

ИММОБИЛИЗАЦИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В МАТРИЦЕ МОНАЦИТОВ

Гуськова С.А.

г. Калуга, МБОУ СОШ № 13, 9 «А» класс

Руководители: Катаева Л.Г., Г.Калуга, МБОУ СОШ № 13, учитель химии

Петров В.Г., Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды кафедра радиохимии, химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, зав. Лабораторией

Данная статья является реферативным изложением основной работы. Полный текст научной работы, приложения, иллюстрации и иные дополнительные материалы доступны на сайте V Международного конкурса научно-исследовательских и творческих работ учащихся «Старт в науке» по ссылке: <https://school-science.ru/5/13/34055>

В настоящее время в наиболее развитых странах активно развивается использование радиоактивных веществ во многих областях науки и техники: строятся и эксплуатируются атомные электростанции, радионуклиды применяются в медицине, органическом и неорганическом синтезе, в аналитической химии, в геохимии, в промышленной дефектоскопии и др.

Однако широкое применение радионуклидов создает проблему их утилизации, которая является особо актуальной. На сегодняшний день ни в одной стране мира не создано окончательного хранилища для радиоактивных отходов (РАО). Все известные в мире методы утилизации радиоактивных отходов, а именно жидких – бетонирование, твердых – остекловывание, гарантируют безопасное хранение в течение примерно 50-100 лет, т.е. это временное хранение [7].

Наиболее безопасным способом утилизации долгоживущих радионуклидов, входящих в состав РАО, считается их захоронение в глубоких геологических формациях. Единственным одобренным МАГАТЭ (Международным агентством по атомной энергии) методом утилизации высокоактивных РАО представляется их иммобилизация в кристаллических матрицах, т.е. внедрение радионуклидов в кристаллическую структуру минералов – матрицу, которая не будет подвергаться аморфизации и разрушению под действием высоких дозовых нагрузок [1].

В данной работе мы обратили внимание на минерал монацит. Он многие миллионы лет прочно удерживает изотопы актинидов (урана, тория) и их РЗЭ – аналогов (редкоземельные элементы). Соединения состава LnPO_4 со структурой монацита аморфизации подвергаются слабо [1].

Цель данной работы – определить зависимость доли вводимого урана в структуру фосфата лантана от условий синтеза.

Задачи:

1. получить чистые фосфаты лантана, урана и смешанные фосфаты La-U-Ca, с последующим отжигом;
2. определить параметры кристаллической решетки полученных фосфатов;
3. определить зависимость параметров кристаллической решетки от времени отжига;
4. определить зависимость параметров кристаллической решетки от температуры отжига.

Гипотеза: предполагаем возможность включения урана в структуру фосфата лантана, как минимум, на уровне 20 %.

Объект исследования: смешанные фосфаты La-U-Ca.

Предмет исследования: иммобилизация радиоактивных отходов в устойчивые минералоподобные матрицы.

Методы исследования:

1. Изучение литературы.
2. Проведение эксперимента.
3. Анализ результатов.

Теоретическая новизна: определение возможности включения больших концентраций урана в состав монацита.

Практическая новизна: получение устойчивых матриц для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов и определение наиболее оптимальных условий такого процесса.

Практическая значимость работы: в результате исследований определены наиболее оптимальные условия для включения максимальной доли урана в структуру лантанового монацита. Развитие темы поможет создать устойчивые на протяжении длительного времени матрицы для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов.

Глава I. Обзор литературы

1.1. Матричные материалы

На данный момент для захоронения радиоактивных отходов распространено при-

менение стеклянных матриц – боросиликатных или алюмофосфатных [4]. Они близки по свойствам к алюмосиликатным, но алюминий и кремний заменены соответственно на бор и фосфор, что продиктовано необходимостью снижения температуры плавления смеси и, соответственно, уменьшения энергозатрат производства.

В стеклянных матрицах достаточно надежно удерживается до 10-13 % массовой доли радиоактивных элементов. Однако стеклянные матрицы не могут быть использованы для долговременного захоронения радионуклидов, существующих в течение десятков и сотен тысяч лет, из-за недостаточной химической устойчивости стекол и склонности к спонтанной кристаллизации при повышенных температурах [4].

В конце 70-х годов были разработаны первые кристаллические матричные материалы – синтетические горные породы (Синрок). Эти материалы состоят из смеси минералов – твердых растворов на основе титанатов и цирконатов и гораздо более устойчивы к процессам выщелачивания, чем стеклянные матрицы.

Важно подчеркнуть, что использование мультифазной керамики (например, Синрока) может быть целесообразным только для нефракционированных отходов. Отдельно выделенную актиноидную фракцию для иммобилизации предпочтительно включать в монофазную керамику [4].

Преимущество монофазной керамики состоит, в том числе, в возможности более глубокого понимания кристаллохимических механизмов вхождения актиноидов в фазы этих матриц.

Недостаток же их заключается в том, что они неспособны включать в себя актиноиды, находящиеся в радиоактивных отходах, в более сложных формах. Для таких отходов использование мультифазных матриц в процессе захоронения выглядит неизбежным, причем фазовый состав такой керамики может меняться в зависимости от состава РАО.

1.2. Матрицы для иммобилизации долгоживущих радионуклидов

Кристаллические матрицы на основе искусственных минералов обладают несомненным преимуществом перед стеклом, так как их природные аналоги которых существовали в изменяющихся природных условиях в течение длительных периодов (до 4 миллиардов лет), доказав свою долговременную геологическую стабильность.

Материал кристаллических матриц для иммобилизации трансурановых радионуклидов из высокоактивных РАО должен удовлетворять нескольким требованиям:

*он должен быть малорастворим в воде в широком спектре условий (различные значения pH, температуры, присутствие других соединений);

*быть долговечным;

*быть способным включать в свою структуру ионы актинидов, желательна разная валентных состояний, сохраняя правильность и регулярность кристаллической решетки;

*быть дешевым и практически легко применимым в промышленной обработке РАО.

С учетом этих требований, за многие годы работ были предложены и изучены такие материалы как: перовскит, цирконолит, пироксид, фосфатная керамика (апатиты, монациты) [1].

1.3. Сравнительная характеристика матриц

1.3.1. Перовскит

Перовскит имеет общую формулу CaTiO_3 . Исследования состава перовскитов показали, что они обладают высокой эффективностью в отношении удержания урана, тория и свинца, что позволяет рассматривать их как перспективный тип матрицы для актиноидов и дочерних продуктов их распада [2].

Высказывалось мнение, что перовскит (CaTiO_3) является термодинамически нестабильным минералом в природных условиях, способным непосредственно или через водный раствор реагировать с такими силикатными минералами как кварц, плагиоклаз, полевой шпат с образованием сфена [3]. Однако долговременная геологическая стабильность убедительно доказывается возрастом природных образцов этого минерала, достигающим по данным полумиллиарда лет [7].

1.3.2. Цирконолит

Цирконолит имеет идеальную кристаллохимическую формулу $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$. Атомы щелочных и щелочноземельных элементов, редких земель и актиноидов благодаря близким размерам и зарядам ионов способны изоморфно замещать атомы Ca и Zr. В структуру цирконолита могут быть инкорпорированы катионы с зарядами от +1 до +5 и радиусами от 0,4 до 1,5 Å [4].

Согласно результатам ряда исследований, цирконолит довольно устойчив к действию радиации. Например, авторы работы, изучавшие образцы природных цирконолита и перовскита, установили, что цирконолит остается кристаллическим вплоть до $2 \cdot 10^{19}$ α-распадов/г ($\sim 1 \cdot 10^{26}$ α-распадов/ м^3) и выше [4]. Также цирконолит довольно

устойчив к выщелачиванию, по некоторым данным, больше, чем перовскит.

1.3.3. Пироклор

Пироклор имеет идеальную формулу $A_2B_2X_6Y$, где позиции «А» занимают крупные катионы (Na, Ca, U, Th, Y и Ln), позиции «В» – катионы меньшего размера с более высоким зарядом (Nb, Ta, Ti, Zr, Fe^{3+}), позиции «Х» и «Y» – анионы [4]. Актиниды в них могут входить в позиции «А», баланс зарядов поддерживается дефицитом катионов и замещениями в позиции «В».

Изучение радиационной устойчивости пироклора на примере допированного кюрием образца проведено авторами [4]. Найденно, что при дозе $\sim 1,6 \cdot 10^{25}$ α -распадов/ m^3 изменение объема составляет 4,2%. Похожая величина установлена для цирконолита – 5%. Причем при данной дозе в обоих случаях не наблюдалось микрорастрескивания. Расчетная величина изменения объема при насыщении (дозы $\sim 10^{25}$ - 10^{26} α -распадов/ m^3) составит $\sim 10,3\%$.

Устойчивость пироклора к выщелачиванию, по некоторым данным, ниже по сравнению с перовскитом [4].

1.3.4. Ортофосфат натрия-циркония (NZP)

Ортофосфат натрия-циркония (NZP) с общей формулой $M_1M_2(PO_4)_3$ имеет тригональную структуру, в которой катионы имеют октаэдрическое кислородное окружение, а атомы фосфора находятся внутри тетраэдров PO_4 . Известны фазы с замещением циркония на Ti и четырехвалентные U, Pu, Np, Th. В общем, в позиции катионов могут быть размещены от одно – до четырехзарядных ионов, а фосфор может замещаться на другие 4-, 5- и 6-зарядные катионы с тетраэдрической координацией по кислороду. По радиационной устойчивости и устойчивости к выщелачиванию NZP не уступает Синроку.

Однако в ходе исследований выяснилось, что, например, оксиды железа и хрома могут входить в состав данной фазы в очень ограниченных количествах (2-3%). Таким образом, пригодность NZP в качестве монофазной керамики для захоронения РАО доказана теоретически, необходимы дополнительные исследования.

1.3.5. Фосфат лантана

Почему же мы выбрали именно фосфат лантана? Потому, что фосфаты РЗЭ проявляют необыкновенную стойкость и долговечность. Будучи природным источником РЗЭ, U и Th, они на протяжении всего своего времени существования сохраняют

правильную структуру, несмотря на действительно очень долгое воздействие множества природных факторов:

- *выщелачивания,
- *радиационного излучения снаружи и изнутри,
- *перепадов температур.

Тот факт, что монациты можно обнаружить в составе песка и россыпных пород показывает, что они крайне устойчивы к механическим воздействиям [3].

Можно сказать, что роль долговременного хранилища РЗЭ, урана и тория была выбрана для монацита самой природой, он был создан ей для этого. Именно поэтому он и стал предметом нашего исследования.

Если сравнивать возможные варианты фосфатных матриц для иммобилизации актиноидов, то можно заметить, что монацит обладает наименьшей растворимостью, по сравнению с апатитом и боросиликатным стеклом (см. *полный текст работы* приложение № 1), что выгодно выделяет его на фоне других фосфатных матриц [3].

1.4. Монацит

Монацит – минерал с характерной формулой (РЗЭ, Th) PO_4 . Структура монацита представляет собой моноклинную решетку пространственной группы $P2_1/n$ ($Z=4$). Вокруг металлического катиона располагаются девять кислородов: правильный пятиугольник в экваториальной плоскости (каждый из кислородов принадлежит разным тетраэдрам), пронизанный тетраэдром из 4 кислородов, принадлежащих двум тетраэдрам (приложение № 2). Тетраэдры, расположенные вне экваториальной плоскости можно считать связывающими между двумя нонаэдрами, что приводит к образованию длинных цепей. Кроме того, значения, представленные по длинам связей РЗЭ – O, указывают на более длинную связь по сравнению с другими, что приводит к искажению полиэдра. Это обуславливает наличие девяти различных расстояний между атомами редкоземельного элемента и кислорода [6].

Такой тип искажения часто коррелирует с возможностью структуры вмещать в себя разнообразные катионы и полиоксоанионы. Кроме того, неправильная координация вокруг металлического центра не накладывает серьезных ограничений на симметрию, размер или заряд катионов (приложение № 2) [6].

Монацит чрезвычайно устойчив к ионизирующему излучению. Было показано, что монацит может восстановиться от радиационного поражения при температуре 200 °С или ниже. Критическая температура аморфизации (температура, выше которой ма-

териал не переходит в аморфное состояние при облучении потоком тяжелых частиц) составляет ~1000 К для циркона, 570 К для соединения со структурой циркона и 333 К для монацита [3]. Вместо того, чтобы разрушать кристаллическую структуру, излучение создает невязаные области искаженной решетки [6].

Глава II. Практическая работа

Для эксперимента использовали уран в виде нитрата уранила $U^{+6}O_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Известно, что при спекании ортофосфатов актиноиды переходят в ту степень окисления, которая стабилизирует структуру монацита. Для урана степень окисления +3 довольно трудно получить. Поэтому в настоящей работе для стабилизации структуры монацита и стабилизации урана в виде U^{+4} использовали добавление ионов кальция [6].

При синтезе минералоподобных матриц часто используют прессование.

2.1. Исходные вещества

* $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ – белое кристаллическое вещество.

Для синтеза был использован твердый шестиводный нитрат лантана $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ чистотой 99,9%. Растворы требуемой концентрации были приготовлены перед проведением синтеза.

* $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – белое кристаллическое вещество.

Для синтеза был использован твердый четырехводный нитрат кальция $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (хч). Растворы требуемой концентрации были приготовлены перед проведением синтеза.

* $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – желтое кристаллическое вещество.

Для синтеза был использован твердый гексагидрат уранилнитрата $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (хч). Растворы требуемой концентрации были приготовлены перед проведением синтеза.

* $NH_4H_2PO_4$ – белое кристаллическое вещество.

Для осаждения фосфатов были использованы растворы дигидрофосфата аммония $NH_4H_2PO_4$ (хч). Растворы требуемой концентрации были приготовлены перед проведением синтеза (приложение № 3).

2.2. Синтез образцов

Для синтеза образцов были взяты навески исходных веществ, исходя из массы целевого соединения 2 г (приложение № 4). Навески, содержащие соли металлов, были помещены в один сосуд, дигидрофосфат – в другой. Затем в каждый сосуд было добавлено 15 мл дистиллированной воды.

Далее приготовленные растворы попарно смешивались и отстаивались для полноты выпадения осадка, о которой свидетельствовало обесцвечивание маточного раствора (катионные формы урана окрашивают раствор в ярко желтый цвет). Полученные осадки вместе с раствором были помещены в чашки для упаривания, а затем просушены в сушильном шкафу (Binder, Германия) при 95 °С в течение 24 часов (приложение № 5).

Твердый остаток был извлечен из чашек для упаривания, перетерт в тонкий порошок (приложение № 6).

Затем спрессован в таблетки, по 4 штуки из каждого образца, с использованием пресса Omec Italy (приложение № 7).

2.3. Термическая обработка

Для обеспечения полноты вхождения примесей в структуру фосфата лантана был произведен отжиг образцов в течение 24 часов при температуре 900 °С. Дальнейший отжиг проводился с целью более полного восстановления урана и его встраивания в кристаллическую решетку монацита. На всех этапах для отжига использовалась муфельная печь (SNOL 7,2/1300). После отжига таблетки меняют цвет за счет перехода U (VI) в U (IV) (приложение № 8).

2.4. Рентгенофазовый анализ

Таблетки были растерты в тонкий порошок для рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре D/MAX-2500V/PC с вращающимся анодом ultraX 18 (приложение № 9).

В основе рентгенофазового анализа (РФА) лежит явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке.

Если рассматривать кристалл как совокупность плоских слоев атомов с межплоскостным расстоянием d , представляющих собой полупрозрачное зеркало, то дифракцию можно представить, как отражение лучей от этих плоскостей (приложение № 10), причем дифракционные максимумы будут наблюдаться только при определенном угле отражения θ , связанным с длиной волны λ и межплоскостным расстоянием d условием Брэгга-Вульфа:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где n – порядок отражения (показывает, сколько длин волн укладывается в разности хода лучей, отраженных соседними плоскостями).

Если определить углы падения, для которых при данной длине волны рентгеновских лучей наблюдаются максимумы интенсивности, то можно рассчитать межплоскостное расстояние. Значения межплоскостных расстояний d и интенсивностей

рефлексов I связаны с параметрами ячейки и координатами атомов (x, y, z).

Регистрация излучения в порошковых дифрактометрах проводится с помощью счетчиков, которые имеют цифровой выход. Счетчик вращается вокруг образца с постоянной угловой скоростью. На практике регистрируют не брэгговский угол θ , а угол между падающим и рассеянным пучком 2θ [2].

Основной задачей рентгенофазового анализа является определение фазового состава смеси (качественный анализ) и содержания этих фаз (количественный анализ). С увеличением содержания той или иной фазы, интенсивность ее отражений увеличивается [5].

Для анализа используется порошковый образец, который в процессе исследования не изменяет своего химического и фазового состава и не уничтожается.

Основные принципы РФА заключаются в следующем:

*каждая кристаллическая фаза характеризуется своим дифракционным спектром;

*дифракционный спектр от смеси кристаллических фаз является совокупностью спектров всех входящих в смесь фаз;

*интенсивность линий дифракционного спектра фазы зависит от ее относительного количества в смеси;

*по дифракционному спектру смеси возможна качественная и количественная оценка содержания кристаллических фаз.

2.5. Основные результаты

Было решено начать расшифровку РФА с образца 900/2 1. Ожидаемо, что дифрактограмма этого образца, содержащего наименьшее количество примесных катионов, практически полностью совпала с библиотечной карточкой фосфата лантана (приложение № 11, рис.15). Наблюдается небольшой сдвиг по шкале углов. Это говорит о том, что добавленные нами катионы успешно встроились в структуру монацита, не нарушив его решетку, а просто изменив параметры элементарной ячейки.

Учитывая этот факт, можно заявить, что синтез фосфата лантана с 10% мольным содержанием урана $La_{0,8}(U_{0,1}Ca_{0,1})PO_4$ возможен даже при 900 °С. Это экономически выгодно, при возможном внедрении такой технологии в промышленность.

Сравнивая поведение одних и тех же веществ, при разных температурах отжига, можно заметить, что при 900С время отжига практически не влияет на структуру (образцы 900/2 – 2 часа, 900/48 – 48 часов). А вот температура отжига позволяет избавиться от лишних пиков (приложение № 11, рис.16).

А для вещества с наибольшим содержанием урана заметно появление или исчезновение небольших пиков. Это говорит о том, что большое количество урана уже склонно к образованию новых фаз, не входящих в структуру фосфата лантана.

Увеличение содержания урана приводит к тому, что и при 1200 С наблюдаются лишние пики, т.е. есть предел внедрения урана в структуру фосфата лантана (приложение № 11, рис.17).

При сравнении всех образцов при одном и том же температурном режиме видно, что с увеличением содержания урана постепенно меняется дифракционная картина – одни пики исчезают, а другие появляются (приложение № 12, рис.18-20).

Дифрактограмма чистого фосфата лантана практически полностью совпала с библиотечной карточкой фосфата лантана. Следовательно, мы получили ту структуру, которую планировали (приложение № 13, рис.20).

В начале своей работы я выдвигала гипотезу: если я докажу, что весь добавленный уран должен находиться в структуре монацита, то требуемый продукт может использоваться в качестве матрицы для захоронения РАО.

Заключение

Таким образом, проведя исследовательскую работу, я могу сделать следующие выводы:

1. Получены образцы и подтверждена структура смешанных монацитов La-U-Ca.

2. Параметры кристаллической решетки определены методом рентгено-фазового анализа.

3. При коротком (2 часа) отжиге при 900 °С возможно введение катионов урана в решетку фосфата лантана-кальция с сохранением структуры вплоть до соотношения La:U: Ca = 0,7:0,15:0,15. Увеличение времени отжига (до 48 часов) не дает лучшего результата.

4. Увеличение температуры отжига с 900 °С до 1200 °С приводит к увеличению доли урана способного встроиться в структуру монацита. Так, отжиг при 1200 °С гарантирует введение урана в кристаллическую структуру монацита, допированного кальцием, вплоть до соотношения La:U: Ca = 0,5:0,25:0,25.

Изучен и исследован один из многочисленных путей, который позволит в перспективе свести к минимуму риск, связанный с использованием радионуклидов. По достоинству оценить те огромные блага, которые приносит человеку применение достижений ядерной химии, физики в различных сферах.

Список литературы

1. Бураков Б. Е. и др. Синтез кристаллических матриц для иммобилизации актиноидов //Труды Радиового института им. В.Г. Хлопина. – 2006. – Т. 11. – С. 65-104.
2. Вест А. Химия твердого тела, теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 1: Пер. с англ. – 1988. Глава 5
3. Гречановский А. Е., Еремин Н. Н., Урусов В. С. Радиационная устойчивость LaPO₄ (структура монацита) и YbPO₄ (структура циркона) по данным компьютерного моделирования //Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – №. 9. – С. 1813-1819.
4. Орлова М.П., Китаев Д.Б. // Вторая молодежная научно-техническая конференция «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы». Тезисы докладов. Озерск, 2003. С. 190-191.
5. Рентгеновская дифрактометрия: Учеб. пособие / В. А. Лиюпо, В. В. Война.- Гродно: Гр ГУ, 2003. – 171 с.
6. Clavier N., Podor R., Dacheux N. Crystal chemistry of the monazite structure //Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – Т. 31. – №. 6. – С. 941-976.
7. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Radioactive_waste (дата обращения 05.09.2017)