением его в этой фазе в виде менее растворимого Ce⁴⁺, а не как

Таблица 4. Содержания элементов (мкг/л) в растворах опытов до (исходный) и после фильтрации через мембраны с диаметром поры 450 и 25 нм

Образец	Ti	La	Ce	Nd	U
“Пир” (исходный)	25 ^(а) /39 ^(б)	Нет	Нет	35/11	Нет
“Пир” (450 нм)	23/36	Нет	Нет	72/14	Нет
“Пир” (25 нм)	20/33	Нет	Нет	52/11	Нет
“Мт” (исходный)	18/37	Нет	Нет	25/10	Нет
“Мт” (450 нм)	18/39	Нет	Нет	18/8	Нет
“Мт” (25 нм)	16/41	Нет	Нет	8 / 8	Нет
“Рт” (исходный)	11/45	138/324	13/20	73/71	18/67
“Рт” (450 нм)	14/42	157/318	15/20	87/72	16/67
“Рт” (25 нм)	22/44	201/281	19/21	106/57	20/54
“Холостой”*	9	2	1	1	0,2

Примечание. Длительность опыта: ^(а) — 10 сут, ^(б) — 30 сут. Нет — не вводился в образец, * среднее значение по результатам анализа трёх проб.

Ce^{3+} . Различие в поведении La, Nd необъяснимо. Фильтрация слабо влияет на содержание элементов в растворе, что указывает на отсутствие их коллоидной формы, характеризующейся наиболее высокой способностью к миграции. Для опыта длительностью 30 сут были рассчитаны скорости выщелачивания (N_L) по формуле $N_L = C \times V / (f \times S \times t)$. Здесь C — содержание элемента в растворе, V — объём раствора, f — масса элемента в твёрдом образце в долях от единицы, S — площадь поверхности образца, t — длительность опыта. Их значения составляют, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$: $(1-3) \cdot 10^{-2}$ для U, La и $\sim 10^{-3}$ для Ce, Nd в образце “Рт”; $(3-5) \cdot 10^{-5}$ для Nd (“Пир”, “Мт”), а для Ti они меняются от $5 \cdot 10^{-4}$ до $15 \cdot 10^{-4} \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ (“Пир”, “Мт”, “Рт”).

Результаты СЭМ/ЭДС-исследования не выявили изменений в строении образцов после многосуточного взаимодействия с рассолом при 200 °С. Известно [15], что изменения кристаллических матриц в растворах происходят на глубину до 1 мкм, что на несколько порядков меньше области деградации стекломатриц в близких условиях. Изучение устойчивости этих двух типов матриц выявило [6] заметное изменение стеклообразных материалов уже через 7 сут при 200 °С и их полную дезинтеграцию после выдержки 4 сут при 300 °С. Значительная часть радионуклидов в растворе при контакте со стеклообразными матрицами находится в составе высокоподвижной коллоидной формы. Кристаллические образцы проявляют исключительно высокую стабильность в таких условиях. Полученные данные подтверждают возможность их использования в качестве матриц для размещения в скважинном хранилище. Повышенные содержания Ln, U в жидкой фазе связаны с растворением оксида элементов. Для надёжной изоляции отходов следует избегать образования такой фазы в образцах матриц.

Благодарности. Авторы благодарят Б.Р. Таирова за помощь в проведении опытов. Составы растворов определены в ЦКП “ИГЕМ-аналитика” (аналитик Д.Б. Петренко).

Источник финансирования. Работа выполнена за счёт средств гранта РФФИ, проект № 17-05-00030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Петров В.А., Бычков А.В. Изоляция отработавших ядерных материалов (геолого-геохимические основы). М: ИФЗ РАН, 2008. 280 с.
2. Trends towards Sustainability in the Nuclear Fuel Cycle. P.: NEA, 2011. 183 p.
3. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: Атомэнергоиздат, 2006. 576 с.
4. State-of-the-Art Report on the Progress of Nuclear Fuel Cycle Chemistry. P.: NEA, 2018. 299 p.
5. Physics and Safety of Transmutation Systems. P.: NEA, 2006. 120 p.
6. Ringwood A.E. // Mineral. Mag. 1985. V. 49. P. 159–176.
7. Юдинцев С.В., Никольский М.С., Никонов Б.С., Мальковский В.И. // ДАН. 2018. Т. 480. № 2. С. 217–222.
8. Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Каленова М.Ю., Никонов Б.С., Никольский М.С., Кошечев А.М., Щепин А.С. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 3. С. 272–282.
9. Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Стефановская О.И., Никонов Б.С., Никольский М.С. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 6. С. 547–555.
10. Gieré R., Lumpkin G.R., Smith K. In: Highlights in Applied Mineralogy. N.Y.: De Gruyter, 2017. P. 223–244.
11. Gieré R., Malmström J., Reusser E., Lumpkin G.R., Düggelin M., Mathys D., Guggenheim R., Günther D. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. V. 663. P. 267–276.
12. Gibb F.G.F., Travis K.P., Hesketh K.W. // Mineral. Mag. 2012. V. 76. P. 3003–3017.
13. Brady P.V., Freeze G.A., Kuhlman K.L., Hardin E.L., Sassani D.C., MacKinnon R.J. In: Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste. Woodhead Publishing Series in Energy. 2nd ed. L.: Elsevier, 2017. P. 89–112.
14. Frapé K., Fritz P., McNutt R.H. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 1617–1627.
15. Frankel G.S., Vienna J.D., Lian J., Scully J.R., Gin S., Ryan J.V., Wang J., Kim S.H., Windl W., Du J. // J. Materials Degradation. 2018. V. 15. P. 1–17.

INTERACTION OF ACTINIDE MATRICES WITH BRINE

Corresponding Member of the RAS **S. V. Yudintsev, V. I. Malkovsky,
M. S. Nikolsky, B. S. Nikonov**

Received July 6, 2018

Radioactive wastes with long-lived actinides derived in the nuclear fuel cycle can be disposed in very deep boreholes (depth up to 5 km) in titanate and zirconate matrices. During their interaction with a hot chloride brine very low release rate of the waste imitator (Nd) is shown. The elements in solution occur in soluble form, role of colloids is insignificant. The data allow selection of matrices for actinide waste immobilization.

Keywords: nuclear fuel cycle, radioactive waste, actinides, immobilization, matrix, titanates and zirconates of REEs, deep well storage, hot brine, interaction, leaching.