

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ

ПРЕДПРИЯТИЕ «РАДОН»

На правах рукописи



Малинина Галина Александровна

**СТРОЕНИЕ И ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ  
САМАРИЙ, ГАФНИЙ И УРАНСОДЕРЖАЩИХ  
СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ  
ИММОБИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Стефановский Сергей Владимирович,

доктор химических наук, профессор

Москва – 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1	СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ.....	8
1.1	Виды радиоактивных отходов.....	8
1.2	Основные требования к матрицам для РАО.....	10
1.3	Типы матриц для РАО.....	12
1.3.1	Цементные формы РАО.....	12
1.3.2	Стеклообразные формы РАО.....	12
1.3.3	Кристаллические (керамические) формы РАО.....	15
1.3.4	Стеклокристаллические материалы (стеклокерамика).....	24
	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1.....	30
Глава 2	МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	31
2.1	Химический и фазовый состав реального шлака и выбор имитатора.....	31
2.2	Приготовление имитатора шлака.....	31
2.3	Синтез стекломатериалов.....	31
2.4	Определение фазового состава материалов.....	32
2.5	Определение микроструктуры и локального химического состава образцов.....	33
2.6	Измерения методами колебательной спектроскопии.....	33
2.7	Рентгеноабсорбционная спектроскопия.....	35
2.8	Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).....	35
2.8	Определение химической устойчивости.....	35
Глава 3	ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОМ САМАРИЯ КАК МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ШЛАКОВ.....	37
3.1	Рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия.....	38
3.2	Колебательная спектроскопия.....	42
3.3	Водоустойчивость шлакосодержащих стекломатериалов.....	48
3.4	Механизм фазообразования в шихтах стекломатериалов при нагревании.....	50
	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.....	56
Глава 4	ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ГАФНИЯ, КАК МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ШЛАКОВ.....	58
4.1	Рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия.....	58

4.2	Колебательная спектроскопия.....	63
4.3	Водоустойчивость образцов с оксидом гафния.....	66
4.4	Сравнение строения образцов, допированных оксидами гафния и самария.....	67
	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4 .....	69
Глава 5	ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОМ УРАНА.....	69
5.1	Рентгенодифракционные и электронномикроскопические данные.....	69
5.2	Анализ данных рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.....	77
5.3	Колебательная спектроскопия остеклованных урансодержащих шлаков.....	79
	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5.....	84
Глава 6	СТРУКТУРНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ САМАРИЯ, ЖЕЛЕЗА, ГАФНИЯ И УРАНА В СТЕКЛОМАТЕРИАЛАХ.....	85
6.1	Валентность и локальное окружение самария в остеклованном шлаке.....	85
6.2	Валентность и локальное окружение железа в остеклованном шлаке.....	88
6.2.1	Рентгеноабсорбционные спектры.....	88
6.2.2	Спектры ЭПР.....	93
6.2.3	Обсуждение данных РАС и ЭПР железа в шлаках.....	94
6.3	Валентность и локальное окружение гафния в остеклованном шлаке.....	96
6.4	Валентность и локальное окружение урана в остеклованном шлаке.....	98
	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6.....	103
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	104
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Твердые РАО, образующиеся на всех стадиях ядерного топливного цикла (ЯТЦ), при эксплуатации атомных электростанций (АЭС), проведении научно-исследовательских работ, в некоторых промышленных производствах и при ликвидации радиационных аварий и аномалий, характеризуются большим разнообразием химического, радионуклидного и фазового состава и морфологии. Широкая вариабельность химического состава твердых РАО, даже в пределах одной партии, существенно затрудняет подбор стеклообразующих добавок и их унификацию. Поэтому обычно подбор добавок производится для конкретного состава отходов; при этом, выбирается базовый состав иммобилизующей матрицы, к которому затем добавляют РАО. Конечный продукт (форма РАО) может быть гомогенным (стекло), квазигомогенным (стеклокерамика) или неоднородным (стеклокомпозит). В частности, шлаки, образующиеся при термической переработке (сжигании, пиролизе) органических и смешанных радиоактивных отходов (РАО), концентрируют тяжелые металлы, в том числе актиноиды Th, U, Np, Pu и Am. Данные РАО не обладают комплексом свойств, позволяющих направлять их на долговременное хранение или захоронение без дополнительной обработки. Эффективным методом переработки РАО является остекловывание, которое уже применяется в промышленных масштабах для отверждения жидких РАО высокого и среднего уровней активности. Ранее была показана принципиальная возможность остекловывания шлаков с использованием в качестве стеклообразующих добавок (флюса) дисиликата и тетрабората натрия. Перевод твердых РАО, в том числе шлаков, в химически-устойчивую и механически прочную форму, пригодную для окончательного удаления с целью изоляции РАО от биосферы, является актуальной научно-технической и социальной задачей, решение которой значительно повышает уровень радиационной безопасности населения.

Работа выполнялась в рамках «Программы совершенствования и повышения качества, безопасности, надежности средств и методов производства при обезвреживании РАО, обеспечения радиационной безопасности населения и охраны окружающей среды» ФГУП «РАДОН» на 2009-2012 гг, утвержденной руководителем Департамента жилищно-коммунального хозяйства и благоустройства Правительства Москвы.

**Целью настоящей работы** является разработка стекломатериалов для иммобилизации шлаков печей сжигания органических и смешанных РАО, обладающих высокой химической устойчивостью и пригодных для окончательного удаления.

Указанная цель достигается решением следующих **задач**:

- Подбор стеклообразующих (флюсующих) добавок, выбор имитаторов элементов РАО и синтез шлакосодержащих материалов;
- Определение фазового состава материалов, химического состава сосуществующих фаз и распределения элементов – имитаторов РАО между фазами;

- Изучение строения анионного мотива шлакосодержащих стекломатериалов.

- Определение химической устойчивости шлакосодержащих материалов;
- Определение состояния элементов – имитаторов РАО, включая состояние окисления, характер координационного окружения и гомогенность распределения в матрицах.

- Определить области составов шлакосодержащих материалов, пригодных для практического использования.

#### **Научная новизна работы**

- Определен фазовый состав и распределение элементов в шлакосодержащих стекломатериалах с натрий-дисиликатным и натрий-тетраборатным флюсами, содержащих оксиды самария, гафния и урана, как имитаторы элементов РАО;

- Изучена структура анионного мотива стеклофазы в стеклокристаллических шлакосодержащих материалах с натрий-дисиликатным и натрий-тетраборатным флюсами, содержащих оксиды самария, гафния и урана, как имитаторы элементов РАО;

- Определена химическая устойчивость стеклокристаллических шлакосодержащих материалов с натрий-дисиликатным и натрий-тетраборатным флюсами, содержащих оксиды самария, гафния и урана, как имитаторы элементов РАО;

- Определено состояние окисления и локальное окружение атомов железа, самария, гафния и урана в стеклокристаллических шлакосодержащих материалах с натрий-дисиликатным и натрий-тетраборатным флюсами.

#### **Практическая значимость работы**

- Предложены составы шлакосодержащих материалов с натрий-дисиликатным и натрий-тетраборатным флюсами, обладающие высокой химической устойчивостью, пригодные для иммобилизации радионуклидов шлаков и окончательного удаления;

- В результате изучения стеклокристаллических материалов, полученных из имитатора шлака с добавкой оксида самария,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , как имитатора трехвалентных актинидов ( $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Am}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cm}_2\text{O}_3$ ) показано, что значительная доля Sm входит в состав кристаллической фазы со структурой апатита/бритолита, чем обеспечивается его надежная иммобилизация в матрице.

- В результате изучения продуктов остекловывания шлаков с добавкой оксида гафния,  $\text{HfO}_2$ , как имитатора четырехвалентных актинидов ( $\text{NpO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ ,  $\text{AmO}_2$ ), показано, что Hf, в основном, входит в состав кубического твердого раствора флюоритовой структуры, обладающего высокой химической и радиационной стойкостью.

- В продуктах остекловывания шлаков с добавкой оксида урана ( $\text{UO}_2$ ) с натрий-дисиликатным и натрий-тетраборатным флюсами уран входит преимущественно в кубический твердый раствор флюоритовой структуры, обладающий высокой химической и радиационной стойкостью.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Фазовый состав, межфазное распределение элементов в стеклокристаллических материалах, допированных самарием и полученных из имитированного шлака и дисиликата или тетрабората натрия, строение анионного мотива стекломатериалов и их гидролитическая устойчивость;

- Фазовый состав и межфазное распределение элементов в стеклокристаллических материалах, допированных гафнием и полученных из имитированного шлака и дисиликата или тетрабората натрия, строение анионного мотива стекломатериалов и их гидролитическая устойчивость;

- Фазовый состав и межфазное распределение элементов в стеклокристаллических материалах, допированных ураном и полученных из имитированного шлака и дисиликата или тетрабората натрия, и строение их анионного мотива;

- Состояние окисления и локальное окружение железа, самария, гафния и урана в стеклокристаллических материалах, полученных из имитированного шлака и дисиликата или тетрабората натрия.

**Личный вклад автора.** Диссертант принимала непосредственное участие в работах, выполнявшихся в Отделе №7 Центра разработки технологий обезвреживания РАО по теме «Разработка способов получения наноструктурированных материалов для кондиционирования РАО и определение их строения и свойств», включая проектирование составов и синтез стекломатериалов, подготовку образцов для дифракционных и спектроскопических исследований, анализ полученных данных, определение химической устойчивости стекломатериалов и подготовку статей и тезисов докладов.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы были доложены на международных и Российских конференциях, симпозиумах, семинарах: собрании Европейского Общества Материаловедения (E-MRS) 2010 г. (Страсбург, Франция, 2010), Ежегодных конференциях по Обращению с отходами «Waste Management 2011» и (Финикс, США, 2011) и «Waste Management 2012» (Финикс, США, 2012), VII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия 2012» (Дмитровград, РФ, 2012), 10-й Тихоокеанской конференции по технологии стекла и керамики (Сан-Диего, США, 2013), Российско-Североевропейском симпозиуме по радиохимии (Москва, 2013), конференции «Стекло: наука и практика» (Санкт-Петербург, 2013) и семинаре МАГАТЭ «Плазменная переработка радиоактивных отходов: технология процесса, отходящие газы и твердые отходы» (Сан-Карлос-де-Барилоче, Аргентина, 2015).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 19 работ, в том числе: 12 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертаций, и иностранных журналах, реферируемых в базах Web of Science и Scopus, 2 статьи в трудах международных конференций, реферируемые в других международных базах данных, и 5 тезисов докладов на международных и Российских конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы из 166 наименований. Материал изложен на 117 страницах печатного текста, включает 28 рисунков и 20 таблиц.

# Глава 1 СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ

## 1.1 Виды радиоактивных отходов

Согласно «Основным правилам обеспечения радиационной безопасности ОСПОРБ-99/2010» [1] к радиоактивным отходам (РАО) относятся не подлежащие дальнейшему использованию жидкости, пульпы, твердые материалы и газообразные смеси.

РАО образуются:

- при эксплуатации и выводе из эксплуатации объектов ядерного топливного цикла и других радиационных объектов;
- при использовании радиоактивных веществ и радионуклидных источников в производственных, научных и медицинских организациях;
- при реабилитации территорий, загрязненных радиоактивными веществами;
- при радиационных авариях;
- при обращении с материалами и изделиями с повышенным содержанием природных радионуклидов;
- при осуществлении видов деятельности, приводящих к концентрированию природных радионуклидов в образующихся отходах.

Отходы, содержащие техногенные радионуклиды, относятся к радиоактивным, если удельная активность радионуклидов в отходах превышает:

- для твердых отходов:

1 Бк/г – для альфа-излучающих радионуклидов,

100 Бк/г – для бета-излучающих радионуклидов;

- для жидких отходов:

0,05 Бк/г – для альфа-излучающих радионуклидов,

0,5 Бк/г – для бета-излучающих радионуклидов.

Согласно Федеральному закону № 190-ФЗ [2] радиоактивные отходы подразделяются на:

1) удаляемые радиоактивные отходы – радиоактивные отходы, для которых риски, связанные с радиационным воздействием, иные риски, а также затраты, связанные с извлечением таких радиоактивных отходов из пункта хранения радиоактивных отходов, последующим обращением с ними, в том числе захоронением, не превышают риски и затраты, связанные с захоронением таких радиоактивных отходов в месте их нахождения;

2) особые радиоактивные отходы – радиоактивные отходы, для которых риски, связанные с радиационным воздействием, иные риски, а также затраты, связанные с извлечением таких радиоактивных отходов из пункта хранения радиоактивных отходов, последующим обращением с ними, в том числе захоронением, превышают риски и затраты, связанные с захоронением таких радиоактивных отходов в месте их нахождения.

Удаляемые радиоактивные отходы для целей их захоронения классифицируются по следующим признакам:

1) в зависимости от периода полураспада содержащихся в радиоактивных отходах радионуклидов – долгоживущие радиоактивные отходы, короткоживущие радиоактивные отходы;

2) в зависимости от удельной активности – высокоактивные радиоактивные отходы, среднеактивные радиоактивные отходы, низкоактивные радиоактивные отходы, очень низкоактивные радиоактивные отходы;

3) в зависимости от агрегатного состояния – жидкие радиоактивные отходы, твердые радиоактивные отходы, газообразные радиоактивные отходы;

4) в зависимости от содержания ядерных материалов – радиоактивные отходы, содержащие ядерные материалы, радиоактивные отходы, не содержащие ядерных материалов;

5) отработавшие закрытые источники ионизирующего излучения;

6) радиоактивные отходы, образовавшиеся при добыче и переработке урановых руд;

7) радиоактивные отходы, образовавшиеся при осуществлении не связанных с использованием атомной энергии видов деятельности по добыче и переработке минерального и органического сырья с повышенным содержанием природных радионуклидов.

РАО по физическому состоянию бывают **жидкие, твердые и газообразные**. Газообразные РАО на централизованные пункты не поступают и должны обезвреживаться на месте образования. Жидкие и твердые РАО по внешним признакам и химическим свойствам могут быть разделены на:

- **жидкие негорючие РАО**: водные растворы кислот, щелочей, солей, иногда содержащие органические вещества и взвеси. Они представлены технологическими стоками, образующимися в производственном или исследовательском цикле, дезактивационные стоки от мойки оборудования, стоки биологических лабораторий, кубовые остатки от упаривания или электрохимической очистки низкоактивных вод, вторичные отходы, образующиеся в системе газоочистки установок термической переработки РАО, концентраты, образующиеся при электрокинетической очистке загрязненных территорий и т.п.;

- **жидкие горючие РАО**: масла, спирты, керосин, горючие органические растворители и экстрагенты и др.;

- **твердые негорючие отходы**: металлы, стекло, керамика, строительный мусор. К этим отходам относятся тара для упаковки радиоактивных материалов, отработанное оборудование технологических установок, лабораторное оборудование и посуда, строительные конструкции и другие отходы, образующиеся при снятии с эксплуатации блоков АЭС и радиохимических заводов, включая оборудование технологических установок по обработке РАО, транспортные средства и оборудование, использовавшиеся на территориях, подвергшихся радиоактивному загрязнению и при ликвидации радиационных

аварий и аномалий, отработанные неорганические ионообменники, фильтроматериалы и др.;

- **твердые горючие РАО:** целлюлоза, пластмасса, включая ПВХ, резина, текстиль, биологические объекты, угли, органические ионообменники и т. п., например, загрязненное деревянное и пластмассовое оборудование и конструкции, мебель, спецодежда и спецобувь, бумага, картон, резиновые изделия, обтирочные и фильтрующие ткани, трупы подопытных животных и другие органические отходы вивариев, отработанные ионообменные смолы и т.д.

Одной из задач переработки РАО является их кондиционирование, т.е. перевод их в состояние, удобное как для хранения, а также для временного или окончательного захоронения. Одной из целей кондиционирования является превращение жидких отходов в твердые отходы. При этом целесообразно использовать специальные матрицы, которые несколько увеличивают массу отходов, но обеспечивают их сохранность даже под действием природных воздействий.

Согласно п.2 Статьи 12 190-ФЗ «Захоронение твердых высокоактивных долгоживущих и твердых среднеактивных долгоживущих радиоактивных отходов осуществляется в пунктах глубинного захоронения радиоактивных отходов, обеспечивающих локализацию таких отходов в соответствии с Законом Российской Федерации от 21 февраля 1992 года N 2395-I «О недрах». Таким образом, рассматриваемые нами шлаки, содержащие долгоживущие радионуклиды, в частности актиниды, относятся к твердым САО и подлежат переработке для перевода в форму, пригодную для передачи Национальному оператору.

## 1.2 Основные требования к матрицам для РАО

Основные требования к матрицам для РАО варьируют в зависимости от класса, к которому они относятся по 190 ФЗ, и их уровня активности. В общем, к матрицам предъявляются следующие общие требования [3]:

- Высокая химическая устойчивость,
- Радиационная устойчивость,
- Долговременная (термодинамическая) стабильность,
- Максимальный коэффициент уменьшения объема,
- Механическая прочность,
- Хорошая теплопроводность (для ВАО),
- Величина вязкости, позволяющая достичь гомогенизации продукта (для форм РАО, получаемых из расплава или замешиванием твердых РАО в расплав),
- Величина удельного электросопротивления (электропроводности) расплава, позволяющая осуществлять его электроварку (для форм РАО, получаемых электроваркой),
- Гомогенное распределение радионуклидов (особенно для делящихся материалов),
- Совместимость с геологической средой,

- Простота, надежность и безопасность технологии производства,
- Возможность получения при наиболее низких температурах во избежание потерь радионуклидов за счет испарения,
- Устойчивость к биодegradации,
- Максимально затрудненное извлечение радиоактивных компонентов из формы РАО (особенно для делящихся материалов, таких как плутоний).

Практически невозможно создать форму РАО, удовлетворяющую всем вышеперечисленным требованиям, особенно для ВАО. Для САО требования не столь строгие и, в принципе, для неорганической матрицы, такой как стекло, можно ограничиться требованиями максимального уменьшения объема, химической устойчивости и подходящей технологии производства [4-6].

Для определения химической устойчивости отвержденных РАО, остеклованных и керамизованных ВАО, используются специальные методики Materials Characterization Center (МСС-1 – МСС-5) [4]. Методика МСС-1 предусматривает выщелачивание монолитного образца в тефлоновом контейнере в статических условиях при постоянном отношении площади поверхности к объему (0,01 мм – 1) и температурах 40, 70 или 90°C в деионизованной воде, силикатно-бикарбонатном растворе или рассоле. Тест МСС-2 проводится также в статических условиях, но при более высоких температурах (110, 150 или 190°C) в стальных капсулах с тефлоновой футеровкой. Методика МСС-3 (и похожая на нее РСТ [5]) подобна МСС-1, но в ней используются порошкообразные образцы с размером частиц 149-175 мкм и менее 45 мкм при перемешивании и постоянном отношении объема выщелачивателя к массе образца 10±1 мл/г при температурах 40, 90, 110, 150 и 190 °С в течение определенных периодов времени. Тест МСС-4 (близок к проточному тесту SPFT с однократным прохождением раствора) проводится на специальной установке, в которой выщелачиватель пропускают через слой образца с известной поверхностью (обычно, порошкообразного) в течение 28 или 364 сут. при температурах 40, 70 или 90°C и скоростях потока 0,1, 0,01 и 0,001 мл/мин. Тест МСС-5 выполняется в аппарате Сокслета в течение 3 или 14 суток в потоке дважды дистиллированной воды при температуре кипения. Скорость выщелачивания во всех случаях рассчитывается по формуле:

$$(LR)_i = (A_i W_0) / (A_0 S t), \quad (1.1)$$

где  $(LR)_i$  – нормированная скорость выщелачивания  $i$ -го компонента [г/(см<sup>2</sup>·сут.)];  $A_i$  – количество выщелоченного компонента  $i$  за время  $t$  [г];  $A_0$  – исходное количество компонента  $i$  в образце [г];  $W_0$  – исходная масса образца [г];  $S$  – площадь поверхности образца [см<sup>2</sup>];  $t$  – продолжительность выщелачивания [сут.]

Наиболее часто применяется методика МСС-1, предусматривающая выщелачивание образца с известной поверхностью при 90°C в течение нескольких суток в деионизованной воде с ежесуточной сменой воды. Аналогично проводят выщелачивание в растворах кислот и солей, имитирующих

грунтовые воды или рассолы. В России имеется соответствующий ГОСТ Р 52126-2003 [7]

### **1.3 Типы матриц для РАО**

#### ***1.3.1 Цементные формы РАО***

Для иммобилизации РАО различных составов и уровней активности предложено множество различных матриц. Матрицы могут быть органическими (битум, эпоксидные смолы, другие органические полимеры) и неорганические (цемент, бетон, стекло, керамика, стеклокерамика, композиционные материалы) [6]. В последнее время, в связи с тенденцией к повышению уровня надежности и безопасности долговременного хранения и окончательного удаления отвержденных или омоноличенных РАО, неорганические матрицы являются предпочтительными и даже рассматриваются предложения по извлечению и повторной переработке отходов, заключенных в органических матрицах, в частности, битумированных.

Наиболее часто для отверждения жидких и омоноличивания твердых РАО применяют цементные или бетонные матрицы [6]. Основными достоинствами таких матриц является относительная дешевизна, особенно при использовании металлургических и топливных шлаков и летучих зол тепловых электростанций, простота приготовления (РАО замешивают в цементное тесто) и приемлемая гидrolитическая устойчивость – скорость выщелачивания по ГОСТ Р 52126-2003 при комнатной температуре составляет 10-2-10-4 г/(см<sup>2</sup>сут). Однако, они имеют существенные недостатки: объем РАО, как правило, не только не уменьшается, но, даже, увеличивается (до 1,5-1,7 раз), низкие радиационная устойчивость, механическая прочность и морозостойкость. Путем введения различных добавок качество продукта можно заметно повысить, но принципиально это проблему не решает.

Определенные перспективы имеет применение несиликатных вяжущих материалов, например, на фосфатной основе. Разработаны, так называемые, низкотемпературные керамики на железофосфатной [8] и калий-магний-фосфатной [9] основах, химическая устойчивость и механическая прочность которых значительно выше, чем у цементных форм, но и они не позволяют достичь значительного уменьшения объема РАО.

В любом случае, все вышеперечисленные матрицы пригодны только для РАО низкого и среднего уровня активности и не содержащих заметных количеств трансурановых элементов.

#### ***1.3.2 Стеклообразные формы РАО***

Первоначально стекло, как форма РАО, было предложено в качестве матрицы для РАО высокого уровня активности (ВАО), хотя с 1980-х гг оно

рассматривается и как возможная матрица для РАО низкого и среднего уровней активности [3,6]

Неупорядоченная структурная сетка стекла способна аккумулировать ионы различного заряда и радиуса, т.е. включать большинство компонентов РАО в ионной форме. Некоторые тугоплавкие соединения могут существовать в виде дискретных частиц и микровключений.

Существует большое количество стекол различных типов и составов (элементарные, оксидные, галогенидные, халькогенидные, металлические, смешанные), из которых в технологии переработки РАО пока нашли применение только оксидные [3,6]. Для переработки некоторых специфических РАО, например, образующихся при пироэлектрoхимической переработке ОЯТ (отработанный электролит), предлагаются оксидно-галогенидные стекла [10].

Из оксидных стекол на промышленном уровне при остекловывании ВАО применяются боросиликатные (Франция, США, Великобритания, ФРГ, Япония, Индия, Южная Корея) и алюмофосфатные (Россия) стекла, при остекловывании САО – боросиликатные стекла (Россия). Остекловыванию подвергаются ВАО от переработки ОЯТ реакторов АЭС, производящих электроэнергию, ВАО реакторов для наработки плутония, исследовательских реакторов и реакторов транспортных установок, в том числе подводных лодок, ВАО, накопленные при выполнении оборонных программ и ряд других. В зависимости от химического и радионуклидного состава ВАО разработаны различные составы боросиликатных стекол, в том числе и с учетом содержащихся в отходах проблемных компонентов (сульфатов, молибдатов, хлоридов, фосфатов, соединений железа и никеля). Для иммобилизации избыточного оружейного плутония были разработаны специальные стекла с повышенным содержанием лантанидов [9]. В основном, данные по стеклам для ВАО и САО суммированы в книге [10] и обзорах [13-17]. Боросиликатное стекло является основной формой ВАО, принятой для использования в США.

Фосфатные стекла способны включать большие количества сульфатов и хлоридов, а также оксидов поливалентных элементов, чем боросиликатные. В то же время, они, по сравнению с боросиликатными, являются более «короткими» и склонными к кристаллизации [18]. В США и других зарубежных странах основные разработки в области фосфатных стекол были прекращены в начале 1970-х гг, но полностью интерес к ним никогда не пропадал и, в 1980-х гг велась интенсивная разработка свинцово-железо-фосфатных [19-21], а с середины 1990-х гг – железо-фосфатных стекол [22-27].

В бывшем СССР велись разработки стекол, как на боросиликатной, так и на алюмофосфатной основах [16,28,29]. При внедрении процесса остекловывания ВАО в ПО «Маяк» выбор был сделан в пользу алюмофосфатного, точнее натрий-алюмо-фосфатного, стекла, как в связи со специфическим составом перерабатываемого ОЯТ (с алюминиевой оболочкой), та и по технологическим причинам: подача фосфорной кислоты или ее смеси с жидкими ВАО возможна насосом непосредственно в плавитель, для варки фосфатного стекла требуется более низкая температура, чем при варке боросиликатного стекла и при

добавлении технического сахара (мелассы) для восстановления рутения до Ru(IV) на поверхности расплава в плавителе образуется стабильная «холодная» шапка, препятствующая испарению легколетучих соединений радионуклидов, прежде всего цезия и рутения.

В бывшем СССР боросиликатное стекло было разработано и успешно применялось в НПО «Радон» для иммобилизации САО от неядерных применений (институциональных) и эксплуатационных жидких САО АЭС [6,30-32]

Для остекловывания РАО были разработаны различные типы плавителей, в основном электрических, так как применение топливного (факельного) нагрева приводит к большим потерям радионуклидов и других компонентов шихт. Первый процесс, разработанный в Канаде в середине 1950-х гг, был периодическим и предусматривал постепенное наплавление стекла в металлическом контейнере, помещенном в поле индуктора, нагревающего его стенки (процесс с подъемом уровня расплава в тигле) [33] В дальнейшем, разработки велись по трем направлениям: использование пропускания переменного тока через расплав (стекломассу) – Джоулев нагрев – в электропечах непрерывного действия [18,34-37], плавление в металлическом тигле непрерывного или полунепрерывного действия с индукционным нагревом стенок («горячем» тигле) при средних частотах (10-20 кГц) [38] и индукционное плавление в «холодном» тигле (ИПХТ) при высоких (105-107 Гц) частотах [39-42] Процесс первого типа был реализован в России, США, Бельгии, ФРГ, Японии, Индии. Технология на основе процесса второго типа с 1976 г реализована во Франции, а, впоследствии, в Великобритании и Японии. Технология ИПХТ разрабатывалась во Франции как альтернативная «горячему» тиглю с середины 1960-х гг, но только недавно один «холодный» тигель был пущен в эксплуатацию на реальных РАО [42] В России в ФГУП «РАДОН» с 1998 г действует установка остекловывания САО на базе «холодного» тигля [30-32] Анализ конструкции тиглей и параметров работы Французской и Российской установок ИПХТ не входит в наши задачи, но, отметим, что, хотя во Франции используется тигель большего диаметра (~650 мм) и более низкая частота (~250 кГц), чем в России (~430 мм и 1,76 МГц, соответственно), несколько более высокая производительность Французского тигля достигается, главным образом, за счет применения дополнительного перемешивания как механической мешалкой, так и барботажем расплава газами [42]

Несмотря на очевидные успехи во внедрении технологии остекловывания, ряд существующих проблем вызывают необходимость поиска альтернативных решений. Прежде всего, стекло является термодинамически нестабильной системой и под влиянием различных физико-химических факторов, особенно при повышенных температурах и давлениях, может подвергнуться девитрификации с выделением химически нестойких или кристаллических фаз, или интерстициальной стеклофазы, что, в любом случае, приведет к разрушению стеклоблока при его хранении. Во-вторых, стекломассы, особенно на силикатной основе, характеризуются низкой растворимостью оксидов элементов VI - VIII групп Периодической системы, в результате чего образуются двухфазные

системы, причем в фазе на основе вышеуказанных элементов (щелоче, в англоязычной литературе – «желтой» фазе) концентрируются элементы I и II групп Периодической Системы, включая радионуклиды цезия и стронция. Щелок легко испаряется, что приводит к потерям радионуклидов и коррозии системы газоочистки. В-третьих, тугоплавкие компоненты, также малорастворимые в стеклах (шпинели, витлокит, циркон и т. д.) выделяются в виде кристаллических фаз или служат катализаторами кристаллизации, способствуя девитрификации. Наконец, расплавы стекол (стекломассы), особенно фосфатные являются очень коррозионно-агрессивными по отношению к большинству известных огнеупоров и электродов, применяемых в стекловаренных печах [6]. По этим причинам, были разработаны альтернативные формы РАО – керамические и технологии их изготовления.

### 1.3.2 Кристаллические (керамические) формы РАО

Керамика на основе глинистых минералов была предложена для иммобилизации радионуклидов РАО даже раньше, чем стекло [43] Впоследствии были рассмотрены различные фазы, потенциально пригодные для иммобилизации различных компонентов РАО (в ранних работах [44,45], преимущественно, продуктов деления) и предложены различные моно- и полиминеральные матрицы. Сводка некоторых фаз приведена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Минеральные фазы для иммобилизации компонентов РАО [6]

Минералы и/или классы минералов	Ионный радиус, нм	Элементы РАО
1	2	3
<b>Пироксены</b> $Me(1)^{2+}Me(2)^{2+}Si_2O_6$ ; $Me(1)^+Me(2)^{3+}Si_2O_6$ Авгит $(Ca,Na)(Mg,Fe^{2+}Fe^{3+},Al)[(Si,Al)_2O_6]$ , эгирин (акмит) $NaFe^{3+}Si_2O_6$	$Na^+$ - 0.098; $Mg^{2+}$ - 0.074; $Ca^{2+}$ - 0.104; $Fe^{2+}$ - 0.080; $Fe^{3+}$ - 0.067; $Al^{3+}$ - 0.057; $Si^{4+}$ - 0.039	Na, Y, Ln, Mn, Ti, Cr, Fe, Co, Ni
Нефелин $KNa_3[SiAlO_4]_4$	$K^+$ - 0.133; $Rb^+$ - 0.149	Na, Rb, Cs
Лейцит, кальсилит $KAlSi_2O_6$ , поллуцит $CsAlSi_2O_6$	$K^+$ - 0.133; $Al^{3+}$ - 0.057 $Si^{4+}$ - 0.039; $Ti^{4+}$ - 0.064	Na, Ca, Ti, Rb, Cs
<b>Полевые шпаты</b> Санидин, ортоклаз, микроклин $(K,Na)[AlSi_3O_8]$ , альбит $NaAlSi_3O_8$ , анортит $CaAl_2Si_2O_8$ , цельзиан $BaAl_2Si_2O_8$	$Na^+$ - 0.098; $K^+$ - 0.133; $Al^{3+}$ - 0.057; $Si^{4+}$ - 0.039	Rb, Cs, Tl, Ca, Pb, $Fe^{3+}$
Сфен (титанит) $CaTiSiO_5$	$Ca^{2+}$ - 0.104; $Ti^{4+}$ - 0.064;	Na, K, Sr, Ln, An
<b>Гранаты</b> $Me_3^{2+}Me_2^{3+}(SiO_4)_3$	$Mg^{2+}$ - 0.074; $Ca^{2+}$ - 0.104; $Fe^{2+}$ - 0.080; $Mn^{2+}$ - 0.091;	Cr, Mn, Fe, Co, Ni,

## Продолжение таблицы 1.1

1	2	3
Перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ )	$\text{Ca}^{2+} - 0.104$ ; $\text{Ti}^{4+} - 0.064$ ;	Nb, Fe, Ta, Ln, An, Na, Sr, Y
Цирконолит ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ )	$\text{Ca}^{2+} - 0.104$ ; $\text{Ti}^{4+} - 0.064$ ; $\text{Zr}^{4+} - 0.082$	Ln, An, Nb, Sc, Y, Hf
<b>Голландиты <math>\text{AB}_8\text{O}_{16}</math></b> A= Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Pb; B= Co, Ni, Al, Fe, Cr, Si, Ti, Mn, etc.  Ва-голландит $\text{BaAlTi}_6\text{O}_{16}$	$\text{Ba}^{2+} - 0.138$ ; $\text{Al}^{3+} - 0.057$ ; $\text{Na}^+ - 0.098$ ; $\text{K}^+ - 0.133$ ; $\text{Rb}^+ - 0.149$ ; $\text{Cs}^+ - 0.165$ ; $\text{Sr}^{2+} - 0.120$ ; $\text{Pb}^{2+} - 0.126$ ; $\text{Co}^{2+} - 0.078$ ; $\text{Ni}^{2+} - 0.074$ ; $\text{Fe}^{3+} - 0.067$ ; $\text{Cr}^{3+} - 0.064$ ; $\text{Mn}^{2+} - 0.091$ ; $\text{Si}^{4+} - 0.039$ ; $\text{Ti}^{4+} - 0.064$	Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Ra, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Pb, Bi, Ag
Пирохлор $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6$ (OH,F), микролит $\text{NaCaTa}_2\text{O}_6$ (OH, F), $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7-x}$	$\text{Na}^+ - 0.098$ ; $\text{Ca}^{2+} - 0.104$ ; $\text{Ti}^{4+} - 0.064$ ; $\text{Nb}^{5+} - 0.066$ ; $\text{Ta}^{5+} - 0.066$	Na, Y, Ln, An, Ti, Zr, Nb, Ta, Tc, Ru
Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl},\text{O})$ и бритолиты $\text{Ca}_{10-x}\text{Ln}_x(\text{PO}_4)_6-x$ $(\text{SiO}_4)_x\text{O}_2$ ; $\text{Ca}_{6-x}\text{Ln}_x(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH},\text{F},\text{Cl},\text{I})$	$\text{Ca}^{2+} - 0.104$ ; $\text{P}^{5+} - 0.035$ ; $\text{F}^- - 0.133$ ; $\text{Cl}^- - 0.181$ ; $\text{O}^{2-} - 0.136$ ; $\text{OH}^- - 0.153$	Na, Sr, Ln, An, S, I, Y, Mn
Монацит ( $\text{La}, \text{Ce} \dots, \text{Gd}$ ) $\text{PO}_4$ и ксенотим ( $\text{Y}, \text{Tb} \dots, \text{Lu}$ ) $\text{PO}_4$	$\text{La}^{3+} \dots \text{Gd}^{3+} - 0.104 \dots 0.094$ ; $\text{Y}^{3+} \dots \text{Lu}^{3+} - 0.097 \dots 0.080$	Ln, An
Ортофосфат натрия-циркония $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и его аналоги (коснарит, лангбейнит)	$\text{Na}^+ - 0.098$ ; $\text{Zr}^{4+} - 0.082$ ; $\text{P}^{5+} - 0.035$	Na, K, Rb, Cs, Sr, Ln, An, Fe
Циркон $\text{ZrSiO}_4$ и торит $\text{ThSiO}_4$	$\text{Zr}^{4+} - 0.082$ , $\text{Si}^{4+} - 0.039$	Ln, An, Nb, Ta, Hf
Диоксид циркония $\text{ZrO}_2$ (стаб.)	$\text{Zr}^{4+} - 0.082$	Zr, Ln, An
Муратаит $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_6\text{O}_{22}$ A= $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+/3+}$ , $\text{Ce}^{3+/4+}$ , $\text{REE}^{3+}$ , $\text{U}^{4+}$ ; B = $\text{U}^{4+}$ , $\text{Zr}^{4+}$ , $\text{REE}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ ; C = $\text{Ti}^{3+/4+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+/3+}$ , $\text{Si}^{4+}$ .	$\text{Ca}^{2+} - 0.104$ ; $\text{Mg}^{2+} - 0.074$ ; $\text{Al}^{3+} - 0.057$ ; $\text{Fe}^{3+} - 0.067$ ; $\text{Ti}^{4+} - 0.064$ ; $\text{Zr}^{4+} - 0.082$	Na, Ca, Al, Ti, Mn, Fe, Ni, Ln (Ce, Nd), An

В настоящее время керамика на основе силикатов практически не рассматривается в качестве формы ПАО. Исключения составляют поллуцит и  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_{12}$  для иммобилизации цезия, циркон и силикатный апатит (бритолит) для актинидов. Наибольшее внимание уделялось титанатным (пирохлор, муратаит, перовскит) и титаноцирконатным фазам (цирконолит, Ti/Zr-пирохлор), несколько меньшее – фосфатам (монацит, апатит, коснарит, орто-пирофосфат тория-урана). Титанаты, цирконаты, смешанные титаноцирконаты плавятся конгруэнтно и могут быть получены кристаллизацией из расплава. Другие фазы, в основном фосфаты, а также голландит, циркон, или плавятся инконгруэнтно или имеют очень высокие температуры плавления и синтезируются спеканием и часто

с применением давления. Поскольку наша работа предусматривает получение форм РАО из расплава, основное внимание будет уделено конгруэнтно плавящимся фазам. Рассмотрим некоторые из перспективных фаз.

### *Фазы со структурой флюорита и ее производными*

С середины 1970-х гг фазы со структурами, производными структуры флюорита (цирконолит, пирохлор, а позднее и муратаит) рассматриваются как перспективные матрицы для актинидов и РЗЭ [46] благодаря широкому изоморфизму и высокой радиационной и химической устойчивости. В эту группу входят фазы с элементарной (однократной, 1С), двукратной (пирохлор – 2С), трехкратной флюоритовой ячейкой (муратаит, 3С), фазы полисоматической серии пирохлор - муратаит, построенные из чередующихся пирохлоровых (2С) и муратаитовых (3С) блоков (модулей): 2С+3С+2С (7С), 2С+3С (5С) и 3С+2С+3С (8С), а также цирконолит-2Т и 4Т (тетрагональные), 3О (орторомбический), 2М и 6М (моноклинные), структуры которых также являются производными от структуры флюорита [46-52].

Основные данные о структуре и свойствах различных фаз суммированы, например, в обзорах [3,45,46,49,53-56] и, в дальнейшем, при рассмотрении фаз, которые могут встречаться в стеклокерамиках, мы будем ссылаться на них, и, при необходимости, на оригинальные работы.

Кубический диоксид циркония и цирконаты со структурой флюорита. Структуру флюорита (пр. группа Fm3m) имеет кубическая модификация ZrO<sub>2</sub>, устойчивая при температурах выше ~2300 С. Позиции ионов Zr<sup>4+</sup> соответствуют позициям кубической плотнейшей упаковки, позиции ионов O<sup>2-</sup> – всем тетраэдрическим пустотам. Каждый ион Zr<sup>4+</sup> окружен 8 ионами O<sup>2-</sup>, находящимися на расстоянии 2,20 Å. При температурах от 1100 до 2300 С существует тетрагональная модификация и ниже 1100 С – стабильна фаза моноклинной структуры - бадделеит [57].

Кубическая фаза ZrO<sub>2</sub> может быть стабилизирована при введении оксидов других четырехзарядных ионов (Ce<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>, Pu<sup>4+</sup>, Am<sup>4+</sup>), ионов Ca<sup>2+</sup> и РЗЭ<sup>3+</sup>. При этом часть ионов Zr<sup>4+</sup> замещается на другие четырехзарядные ионы или ионы с меньшим зарядом и тогда существует дефицит кислорода для сохранения зарядового баланса.

Фазы на основе диоксида циркония флюоритовой, дефектной флюоритовой и пирохлоровой структур обладают радиационной и химической устойчивостью. Поэтому они были предложены в качестве перспективных матриц для иммобилизации долгоживущих актинидных отходов, таких как плутоний- и Am/Cm-содержащие. Фазы состава Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>7</sub> при x=1,8 не аморфизуются при облучении ускоренными ионами даже при 25 К и дозах до 5 дпа. Облучение Y-стабилизированного ZrO<sub>2</sub> ионами I<sup>+</sup> и Sr<sup>+</sup> до дозы 300 дпа приводило к формированию дефектной структуры, но не к аморфизации. Последняя достигалась при облучении ионами Cs<sup>+</sup> при комнатной температуре лишь при величине флюенса 1\*10<sup>21</sup> ионов/м<sup>2</sup> или 330 дпа. Облучение Y-стабилизированного

ZrO<sub>2</sub> (9,5 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ионами He<sup>+</sup> с энергией 100 кэВ до дозы 11,65 дpa приводило к образованию в образце большого количества пузырьков гелия и трещин, но не к его аморфизации [3,53-56].

Высокую радиационную устойчивость имеют образцы стабилизированного ZrO<sub>2</sub> и цирконатов пироклорового состава, подвергнутые самооблучению под действием инкорпорированных в их структуру <sup>238</sup>Pu и <sup>241</sup>Am [53-56,58]. При этом наблюдается аномальное поведение фазы в зависимости от дозы в связи с протеканием двух противоположных процессов – накоплением радиационных дефектов, с одной стороны, и их рекомбинацией с восстановлением структуры, с другой, что выражается для образца, допированного <sup>241</sup>Am, в уширении и снижении интенсивности рефлексов на дифрактограммах при малых дозах (до ~0,11 дpa) и последующем сужении рефлексов и росту их интенсивности с увеличением дозы до ~0,78 дpa [58].

Значения скоростей выщелачивания элементов из цирконатных керамик флюоритовой структуры, определенных по методикам МСС-3 и МСС-4, - порядка 10-5 г/(м<sup>2</sup>сут) для Се и ~10-4 г/(м<sup>2</sup>сут) [54,58].

Основной проблемой при синтезе цирконатных керамик является необходимость тщательной подготовки шихты и применения очень высоких температур и давлений. Существенное ускорение твердофазных реакций достигается за счет предварительной механообработки шихты: продолжительность спекания при 1500 С сокращается до 3-6 ч и продукт получается практически монофазным [54,58].

Фазы со структурой пироклора. Пироклор, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub> (пространственная группа Fd3m, Z=8) имеет структуру, производную от флюоритовой, с удвоенной элементарной флюоритовой ячейкой.

Радиационную устойчивость пироклоровых керамик изучали с помощью анализа повреждений в природных образцах, актинидного допирования, в том числе и изотопом <sup>244</sup>Cm, и ионного облучения. Имеющиеся данные, которые обобщены в обзорах [3,53-56], свидетельствуют о высокой химической и радиационной стойкости керамик на основе титанатных и титано-цирконатных пироклоров. Однако, изучение гидролитической устойчивости по методике, соответствующей МСС-1, показало, что устойчивость образцов значительно снижается после метамиктизации: при выщелачивании в течение 28 суток нормированные потери массы Pu и U возрастают в 30 и 6 раз соответственно. Скорости выщелачивания, U и Pu на 28-е сутки из свежеприготовленных и аморфизованных (метамиктных) образцов, набравших дозу 1,6\*10<sup>25</sup> α-расп/м<sup>3</sup> (810-19 α -расп/г) составили для Gd – 1,1\*10<sup>-2</sup> и 3,3\*10<sup>-3</sup> г/(м<sup>2</sup>сут), U – 7\*10<sup>-3</sup> и 4,6\*10<sup>-2</sup> г/(м<sup>2</sup>сут), Pu – 3,3\*10<sup>-4</sup> и 8,9\*10<sup>-3</sup> г/(м<sup>2</sup>сут).

В целом, было установлено, что для всех соединений пироклоровой структуры механизм радиационных повреждений один и тот же. Радиационная и химическая устойчивость повышаются при замене Ti на Zr, но при этом возрастает температура и продолжительность синтеза.

Мурагаитовые фазы с кратностью флюоритовой ячейки больше 2. В полифазных керамиках, полученных методом холодного прессования и спекания

(ХПС), и материале типа Synroc-C, содержащем 20 масс.% одного из видов ВАО ПО «Маяк» [3,54,56], обнаружена кубическая фаза, отнесенная к муратаиту. Эта фаза, занимая около 5% объема образца, концентрирует до 40% урана от его массового содержания в образце. Отмечена ярко выраженная зональность зерен: концентрация урана в их центральной части в  $10^{-20}$  раз выше, чем на периферии, что создает дополнительный барьер, препятствуя выщелачиванию.

Искусственный муратаит – фаза кубической симметрии ( $F\bar{4}3m$ ) с трехкратной элементарной флюоритовой ячейкой ( $a = 14,86 \text{ \AA}$ ) и идеальной формулой  $VIII_3VB_2VIC_6O_{20-22}$ , где  $A = Ca, Mn, REE, An$ ;  $B = Mn, Ti, Zr, U$ ;  $C = Ti, Al, Fe$ . Стехиометрия природной фазы  $A_4B_3C_6O_{18}(F,OH)_4$ , где  $A = Na, REE, Ca$ ;  $B = Zn, Fe$ ;  $C = Ti, Fe, Nb$  [3,50,54]. В отличие от синтетических аналогов он не содержит урана, натрия, цинка, ниобия и фтора и имеет иной (иттровый) состав РЗЭ. Основные схемы изоморфных замещений:

- «А»:  $Ca^{2+} = Mn^{2+}$  (синтетический),  $2Ca^{2+} = Na^{+} + REE^{3+}$  (природный);
- «В»:  $Ti^{4+} = Zr^{4+} = U^{4+}$  (синтетический),  $Zn^{2+} = Fe^{2+}$  (природный);
- «С»:  $2Ti^{4+} = (Al,Fe)^{3+} + Nb^{5+}$  (природный);
- «А» и «С» одновременно:  $Ca^{2+} + Ti^{4+} = Na^{+} + Nb^{5+}$  (природный).

Способность муратаита включать значительное количество компонентов ВАО, очевидно, обусловлена наличием нескольких структурных позиций (табл. 5), обеспечивающих возможности для вхождения катионов с зарядами от +1 до +5 и радиусами от 0,5-0,6 ( $Al^{3+}, Nb^{5+}$ ) до 1,0-1,2 ( $Na^{+}, Ca^{2+}, REE^{3+}, An^{3+,4+}$ ). Суммарное содержание элементов РЗЭ-актинидной фракции ВАО в синтетическом муратаите достигает 20 масс.% [3,50,54] и показана также возможность инкорпорирования в него до 10 масс.% плутония [54]. Были проведены широкие исследования структуры, композиционных вариаций, химической и радиационной устойчивости муратаитовых керамик [50,56]. Ниже кратко суммированы их основные результаты.

При изучении синтетических образцов установлено, что наибольшее содержание муратаита достигается в керамиках состава, масс. %: 55  $TiO_2$ , 10  $MnO$ , 10  $CaO$ , 5  $Al_2O_3$ , 5  $Fe_2O_3$ , 5  $ZrO_2$ , 10 оксиды актинидов или РЗЭ, который в дальнейшем рассматривался как базовый.

В работе [50] обосновано предположение, что группа синтетических муратаитов представляет собой полисоматическую серию соединений, крайними членами которой являются структуры минералов пирохлора и муратаита. Эта гипотеза позволила объяснить особенности в распределении интенсивностей рефлексов на микродифракционных снимках и характерные черты картин высокого разрешения. В соответствии с ней, структуры синтетических муратаитов могут быть собраны из модулей двух типов, представляющих собой исходные структуры муратаита Му-3 и пирохлора Pуг. Структура разновидности Му-5 может быть сложена из одного модуля Му-3 и одного Pуг; а разновидности Му-8 - из двух модулей Му-3 и одного Pуг.

Керамики, полученные методом ХПС, в зависимости от валового состава, в частности содержания оксидов актинидов или их РЗЭ-аналогов, обычно монофазны (Му-3, Му-5, Му-8). При их получении кристаллизацией из расплава

образуются несколько, по крайней мере две, фазы, нарастающие одна на другую. В полифазной титанатной керамике типа Synroc-C зерна муратаита нарастают на цирконолит (рис. 5) [56]. В керамике с валовым муратаитовым составом также при кристаллизации расплава первым выделяется цирконолит (в системе с повышенным количеством циркония) или фаза с наибольшим содержанием актинидов, их РЗЭ-аналогов и циркония и наибольшей долей пироксоловых модулей в структуре (Му-5 или Му-8 в зависимости от состава), т.е. обычный порядок сегрегации фаз следующий: Z (Му-5) – Му-8 – Му-3. Последняя фаза обеднена актинидами, РЗЭ и Са и обогащена Ti, Al, Fe. В конце кристаллизуется остаточная фаза – кричтонит (номинальная формула –  $AB_2O_3$ ), не содержащая актинидов, и часто присутствует интерстициальная стеклофаза из-за загрязнения расплава кремнезем огнеупорной обмазки «холодного» тигля. Особенность керамик с РЗЭ – частое присутствие перовскита  $(Ca, REE)(Ti, Al, FeO_3)$ . Синтез муратаитовых керамик, содержащих как реальные актиниды (Th, U, Np, Pu, Am, Cm), так и их редкоземельные аналоги (лантан и лантаниды) осуществляли с использованием как спекания, так и плавления. Синтезированы образцы базового состава с содержанием 10 масс.%  $ThO_2$ ,  $UO_2$ ,  $NpO_2$  и  $PuO_2$  и три образца с Cm, которые состояли из модификаций муратаита с 5-, 8- и 3-кратной элементарной флюоритовой ячейкой. Примесными фазами были перовскит (в образце с Th), кричтонит, рутил и кубический оксид флюоритовой структуры (только в образце с Pu). Образец с Pu, приготовленный в восстановительной атмосфере, содержал в заметном количестве фазу перовскита, вероятно из-за восстановления части  $Pu(IV)$  до  $Pu(III)$ . Образец с Cm, полученный ХПС, содержал следовые количества оксидов шихты из-за незавершенного фазообразования, в то время как плавленные и закристаллизованные образцы были вполне однородны, хотя тоже содержали дополнительные фазы [56].

При испытаниях по методике МСС-3 (РСТ) при 95 С скорость выщелачивания урана составила  $\sim 10^{-6}$  г/(м<sup>2</sup>сут) в 1-е сутки контакта с водой и снизилась почти на 2 порядка величины на 28-е сутки контакта. Такая же величина по той же методике была получена для скорости выщелачивания Pu на 7-е сутки контакта с водой. Скорости выщелачивания актинидов (Th, U, Np, Pu) по методике МСС-1 при 90 С (7-суточный тест) составили в 1-е – 3-и сутки  $10^{-6}$  г/(м<sup>2</sup>сут) и на 7-е сутки –  $10^{-7}$  г/(м<sup>2</sup>сут). Даже в жестких условиях динамического теста МСС-4 (SPFT) при 90 С скорости выщелачивания U и Th из муратаитовых керамик равны  $2,4 \cdot 10^{-5}$  и  $1,1 \cdot 10^{-7}$  г/(м<sup>2</sup>сут), соответственно [56].

Радиационную стойкость муратаитовых керамик определяли методами бомбардировки ускоренными ионами криптона с энергией 1 МэВ и инкорпорирования изотопов  $^{244}Cm$  [56]. В обоих случаях с увеличением флюенса/накопленной дозы происходит постепенное разупорядочение кристаллической решетки. Критические дозы аморфизации Му-5 и Му-8 составляют  $1,85 \cdot 10^{18}$  м<sup>-2</sup> и  $1,75 \cdot 10^{18}$  м<sup>-2</sup>, соответственно, или около 0,2 дпа. Разупорядочение решетки проходит через следующие стадии: Му-8 Му-5 Му-3 Pu d-Pu (диффузный пироксоло) М (метамиктное состояние). Для образца, допированного  $^{244}Cm$ , с увеличением накопленной дозы облучения

интенсивность рефлексов фазы Му-5 на дифрактограммах спеченного образца уменьшается с одновременным их уширением. Рентгеноаморфизация фазы Му-5 происходит при дозе 2,731018 -расп/г или 0,21 дпа.

Цирконолит. Цирконолит с номинальной формулой  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  – одна из первых фаз, предложенных для включения актинидов в составе керамики Synroc [46].

Диапазоны вариаций составов природных и синтетических минералов группы цирконолита весьма близки, наблюдаются следующие характерные схемы изоморфных обменов компонентами в кристаллической решетке:

- $\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mn}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Y}^{3+}, \text{REE}^{2+(3+)}, \text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+}$
- $\text{Zr}^{4+} = \text{REE}^{3+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$
- $\text{Ti}^{4+} = (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})^{2+}, (\text{Al}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Fe})^{3+}, \text{Si}^{4+}, (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}$ .

Основные схемы изоморфных замещений, представляющие интерес с точки зрения иммобилизации компонентов ВАО, особенно РЗЭ и актинидов, следующие:

⊗ гомовалентные:  $\text{Ca}^{2+} = \text{Me}^{2+}, \text{Zr}^{4+} = \text{Me}^{4+}, \text{Ti}^{4+} = \text{Me}^{4+}$ , где  $\text{Me}^{n+}$  - ионы, удовлетворяющие условиям замещения по правилу Гольдшмидта.

⊗ гетеровалентные:

- $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} = \text{Me}^{13+} + \text{Me}^{23+}; \text{Me}^1 = \text{REE}^{3+}, \text{An}^{3+}; \text{Me}^2 = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+};$
- $\text{Ca}^{2+} + \text{Zr}^{4+} = 2 \text{Me}^{3+}; \text{Me}^3 = \text{REE}^{3+}, \text{An}^{3+};$
- $\text{Zr}^{4+} + \text{Ti}^{4+} = \text{Me}^{3+} + \text{Me}^{5+}; \text{Me}^3 = \text{REE}^{3+}, \text{An}^{3+}; \text{Me}^5 = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ .

Согласно существующим экспериментальным данным [46] в твердый раствор цирконолита может изоморфно входить до 27 мас.%  $\text{UO}_2$ , 24%  $\text{PuO}_2$  или  $\text{NpO}_2$ , 20%  $\text{ThO}_2$ , 29% суммы окислов редких земель (преимущественно легких и средних -  $\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3$ ), 14%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5%  $\text{MnO}$ , 4%  $\text{FeO}$ , 5%  $\text{MgO}$ , до 1%  $\text{SrO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ . При этом под цирконолитом понимаются все структурные модификации - моноклинная, ромбическая, тригональная и кубическая (пироклоровая). Цирконолит устойчив к аморфизации под действием самооблучения от инкорпорированных изотопов  $^{238}\text{Pu}$  и  $^{244}\text{Cm}$ , а также в природных условиях – для разных составов искусственных фаз и абсолютного возраста минералов критическая доза аморфизации находится в пределах от 0,5 до 6 дпа [46,53-56]. Цирконолит также является наиболее химически устойчивой фазой в керамиках Synroc [46]. Скорости выщелачивания, измеренные в тестах МСС-1 и МСС-2, составили (г/м<sup>2</sup> сут): 10<sup>-1</sup>-10<sup>-2</sup> для Са, 10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> для Ва, 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> для Nd, 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-5</sup> для U, ~10<sup>-2</sup> для Al, 10<sup>-6</sup> для Ti, 10<sup>-7</sup> для Zr [56] и ~10<sup>-4</sup> – 10<sup>-5</sup> для Pu.

### ***Титанаты, алюминаты и ферриты перовскитового типа***

Перовскитовую структуру имеют соединения с формулой  $\text{ABO}_3$  при соотношениях радиусов катионов, отвечающих условию  $0,73 \leq (r_A + r_0 / \sqrt{2} (r_B + r_0)) \leq 1,0$ . Исследования природных перовскитов показали, что они обладают высокой способностью к удержанию урана, тория и продуктов их распада [46],

что позволяет рассматривать их как перспективный тип матрицы для иммобилизации актинидов.

Основные изоморфные замещения в перовскитах:

$\text{Ca}^{2+} = \text{Sr}^{2+}$ ;  $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} = \text{REE}^{3+} + \text{Al}^{3+}$  ( $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ );  $\text{Ca}^{2+} = \text{An}^{4+} +$  (вакансия).

Перовскит является основной фазой для иммобилизации Sr, а также легких и промежуточных РЗЭ и трехвалентных актинидов и натрия [46]

Изучение выщелачивания Ca и Cm из перовскитовой керамики по методике МСС-1 [56] показало сложную зависимость от дозы и длительности выщелачивания. Максимальные скорости выщелачивания элементов наблюдались через 25 суток и составляли 5-8 г/(м<sup>2</sup>сут) для Cm и 8-10 г/(м<sup>2</sup>сут) для Ca при дозах (1,6-4,0)10<sup>17</sup> расп/г.

Большее число работ посвящено изучению природных и допированных актинидами образцов перовскитов и перовскитовых керамик. В природных перовскитах, накопивших дозу 2,6·10<sup>18</sup> расп/г, проявлений аморфизации обнаружено не было [54-56].

Химическая устойчивость изучалась для перовскитовых керамик на основе LnAlO<sub>3</sub> и LnFeO<sub>3</sub>, допированных изотопами <sup>90</sup>Sr, <sup>147</sup>Pm, <sup>238</sup>U, <sup>238</sup>Pu, и <sup>241</sup>Am [56]. При испытаниях в аппарате Сокслета при 95 °С скорости выщелачивания <sup>90</sup>Sr, <sup>147</sup>Pm, <sup>238</sup>Pu, и <sup>241</sup>Am составили около 10-4 г/(м<sup>2</sup>сут), а урана – на 2 порядка выше. Уран, по-видимому, находится в четырехвалентной форме и не входит в структуру перовскита в отличие от двухвалентного Sr и трехвалентных Pm, Pu и Am.

#### *Алюминаты и ферриты со структурой граната*

Основу структуры граната с формулой A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>V<sub>2</sub>[TO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (Ia<sub>3</sub>d, Z=8) составляют чередующиеся тетраэдры TO<sub>4</sub> и октаэдры BO<sub>6</sub>, соединенные вершинами в трехмерный каркас [57]. В полостях располагаются восьмикоординированные катионы. Структуру граната имеют силикаты, алюминаты, ферриты, германаты и ванадаты. В позициях А могут размещаться двухвалентные (Ca, Mn, Fe) и трехвалентные (Y, РЗЭ) элементы. РЗЭ полностью или частично могут быть замещены на актиниды. В позиции В входят двух-, трех- (Fe, Al, Ga, Cr, Mn, In, Sc, Co), четырех- (Zr, Ti, Sn, Ru) и пятизарядные (Sb, V, Nb, Ta, Pa,) катионы, в позиции Т - четырехвалентные (Si, Ge, Sn), а также трех- ((Al, Ga, Fe) и пятивалентные (P, V, As) элементы. Твердые растворы со структурой гранатов, содержащие РЗЭ, образуются в сериях:

- (РЗЭ,Me<sup>III</sup>)<sub>3</sub>(Me<sup>III</sup>)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>;
- (РЗЭ,Me<sup>II</sup>)<sub>3</sub>(Me<sup>III</sup>Me<sup>IV</sup>)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>;
- (РЗЭ,Me<sup>II</sup>)<sub>3</sub>(Me<sup>II</sup>Me<sup>III</sup>Me<sup>IV</sup>)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

Гранаты (Ca<sub>2</sub>Ce)(ZrFe)Fe<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, (Ca<sub>2</sub>Th)(ZrFe)Fe<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, (Ca<sub>2</sub>Ce)Zr<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>12</sub> были синтезированы и испытаны на химическую устойчивость по методике МСС-2. Скорости выщелачивания составили: в воде ~310-5 г/(м<sup>2</sup>сут) для Gd и ~10-6 г/(м<sup>2</sup>сут) для Ce и Th, в кислом растворе - ~10-3 г/(м<sup>2</sup>сут) для Gd и Th и ~210-1 г/(м<sup>2</sup>сут) для Ce [56]. Радиационную устойчивость гранатов определяли при облучении ионами Kr<sup>+</sup> и путем инкорпорирования <sup>244</sup>Cm – для образцов

составов  $(Ca_{1.5}Gd_{0.91}Sm_{0.09}Th_{0.5})ZrFe_4O_{12}$  и  $Y_{2.88}Sm_{0.12}Al_5O_{12}$ . Для облученных ионами гранатов доза аморфизации составила  $D_c = 0,15-0,20$  дпа, критическая температура –  $T_c = 550$  С. Аморфизация  $^{244}Sm$ -допированного ферритного граната наступила при дозе  $0,15-0,17$  дпа; алюминатный гранат полностью аморфизовался при дозе  $0,4$  дпа [56]. По устойчивости к радиации алюминатные гранаты не уступают цирконолиту и превосходят титанатный пироксид. Высокая устойчивость гранатовых матриц при взаимодействии с водными растворами определяет возможность их использования в качестве матриц для актинидов.

*Силикофосфаты и силикаты со структурой апатита (бритолиды)*

Апатит имеет обобщенную формулу IX-VIIA $_{10}$ IVB $_6$ O $_{24}$ X $_2$  (P63/m, Z=1), «А» = Ca, REE, Th, Al, Fe, Mn, Mg, Na, K; «В» = Si, P, B, F, Al; «Х» = O, OH, F [59,60]. Структура апатита, Ca $_{10}$ (PO $_4$ ) $_5$ O или его редкоземельного аналога - бритолита Ca $_{10}$ (SiO $_4$ ) $_6$ O $_{2+}$  (рис. 11) построена из тетраэдров PO $_4$  и/или SiO $_4$ , связывающих одинарные или тройные колонки ионов Ca $^{2+}$ , соответственно, 7- и 9-координированных по кислороду. Широкие изоморфные замещения возможны как в катионной, так и в анионной части: Ca $^{2+}$  = Me $^{2+}$ ; Ca $^{2+}$  + P $^{5+}$  = (REE,An) $^{3+}$  + Si $^{4+}$ ; 2(OH,F,Cl) $^-$  = O $_2^-$ , CO $_3^{2-}$ , SO $_4^{2-}$ . РЗЭ-силикатный аналог апатита называется бритолидом Ca $_{4-x}$ (REE,An) $_{6+x}$ (SiO $_4$ ) $_6$ -y(PO $_4$ ) $_y$ O $_2$ . Хотя в природных апатитах содержание актинидов, главным образом тория, не превышает 1%, в синтетических бритолитах вхождение актинидов в их решетку осуществляется легче и содержание U может достигать 0,5 формульных единиц (ф.е.) [56].

Синтетические образцы могут включать значительные количества актинидов, которые изоморфно замещают РЗЭ. Кристаллиты состава Ca $_3$ (Gd,Sm) $_7$ (SiO $_4$ ) $_5$ (PO $_4$ )O $_2$  в стеклах, допированных  $^{244}Sm$ , под действием излучения переходили в аморфное состояние. Подобный эффект наблюдали и в апатитсодержащем суперкальцините. Были найдены и природные минералы с повышенным содержанием РЗЭ и кремнезема, которые оказались частично или полностью метамиктными [56]. Значение  $D_c$  при 300 К для Ca $_2$ La $_8$ (SiO $_4$ ) $_6$ O $_2$  составило  $\sim 4,25$  ион/нм $^2$  или около  $0,4$  дпа. Для природных образцов эта величина более  $1$  дпа [56].

В результате исследований фазы Ca $_2$ La $_8$ (SiO $_4$ ) $_6$ O $_2$ , допированной  $^{244}Sm$ , было показано, что механизм аморфизации не отличается от такового для других кристаллических фаз. Доза, необходимая для полной аморфизации Ca $_2$ La $_8$ (SiO $_4$ ) $_6$ O $_2$ , не зависит от энергетического спектра ядер отдачи при низких температурах (<15 К) и возрастает с температурой в две стадии при облучении, как ионами Ne $^+$  с энергией  $0,8$  МэВ, так и ионами Kr $^+$  с энергией  $1,5$  МэВ. Величина  $D_c = 0,3-0,5$  дпа при температуре ниже комнатной для более тяжелых ионов Kr $^+$  подобна дозе  $0,4$  дпа, определенной для полной аморфизации Ca $_2$ La $_8$ (SiO $_4$ ) $_6$ O $_2$ , допированного  $^{244}Sm$ , при комнатной температуре [56].

Структурный тип апатита имеют соединения Sm $_9$ .330.67(SiO $_4$ ) $_6$ O $_2$  и Sm $_8$ (SiO $_4$ ) $_6$ . В первом из них катионные вакансии могут заполняться ионами щелочноземельных элементов. Они оба кристаллизуются в гексагональной сингонии и устойчивы на воздухе при комнатной температуре [61]

В качестве матриц для отдельных радионуклидов, узких фракций ВАО или специфических РАО предложены и другие фазы (шпинели, фосфаты кальция, ванадаты и т. п.). Некоторые из них могут встречаться в остеклованных шлаках.

### 1.3.4. Стеклокристаллические материалы (стеклокерамика)

К стеклокристаллическим относят материалы, состоящие из стеклофазы и, по крайней мере одной, кристаллической фазы. В некоторых случаях образуются стеклокерамики, содержащие 2 стеклофазы (ликвация). Обычно стеклокерамики получают кристаллизацией расплавов, но возможно их получение и прессованием при повышенных температурах и по методу «золь-гель». Большинство работ относится к первому способу.

Условно стеклокристаллические материалы, получаемые из расплава, можно разделить на 2 типа - спонтанно закристаллизованные (в русскоязычной литературе их иногда называют "минералоподобными») и принудительно закристаллизованные (стеклокерамика или ситаллы). В последнем случае расплавы или медленно охлаждают по специальному режиму или закаленные расплавы (стекла) подвергают длительному отжигу для направленной кристаллизации. Способы получения стеклокристаллических материалов показаны на рисунке 1.1



Рисунок 1.1 – Типы стеклокристаллических материалов, потенциально пригодных для иммобилизации РАО

Все стеклокерамики, независимо от способа термообработки, можно разделить на 3 группы [62].

К первой группе относятся материалы с достаточно низким (не более 20-30 об.%) содержанием кристаллической составляющей. По вязкостным и реологическим характеристикам они не отличаются (или не сильно отличаются) от стекол и межфазное распределение радионуклидов заметно не влияет на химическую и радиационную устойчивость таких материалов.

Ко второй группе можно отнести материалы, содержащие от 20-30 до 70-80 об.% кристаллической составляющей. Их расплавы, называемые структурированными, в отличие от стекол, относятся к неньютоновским жидкостям. Выщелачивание радионуклидов из таких материалов сильно зависит от характера их распределения между сосуществующими фазами и их химической устойчивости. Даже локализация радионуклидов в кристаллической фазе с высокой химической устойчивостью не гарантирует высокой химической устойчивости всей формы РАО в случае низкой устойчивости стеклофазы и наоборот.

Третью группу составляют материалы, содержащие от 70-80 до 90-95 об.% кристаллической составляющей. Они напоминают по структуре базальты или каменное литье. Такого рода материалы, полученные в присутствии нуклеаторов путем принудительной (катализированной) кристаллизации по специальному режиму, в России называют ситаллами [63].

Разработка стеклокристаллических материалов для иммобилизации РАО ведется с 1970-х гг и данные до 1987 г обобщены в обзоре [13]. Более поздние работы отражены в обзорах [14,15,64] и книге [65].

Перспективы использования стеклокерамики определяются соединением в ней достоинств стеклообразных и керамических форм РАО. Стеклокерамика может включать одновременно химически и радиационно-устойчивые кристаллические фазы, содержащие долгоживущие радионуклиды актинидов, технеция, европия, молибдена, и стеклофазу, в которой локализованы относительно короткоживущие радионуклиды цезия, стронция, переходных металлов. Стеклокерамики, даже с высоким содержанием кристаллической составляющей, могут быть получены по хорошо проработанной технологии остекловывания. Особенно подходящим для получения стеклокерамики является ИПХТ, который и позиционируется как плавитель для получения стеклокристаллических форм РАО (в России – минералоподобных) [66-70]

Наиболее известной, детально разработанной и тщательно изученной является стеклокерамика на основе сфена ( $\text{CaTiSiO}_5$ ), предложенная для иммобилизации РАО, образующихся в ходе реализации программы использования ядерной энергии в Канаде [64]

Потенциальные преимущества сфеновой стеклокерамики, как матрицы для иммобилизации ВАО, следующие:

- сфен является обычным акцессорным минералом во многих изверженных и метаморфических породах устойчивым к воздействию факторов окружающей среды;

- термодинамические расчеты поля стабильности сфена по отношению к растворению в воде показали, что сфен стабилен в Ca-Na-Cl рассолах, которые обычно присутствуют в глубинах Канадского щита;
- анализ природных образцов показывает, что структура сфена способна аккумулировать многие примеси (см. выше);
- метамиктные образцы сфена сохраняют устойчивость к химическому воздействию;
- алюмосиликатная матрица, остающаяся после кристаллизации сфена, является устойчивой и способна инкорпорировать элементы РАО, не вошедшие в структуру сфена;
- получение стеклокерамики на основе сфена возможно с использованием традиционной стекольной технологии с добавлением стадии дополнительного нагрева.

Присутствующие в ВАО радионуклиды благородных металлов (Pd, Rh, Ru) служат как катализаторы кристаллизации при формировании сфеновой стеклокерамики. Молибден может образовывать повеллит ( $\text{CaMoO}_4$ ), который вполне устойчив.

В результате изучения распределения ионов компонентов РАО между фазами сфена и остаточного стекла было установлено, что ионы РЗЭ и  $\text{Ni}^{2+}$  концентрируются преимущественно в сфене (коэффициенты распределения - от 2 до 10), в то время как ионы  $\text{U}^{6+}$  и  $\text{Cs}^+$  преимущественно аккумулируются стеклофазой (особенно  $\text{Cs}^+$  - коэффициент распределения в пользу стекла - около 40). Ионы  $\text{Sr}^{2+}$  распределяются между сфеном и стеклофазой примерно поровну. Скорости выщелачивания элементов РАО из сфеновой стеклокерамики ниже, чем из боросиликатных стекол и незначительно превышают скорости выщелачивания из керамики Synroc.

При выдержке расплавов сфеновой стеклокерамики в течение 24 ч при 1300 и 1400 °С было зафиксировано улетучивание Cs, Mo и, в меньшей степени, Na, но величины потерь были меньше, чем из расплавов боросиликатного стекла АVM примерно в 4 раза [71].

Специальные составы стеклокерамики на основе сфена были разработаны для иммобилизации смешанных РАО сложного состава, получаемых при ионообменной очистке РАО [72]. Большое внимание также было уделено усовершенствованию методов получения стеклокерамики на основе сфена, особенно путем использования золь-гель технологии [73].

Структурные превращения при образовании сфеновой стеклокерамики были изучены с применением различных методов анализа: электронной микроскопии (СЭМ/ЭДС, ТЭМ/ЭДС), дифференциального термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей Оже-спектроскопии и ИК спектроскопии. Было показано, что в закаленных образцах формируется ликвационная структура двухкарасного типа, характерная для спинодального механизма ликвации (самопроизвольного разделения стекла на две равновесные фазы [64]). При более медленном охлаждении (90 °С/ч) размеры ликвационных образований увеличиваются. При метастабильной ликвации сосуществуют две

фазы - одна из которых обогащена CaO и TiO<sub>2</sub>, а другая - SiO<sub>2</sub>. Дополнительная термообработка при 850-1000 °C приводит к кристаллизации сфена, кристаллы которого распределяются в стеклофазе щелочно-алюмо-силикатного состава [64,74].

Были разработаны стеклокерамики на титанатно-силикатной основе, в которых целевыми фазами являлись сфен и перьерит-чевкинит [75-81].

Путем контролируемой девитрификации стекол на боросиликатной основе с различными добавками (Li<sub>2</sub>O, MgO, ZnO, TiO<sub>2</sub>) были получены стеклокерамики, содержащие кристаллические фазы эвкриптита (LiAlSiO<sub>4</sub>) и сподумена (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), нефелина (NaAlSiO<sub>4</sub>), перовскита (CaTiO<sub>3</sub>), цельзиана (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), диопсида (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), а также минорные фазы РЗЭ-бритолита Ca<sub>6</sub>La<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, Мо-нозеана Na<sub>8</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>MoO<sub>4</sub>, поллуцита (Cs,Na)AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Li-Zn- и Na-Zn-силикатов [13].

Стеклокерамики с основной фазой цельзианом (дополнительные фазы пироклор REE<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, шеелит BaMoO<sub>4</sub>, поллуцит и Мо-нозеан), содержащие около 20 мас.% продуктов деления, были изучены наиболее детально. Исходные стекла варили при 1175-1250 °C, затем проводили их термообработку при температурах ~600-650 °C в течение 3 ч для создания центров кристаллизации и 800-850 °C в течение 10-15 ч для кристаллизации целевых фаз. Скорости выщелачивания компонентов из стеклокерамик при определении по методике МСС-1 составляли ~10-4 г/(см<sup>2</sup>сут). Облучение альфа-частицами от инкорпорированных в стеклокерамике изотопов <sup>238</sup>Pu до дозы 21018 /г увеличивало суммарную скорость выщелачивания примерно на 1-1,5 порядка величины [13,65].

Стеклокерамика на основе фресноита (BaTiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) с дополнительными фазами Ва-прайдерита BaFe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (железистый аналог голландита), пироклора и шеелита была получена при кристаллизации Ва-Ti-Si-стекла, содержавшего 20 мас.% оксидов PAO, по режиму сходному с применявшимся для кристаллизации цельзиановой стеклокерамики. Суммарная скорость выщелачивания компонентов из стеклокерамики на основе фресноита в среднем на порядок величины ниже, чем из стеклокерамики на цельзиановой основе [13,65].

Еще одним видом стеклокерамики, потенциально пригодной для иммобилизации ВАО, является стеклокерамика на основе диопсида CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Исходную шихту плавляли в тиглях в печи сопротивления при ~1300 °C с последующим охлаждением расплава до 1100 °C и выдержкой при этой температуре для кристаллизации в течение 1 ч. Кроме цельзиана, как главной фазы, присутствовали магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, повеллит CaMoO<sub>4</sub> и перовскит. Суммарная скорость выщелачивания компонентов и скорости выщелачивания Cs и Sr из диопсидовой керамики ниже, чем из сфеновой и фресноитовой и не превышают ~410-5 г/(см<sup>2</sup>сут) (МСС-1) [13,65].

В многочисленных работах изучалась возможность использования природного сырья в качестве флюса при остекловывании PAO. В частности, была разработана стеклокерамика на основе изверженной горной породы - базальта [82-84]. Базальт сплавляют с PAO (кальцинатом, золой печи сжигания,

трансураниевыми отходами и т.п.) при температурах 1300-1400 0С, затем проводят термообработку для нуклеации и кристаллизации при 600-700 0С в течение 0,5-1 ч и 900-950 0С в течение 4-8 ч, соответственно. В зависимости от состава РАО основными кристаллическими фазами в стеклокерамике могут быть авгит  $(Ca, Mg, Fe^{2+})_2Si_2O_6$  другие пироксеновые фазы, шпинели  $NiFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$  (магнезиоферрит),  $MgAl_2O_4$  (шпинель),  $FeFe_2O_4$  (магнетит),  $MnFe_2O_4$ ,  $MnCr_2O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$  (геруинит) и др.,  $Fe_2TiO_4$ , псевдобрукит  $FeTi_2O_5$ ; дополнительными - повеллит  $(Ca, Sr)MoO_4$ , шпинели, фторапатит и др.

В синтетическом базальте, обогащенном железом, представляющим собой продукт сплавления РАО с добавками (до 50 мас.% оксидов РАО в конечном продукте) при 1400-1500 0С с последующим медленным охлаждением и выдержкой при 1000-1100 0С в течение 16-24 ч для кристаллизации, основными фазами являются шпинель типа магнетита, плагиоклаз на основе твердого раствора альбита с анортитом, авгит, фторапатит  $Ca_5(PO_4)_3F$ , циркон  $ZrSiO_4$ , флюорит  $CaF_2$ , кристобалит  $SiO_2$  и муллит  $Al_6Si_2O_{13}$ , распределенные в остаточном алюмосиликатном стекле. При добавлении в шихту  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  в числе кристаллических фаз в железообогатенном базальте наблюдался цирконолит  $CaZrTi_2O_7$ , который является матричной фазой для актинидов, а также чевкинит  $Ce_4Fe_2Ti_3Si_4O_{22}$ . Скорости выщелачивания, определенные по МСС-1, как суммарная, так и отдельных компонентов (Na,  $^{241}Am$ )  $\sim 10-6$  г/см<sup>2</sup>сут. При плавлении шихты при 1500 0С в течение 1 ч улетучивание стронция отсутствовало, а потери  $^{137}Cs$  составили всего 0,3 % [84].

Так называемые «боробазальтовые» стеклокерамики представляют собой продукты остекловывания РАО с горными породами и борсодержащими добавками [85-87]. Они включают сложный набор кристаллических фаз (пироксены, фельдшпатоиды, гематит и др.). Материалы обладают достаточно высокой химической устойчивостью, но после отжига при температурах 400-800 С она снижается, причем особенно сильно увеличиваются скорости выщелачивания цезия и стронция [85]. Показана возможность включения в такие матрицы до  $\sim 5-7$  масс.%  $PuO_2$  [86]. Добавки базальта можно использовать и при остекловывании эксплуатационных САО АЭС [87].

Стеклокерамики разрабатывались также в ядерном центре в Карлсруэ (Германия), фирме Corning (США), Исследовательском институте стекла (Швеция). Основными кристаллическими фазами в них были перовскит, РЗЭ титанаты, поллуцит и цельзиан, а также диопсид и сфен (в стеклокерамике Карлсруэ) и монацит  $(La, Ce, Th)PO_4$ , диоксид циркония и муллит (в стеклокерамике Corning) [13].

Для отверждения ВАО различных составов, их отдельных фракций и плутония предложены композиции типа «Синрок-стекло», представляющие собой набор кристаллических фаз (цирконолит, перовскит, голландит, шпинель, нефелин, и витлокит) в стекломатрице [65,70,88-91]. Их получают плавлением при температуре около 1400 0С с последующим медленным охлаждением ( $\sim 5$  0С/ч) для кристаллизации расплава. Показано, что поведение элементов ВАО является обычным для систем такого рода: актиниды и РЗЭ входят в цирконолит

и перовскит, стронций – главным образом в перовскит, натрий и цезий распределяются между нефелином и стеклофазой, элементы группы железа входят в шпинели и частично в нефелин и стеклофазу, фосфор и часть кальция – витлокит.

Из форм РАО, получаемых при спонтанной кристаллизации расплавов, следует также упомянуть так называемые «минералоподобные» материалы [66,68], получаемые методом ИПХТ. Хотя авторы вышеупомянутых работ заявляют о получении ряда синтетических аналогов природных минералов (эгирина, жадеита, арфведсонита, ортита, турмалина, андрадита, сфена), в реальности минералы, содержащие летучие анионы (арфведсонит, ортит, турмалин и др.), а также жадеит, не могут быть получены из расплава без применения давления. В указанных работах фазовый состав полученных образцов не приводится, но ясно, что они представляют собой материалы с большим содержанием стеклофазы и включениями кристаллических фаз различного состава (кроме сфена и, возможно, андрадита).

Известно также большое число стеклокристаллических материалов (стеклошлаки, стеклокомпозиты), образующихся при сплавлении различных видов РАО с природными добавками, шлаками или при совместной высокотемпературной переработке различных видов РАО, в том числе в микроволновых (СВЧ) и плазменных аппаратах (см., например, [92-104]). В зависимости от состава РАО и добавок они могут содержать кристаллические фазы фельдшпатоидов, пироксенов, форстерита, шпинелей и пр. Стеклошлаки, разрабатываемые в США [105,106], содержат в основном шпинели (герцинит и франклинит  $ZnFe_2O_4$ ) и, кроме того, при наличии добавок циркония и титана - цирконолит, смешанный оксид Zr-U, рутил, сфен, перовскит, возможно, псевдобрукит и ряд сложных неидентифицированных фаз. Стеклокристаллические материалы, образующиеся при высокотемпературном сжигании или пиролизе органических или смешанных отходов с жидким шлакоудалением являются достаточно химически устойчивыми и могут быть направлены на удаление без дополнительной обработки.

С середины 1980-х гг в ФГУП «РАДОН» проводятся работы по омоноличиванию и переводу в безопасную форму шлака печи сжигания твердых и жидких горючих РАО путем его сплавления с силикатами натрия (жидким стеклом), доломит-бентонитовым флюсом и бурой [107-119]. Продукты содержали фазы типа апатита и силикофосфаты - силикокарнитит  $Ca_5(PO_4)_2(SiO_4)$  и нагельшмидтит  $Ca_7(PO_4)_2(SiO_4)_2$ , а также шпинели и нефелин. Были получены продукты с имитаторами шлака установок печей сжигания РАО упрощенного состава, не содержавших оксидов актинидов или их имитаторов. Однако, задачей дальнейших исследований было изучить влияние оксидов трех- и четырехвалентных актинидов и урана на фазовый состав остеклованных шлаков, распределение элементов между фазами, их валентное состояние и координационное окружение. Выяснение данных вопросов и было задачей наших исследований.

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

Анализ литературы показывает, что применяемые в настоящее время цементные и битумные формы РАО не удовлетворяют, в достаточной мере, требованиям, предъявляемым к отвержденным/омоноличенным САО и, в частности, не могут быть рекомендованы в качестве материалов для долговременного хранения или окончательного удаления САО, содержащих актинидные элементы. Материалами, удовлетворяющими большинству требований, являются стекла, керамика и стеклокерамика. Ввиду того, что стекло является термодинамически нестабильной фазой и его сохранность не может быть гарантирована на периоды, необходимые для уменьшения активности захороненных отходов до уровня естественного фона, а процесс керамизации САО – дорогостоящ и не проработан до настоящего времени, для иммобилизации актинидсодержащих САО следует рекомендовать стеклокристаллические (стеклокерамические) матрицы, которые, с одной стороны, могут включать актиниды в стабильные, химически и радиационно-стойкие кристаллические фазы, а, с другой, могут быть получены по традиционной, хорошо проработанной и зарекомендовавшей себя технологии остекловывания. В качестве основы могут быть выбраны стекла на силикатной и боросиликатной основах, которые будут кристаллизоваться в процессе самопроизвольного охлаждения в канистрах.

## Глава 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Химический и фазовый состав реального шлака и выбор имитатора

Анализ шлака, образующегося на установке сжигания горючих РАО «Факел» ФГУП «РАДОН» показал, что содержание компонентов в нем может значительно варьировать (масс.%): 14-38 SiO<sub>2</sub>, <1-4 TiO<sub>2</sub>, 4-18 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1-3 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3-33 FeO<sub>n</sub>, <1-2 MnO, 3-7 MgO, 8-20 CaO, 2-8 Na<sub>2</sub>O, 3-9 K<sub>2</sub>O, 1-5 H<sub>2</sub>O, 2-22 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1-9 CO<sub>2</sub>, <1-2 SO<sub>3</sub>. Массовое содержание β-γ-излучающих радионуклидов (<sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr и др.) находится на уровне 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> % и ниже и они не влияют на структуру стекломатериалов, поэтому, их следует учитывать только при определении химической устойчивости посредством длительного выщелачивания. Массовое содержание α-излучателей (преимущественно актинидов) может достигать (масс.%) <sup>235</sup>U - 0.02, <sup>238</sup>U - 2, <sup>239</sup>Pu ~4·10<sup>-4</sup>, <sup>241</sup>Am - ~5·10<sup>-7</sup>. В зависимости от химического состава РАО шлак из печи, в которой температура в камере сжигания – около 950-1000 °С, может содержать различное количество кристаллических фаз (силикатов и алюмосиликатов, фосфатов, силикофосфатов, тугоплавкие оксидов, шпинелей) [107-119].

После дополнительной переплавки при 1400-1500 °С шлак, в зависимости от химического состава, может быть, как преимущественно стеклообразным, содержащим включения тугоплавких фаз (оксида хрома, шпинелей, витлокита), так и в значительной степени закристаллизованным. Были найдены следующие кристаллические фазы: апатитовой структуры, алюмосиликаты типа полевых шпатов и пироксенов, шпинели, тугоплавкие оксиды (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>). В целом, по химическому составу шлак можно отнести к обобщенной системе: (Na,K)(Al,Fe)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – (Ca,Mg)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – (Al,Cr,Mn,Fe,Ni)O<sub>n</sub>.

На основании предыдущих исследований [107-119] и анализа литературных данных (см., главу 1), были выбраны основные компоненты, влияющие на процесс варки и физико-химические свойства получающихся стекломатериалов: Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, SiO<sub>2</sub>. В качестве имитаторов трех-, четырех- и поливалентных актинидов были выбраны, соответственно, самарий, гафний и уран в виде Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> и U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, которые вводили в состав кальцинированного шлака в количестве 5 масс.% каждый. Это существенно выше реальных значений, за исключением плутонийсодержащих зол (шлаков) и некоторых специфических твердых РАО, но позволяет идентифицировать фазы, включающие данные элементы.

### 2.2. Приготовление имитатора шлака

Смесь реактивов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, SiO<sub>2</sub> и или Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или HfO<sub>2</sub> или U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (имитаторы актинидов) и порошка активированного угля (5 г на 100 г шихты) прокаливали при 900 °С в течение 6 ч для получения имитатора кальцината твердых РАО расчетного состава (масс.%): 6,0 Na<sub>2</sub>O; 9,0 K<sub>2</sub>O; 15,0 CaO; 15,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10,0 FeO; 30,0 SiO<sub>2</sub>; 10,0 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 5,0 (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или HfO<sub>2</sub> или

U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). Уголь вводили для создания восстановительной атмосферы, как это имеет место при сжигании твердых органических РАО в печи сжигания «Факел» ФГУП «РАДОН».

Полученные спеки охлаждали до комнатной температуры и измельчали в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния и хранили в эксикаторе.

### 2.3 Синтез стекломатериалов

Полученный кальцинат смешивали или с жидким стеклом примерного состава Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или с бурой, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (ч.д.а.), в массовых соотношениях кальцинат : Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и кальцинат : Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, указанных в таблица 2.1. Там же указаны и расчетные составы стекломатериалов в пересчете на оксиды.

Таблица 2.1 – Расчетное содержание компонентов в изученных материалах

Оксиды	Массовое соотношение кальцината и флюса в образцах, %										
	Образцы с Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					Образцы с Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>					MS**
	0:100*	25:75	50:50	75:25	85:15	0:100	25:75	50:50	75:25	85:15	100:0
	масс.%	масс.%	масс.%	масс.%	масс.%	масс.%	масс.%	масс.%	масс.%	масс.%	масс.%
Na <sub>2</sub> O	34,07	27,05	20,03	13,02	10,21	30,69	24,52	18,35	12,17	9,70	6,00
K <sub>2</sub> O	-	2,25	4,50	6,75	7,65	-	2,25	4,50	6,75	7,65	9,00
CaO	-	3,75	7,50	11,25	12,75	-	3,75	7,50	11,25	12,75	15,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3,75	7,50	11,25	12,75	-	3,75	7,50	11,25	12,75	15,00
FeO	-	2,50	5,00	7,50	8,50	-	2,50	5,00	7,50	8,50	10,00
SiO <sub>2</sub>	65,93	56,95	47,97	38,98	35,39	-	7,50	15,00	22,5	25,50	30,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	2,50	5,00	7,50	8,50	-	2,50	5,00	7,50	8,50	10,00
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	69,31	51,98	34,65	17,33	10,40	-
MeO <sub>n</sub> ***	-	1,25	2,50	3,75	4,25	-	1,25	2,50	3,75	4,25	5,00
T, °C	1300	1300	1300	1350	1400	800	1000	1050	1250	1300	1500

\* жидкое стекло состава дисиликата натрия,

\*\* кальцинат (плавленый шлак),

\*\*\* оксид имитатора актинидов (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> или U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)

Смеси помещали в тигли из карбида кремния или стеклоуглерода и нагревали в печи сопротивления от комнатной температуры до 500 °C в течение 3 ч, затем до температуры варки (от 800 °C до 1500 °C в зависимости от состава шихты) со скоростью 200 °C/ч. После выдержки при максимальной температуре в течение 1 ч часть расплава выливали на металлическую плиту (закалка), остальное охлаждали в тиглях в отключенной печи до комнатной температуры.

## **2.4 Определение фазового состава материалов**

Фазовый состав полученных материалов определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 (Cu K излучение). Юстировка проводилась в ручном режиме согласно техническому описанию и инструкции по эксплуатации аппарата ДРОН-4.

Подготовка образца для дифрактометрического анализа осуществляется следующим образом. К порошкообразному образцу добавляли несколько капель этилового спирта, кашицеобразную массу шпателем помещают в углубление кюветы, прилагаемой к ДРОНУ, уплотняют стеклянной пластинкой вровень с краями кюветы так, чтобы поверхность была ровной. При плохом запрессовывании образца (это связано с его химическим составом и размером частиц) вместо спирта можно воспользоваться цапон-лаком или лаком НЦ, разбавленным ацетоном в соотношении 1:1.

При малом количестве мелкозернистой пробы используют поверхность кюветы, противоположную дну; на нее помещают каплю лака НЦ, насыпают пробу (от 50 до 100 мг), капают несколько капель ацетона и шпателем равномерно размазывают пробу по поверхности кюветы.

Идентификация фаз ведется главным образом по дифракционным углам, а интенсивности рефлексов являются вспомогательными факторами, на которые просто ориентируются. Поэтому проводится контроль качества определения только дифракционных углов. Для этого после юстировки и 1 раз в квартал снимают дифрактограмму известного индивидуального хорошо закристаллизованного вещества, которое устойчиво при нормальных условиях. Как правило, это  $\alpha$ -кварц, образец которого прилагается к прибору. Полученные из дифрактограммы межплоскостные расстояния сравнивают с литературными данными. Погрешность соответствующих расстояний не более 0,5 % считалась удовлетворительной.

## **2.5 Определение микроструктуры и локального химического состава образцов**

Микроструктуру образцов и локальный химический состав определяли на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV с энергодисперсионным спектрометром JED-2300 в ИГЕМ РАН. В качестве стандартов использовали металлы, оксиды, фосфаты и силикаты. Результаты выдавались в электронном виде в виде таблиц и СЭМ-изображений для последующего анализа.

## **2.6 Измерения методами колебательной спектроскопии**

Структуру анионного мотива стекломатериалов определяли с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Регистрация ИК спектров проводилась на модернизированном спектрофотометре ИКС-29 и Фурье ИК-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21.

Для подготовки образца к измерениям используется метод прессования исследуемого вещества с KBr. Монокристаллический бромистый калий растирают в агатовой ступке, помещают в корундовый тигель и прокаливают в муфельной печи при 600 °С в течение 6 часов до полного удаления следов воды. Проверяют чистоту растертого KBr и степень его высушивания по отсутствию полос поглощения в области 4000–600 см<sup>-1</sup>. Сухой и чистый KBr в этом интервале выписывает прямую линию, колебания молекул гидратной воды проявляются в виде интенсивных полос поглощения в области 3700–3300, 1640–1610 и 1400 см<sup>-1</sup>. Подготовленный KBr хранят в бюксе с крышкой в эксикаторе.

Для анализа необходимо взять навеску 0,9–1,2 мг анализируемого образца и 150,0–155,0 мг бромида калия. Затем смесь тщательно перемешивают в агатовой ступке в течение 5–10 мин, после чего берут навеску массой 10,0 мг смеси и переносят в пресс-форму. Смесь прессуют в виде таблетки. Кристаллы KBr при высоком давлении становятся пластичными и образуют прозрачную матрицу, в которой равномерно распределен порошок исследуемого вещества.

Прессование таблетки из смеси исследуемого вещества с KBr проводит следующим образом. Навеску смеси равномерно распределяют по всему каналу с помощью шпателя, пресс-форму закрывают и помещают под пресс, затем прессуют в течение 1 мин, далее, разбирают пресс-форму и с помощью пинцета переносят готовую таблетку в таблеткодержатель (правильно спрессованная таблетка абсолютно прозрачна и имеет постоянные размеры).

После изготовления таблетки пресс-форму необходимо очистить во избежание коррозии рабочей поверхности: пресс-форму сначала протирают ватным тампоном, смоченным в дистиллированной воде, потом тампоном, смоченным в спирте, и тщательно протирают салфеткой из хлопчатобумажной ткани для полного удаления следов влаги.

Агатовую ступку, скальпели, пинцет и стеклянную лопатку после приготовления каждой таблетки промывают сначала дистиллированной водой, а затем спиртом-ректификатом для удаления следов образца.

В инфракрасных спектрофотометрах с Фурье-преобразованием модели IRPrestige-21 фирмы Shimadzu используется однолучевая оптическая система. В данной системе сначала выполняется измерение фонового спектра. Предварительно прессуют таблетку из чистого бромида калия, которая будет использоваться для исключения фонового поглощения.

Обрабатывали полученные спектрограммы, рассчитывая точное положение максимумов поглощения. Идентификацию веществ по ИК-спектрам проводят по совпадению полос поглощения с табличными значениями полос поглощения стандартных веществ и другими литературными данными.

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния света (Раман) использовали спектрофотометр Jobin Yvon U1000 (длина волны возбуждения 532 нм). Образцы готовили в виде порошков.

## 2.7 Рентгеноабсорбционная спектроскопия

Измерения тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (X-ray absorption fine structure - XAFS) в околопороговом диапазоне (X-Ray Absorption Near-Edge Structure – EXAFS) и на удалении от него (Extended X-ray Absorption Fine Structure – EXAFS) проводили на синхротронном источнике Станции структурного материаловедения НИЦ «Курчатовский институт» [120]. Образцы стекломатериалов измеряли при комнатной температуре в виде или порошков или таблеток, полученных компактированием смесей порошков с сахарозой в режиме пропускания с использованием монохроматора канального типа из кремния Si(220) и двух ионизационных камер, заполненных воздухом. Были также записаны флуоресцентные спектры.

В качестве стандартов использовали оксиды самария, гафния и урана ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  и  $\text{UO}_3$ ), а также уранат кальция,  $\text{CaUO}_4$ , которые измеряли в идентичных условиях.

Подгонку экспериментальных спектров в  $R$ -пространстве проводили с использованием программного пакета IFEFFIT [121] и литературных данных по кристаллическим структурам соответствующих оксидов. При подгонке были использованы самосогласованные амплитуды и фазы *ab initio* обратно-рассеянного фотоэлектрона, рассчитанные при использовании методики FEFF8 [122].

## 2.8 Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Спектры ЭПР были записаны на спектрометре ESP-300 трехсантиметрового ( $X$ ) диапазона при комнатной температуре. Для изучения влияния гамма-излучения на вид и концентрацию парамагнитных ионов образцы стеклокристаллических материалов облучали до дозы 100 кГр на установке РХМ- $\gamma$ -20 с источником излучения  $^{60}\text{Co}$ .

## 2.9 Определение химической устойчивости

Химическую устойчивость по отношению к воде определяли по методике РСТ-А [5], которая, в основном, соответствует ГОСТ Р 52126-2003 [7] для случая использования дробленых образцов и проведения испытаний при 90 °С. Процедура была следующей.

Образцы размалывали в агатовой ступке и отделяли фракцию 100-200 mesh (~75 мкм). Определяли площадь открытой геометрической поверхности методом БЭТ (тепловой десорбции аргона). Для очистки образцов от механических загрязнений их промывали в ацетоне в течение 5 - 7 сек. Промытые образцы высушивали на воздухе в течение 30 мин или в сушильном шкафу при температуре (70±3) °С в течение 10 мин, помещали в тефлоновые контейнеры, заливали контактным раствором (дистиллированной водой) в количестве 10 мл воды на 1 г стекломатериала. Контейнеры нагревали в сушильном шкафу до 90 °С

и выдерживали 7 суток. Полученные выщелаты отфильтровывали через сито с размером ячеек 45 мкм для отделения раствора от частиц стекла. Измеряли концентрацию компонентов в растворах после выщелачивания методом индуктивно-связанной плазмы с оптико-эмиссионной спектроскопией (ИСП-ОЭС).

Испытания по выщелачиванию прекращали, когда скорость выщелачивания становилась постоянной (значения скоростей выщелачивания могли отличаться друг от друга на значение, не превышающее 10%). Суммарная погрешность любых измерений не должна была превышать  $\pm 10\%$ .

### Глава 3 ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОМ САМАРИЯ, КАК МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ШЛАКОВ

В данной главе изучены фазовый состав и структура стекломатериалов, полученных сплавлением кальцинированного имитатора твердых радиоактивных отходов (РАО), содержащего  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , со стеклообразующими добавками – дисиликатом или тетраборатом натрия (табл. 3.1). Материалы, полученные закалкой расплавов, являются в основном аморфными; при медленном охлаждении (отжиге) расплавы кристаллизуются с образованием материалов, содержащих фазы нефелина, бритолита и шпинели, количественное соотношение которых зависит от массового соотношения кальцината и стеклообразующей добавки. Изменения структуры анионного мотива закаленных стекломатериалов с увеличением содержания в них РАО и выделение кристаллических фаз в отожженных материалах, изучены методами ИК и КР спектроскопии.

Таблица 3.1 – Расчетное содержание компонентов в изученных материалах

Оксиды	Массовое соотношение кальцината и флюса в образцах, %																					
	Образцы с $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$										Образцы с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$										без флюса** *	
	0:100*		25:75 (25Si)		50:50 (50Si)		75:25 (75Si)		85:15 (85Si)		0:100**		25:75 (25B)		50:50 (50B)		75:25 (75B)		85:15 (85B)		100:0 (MS)	
	масс. %	мол. %	масс. %	мол. %	масс. %	мол. %	масс. %	мол. %	масс. %	мол. %	масс. %	мол. %	масс. %	мол. %	масс. %	мол. %	масс. %	мол. %	масс. %	мол. %	масс. %	мол. %
$\text{Na}_2\text{O}$	34,07	33,33	27,05	27,84	20,03	21,71	13,02	14,91	10,21	11,96	30,69	33,33	24,52	27,27	18,35	20,99	12,17	14,33	9,70	11,56	6,00	7,28
$\text{K}_2\text{O}$	-	-	2,25	1,52	4,50	3,21	6,75	5,08	7,65	5,89	-	-	2,25	1,65	4,50	3,39	6,75	5,23	7,65	6,00	9,00	7,18
$\text{CaO}$	-	-	3,75	4,27	7,50	8,98	11,25	14,23	12,75	16,50	-	-	3,75	4,61	7,50	9,48	11,25	14,64	12,75	16,79	15,00	20,11
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	3,75	2,35	7,50	4,94	11,25	7,83	12,75	9,08	-	-	3,75	2,54	7,50	5,22	11,25	8,05	12,75	9,23	15,00	11,06
$\text{FeO}$	-	-	2,50	2,22	5,00	4,68	7,50	7,41	8,50	8,59	-	-	2,50	2,40	5,00	4,93	7,50	7,62	8,50	8,74	10,00	10,46
$\text{SiO}_2$	65,93	66,67	56,95	60,45	47,97	53,63	38,98	46,03	35,39	42,75	-	-	7,50	8,60	15,00	17,70	22,5	27,33	25,50	31,34	30,00	37,53
$\text{P}_2\text{O}_5$	-	-	2,50	1,12	5,00	2,37	7,50	3,75	8,50	4,35	-	-	2,50	1,21	5,00	2,50	7,50	3,86	8,50	4,42	10,00	5,30
$\text{B}_2\text{O}_3$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	69,31	66,67	51,98	51,47	34,65	35,29	17,33	18,17	10,40	11,03	-	-
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	-	-	1,25	0,23	2,50	0,48	3,75	0,76	4,25	0,88	-	-	1,25	0,25	2,50	0,51	3,75	0,78	4,25	0,90	5,00	1,08
T, °C	1300		1300		1300		1350		1400		800		1000		1050		1250		1300		1500	

\* жидкое стекло состава дисиликата натрия, \*\* стекло состава тетрабората натрия,

\*\*\* кальцинат (плавленый шлак).

### 3.1 Рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия

Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 3.1) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, рисунок 3.2) показывают, что, как медленно охлажденные, так и закаленные образцы, состоят из одних и тех же фаз, но первые лучше раскристаллизованы и кристаллы имеют более крупный размер и более правильную форму.

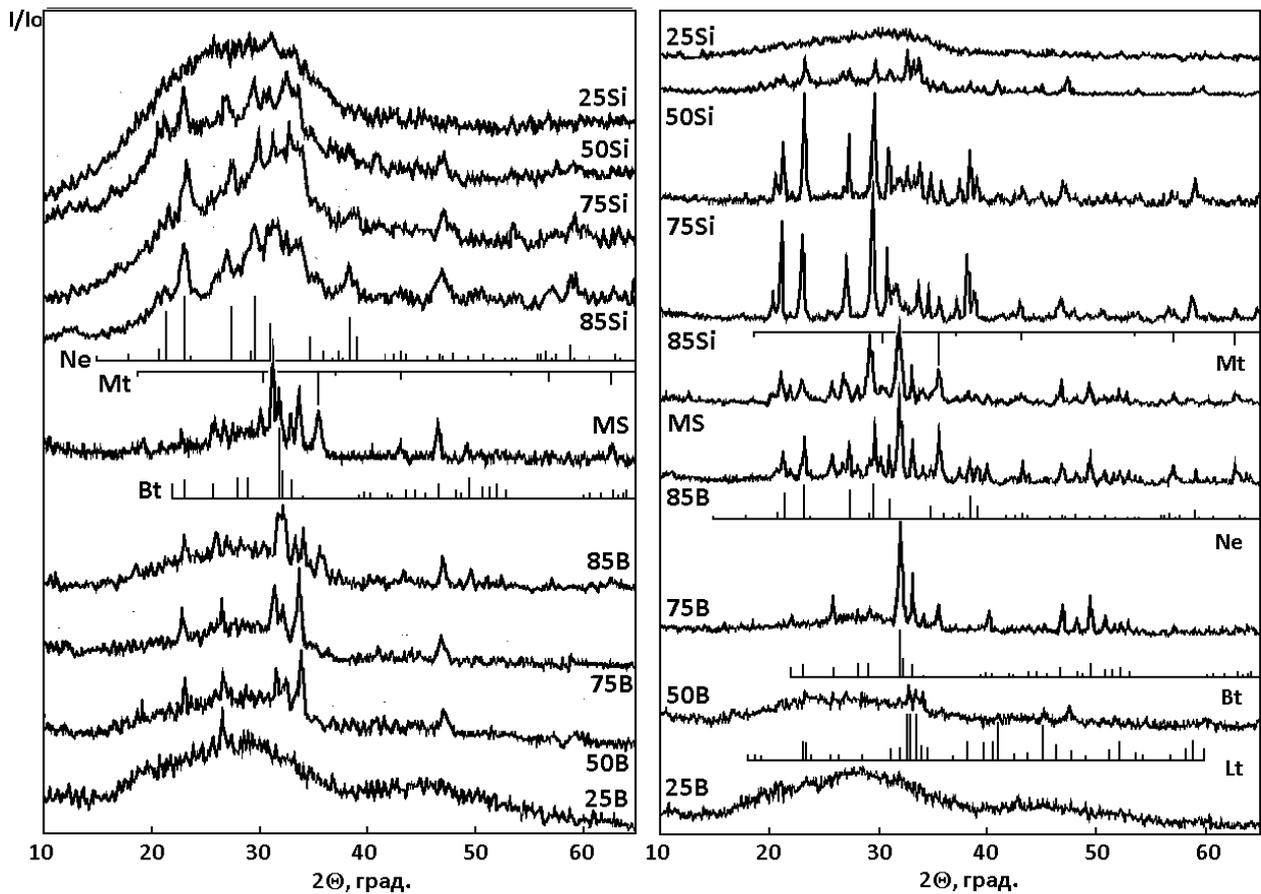


Рисунок 3.1 – Рентген-дифрактограммы закаленных (слева) и медленно охлажденных материалов (справа)

Стекломатериалы серий  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  – кальцинат (шлак) и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  – кальцинат при низком содержании шлака (25Si и 25B в таблице 3.1) остаются рентгеноаморфными (рисунок 3.1). При увеличении содержания шлака до 50 масс.% в материале с боратным флюсом (50B) появляется фаза ларнита,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , а материале с силикатным флюсом (50Si) также и нефелин. При 75%-ном содержании оксидов PAO в материале с силикатным флюсом (75Si) фаза нефелина становится доминирующей, а второстепенными – ларнит, фаза со структурой бритолита и шпинель типа магнетита, а в материале с боратным флюсом (75B) фаза со структурой бритолита является основной. При 85 и 100%-ном содержании оксидов PAO в материалах, как с силикатным (85Si) и с боратным флюсом (85B), так и в плавном кальцинате (шлаке - MS) фаза нефелина является основной, а бритолит и магнетит – дополнительными.

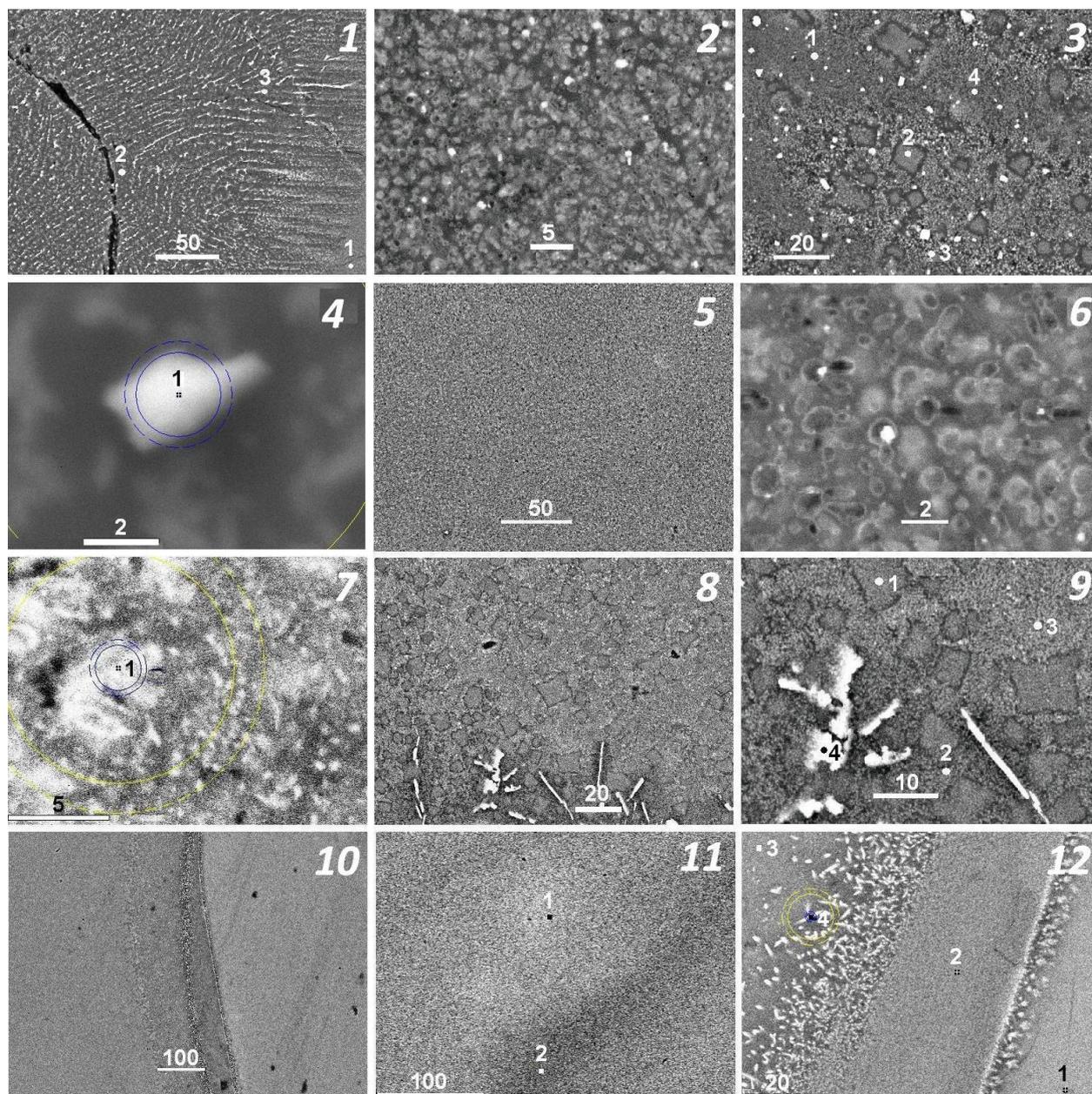


Рисунок 3.2 – СЭМ изображения образцов 75Si (1,2), 75B (3,4), 85Si (5-7), 85B (8,9) и MS (10-12)

Аналитические точки на рисунке 3.2 соответствуют точкам в таблицах 3.2 и 3.3. Метки даны в микронах.

Стекломатериалы, содержащие кальцинат в количестве до 50 масс.%, а с боратым флюсом – до 85 масс.%, даже после отжига плохо раскристаллизованы, доля кристаллической составляющей не превышает 5-10 об.%, а размеры кристаллов меньше диаметра электронного зонда, что не позволяет сколь-нибудь точно определить их химический состав. На электронных микрофотографиях образца с 75Si (рисунок 3.2, 1 и 2) достаточно хорошо различимы распределенные в ликвирующей стеклофазе удлиненные более темные и более светлые кристаллы, которые могут быть отнесены, соответственно, к

нефелину и бритолисту (таблица 3.2), чьи составы хорошо пересчитываются на формулы  $\text{Na}_{0.69}\text{K}_{0.19}\text{Ca}_{0.12}\text{Sm}_{0.01}\text{Al}_{0.82}\text{Fe}_{0.11}\text{Si}_{1.00}\text{P}_{0.07}\text{O}_{4.08}$  и  $(\text{Na}_{2.82}\text{K}_{0.68}\text{Ca}_{2.04}\text{Fe}_{2.57}\text{Al}_{1.72}\text{Sm}_{0.17})(\text{Si}_{4.52}\text{P}_{0.70}\text{Al}_{0.78})\text{O}_{26-x}$ .

Таблица 3.2 – Локальный химический состав (масс.%) материалов с силикатным флюсом в различных точках (рисунок 3.2) по анализу

Оксиды	75Si			85Si	Плавленный кальцинат (MS)					
	Точки на рис. 2, 1			Точка на рис. 2, 7	Точки на рис. 2, 11		Точки на рис. 2, 12			
	1	2	3	1	1	2	1	2	3	4
Na <sub>2</sub> O	11.05	14.05	8.86	11.74	5.66	6.26	4.16	5.82	5.39	3.83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.49	27.46	12.88	13.8	17.58	20.36	16.14	20.35	19.26	19.29
SiO <sub>2</sub>	37.15	39.35	27.57	26.45	26.94	25.25	29.60	29.40	29.51	27.46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.36	3.40	5.01	15.08	7.69	6.36	8.11	7.85	8.12	7.97
K <sub>2</sub> O	4.65	6.02	3.29	4.99	9.99	8.55	11.74	10.12	10.77	9.99
CaO	9.16	4.19	11.54	16.45	11.56	9.84	12.13	10.85	11.23	10.27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.29	5.59	20.58	5.19	12.04	15.19	9.68	8.59	8.92	8.17
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.68	0.98	3.23	4.26	8.49	6.44	8.24	8.32	7.43	12.01
Сумма	97.83	101.02	92.96	97.96	99.95	98.25	99.80	101.30	100.63	98.99

Таблица 3.3 – Локальный химический состав (масс.%) материалов с боратным флюсом в различных точках (рисунок 3.2) по анализу

Оксиды	75B					85B				
	Точки на рис. 3.2, 3				Точка на рис. 3.2, 4	Точки на рис. 3.2, 9				
	1	2	3	4	1	1	2	3	Среднее	4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	(24.69)	-	(14.00)	(18.87)	-	(1.18)	(11.39)	(6.18)	(6.25)	(15.36)
Na <sub>2</sub> O	9.81	11.47	8.69	9.26	8.46	10.26	5.82	8.97	8.35	2.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.56	26.32	21.03	23.17	8.16	21.70	16.96	21.11	19.92	8.11
SiO <sub>2</sub>	13.24	29.11	19.67	19.70	11.05	27.17	23.42	28.97	26.52	9.94
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.14	7.76	8.51	5.03	2.56	10.63	9.90	7.79	9.44	5.74
K <sub>2</sub> O	6.69	6.14	6.91	8.11	2.00	4.76	7.90	6.24	6.30	3.70
CaO	10.11	10.10	12.12	8.26	3.09	13.21	13.39	10.59	12.40	7.56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.30	5.77	5.49	4.95	71.15	7.56	7.54	6.98	7.36	44.74
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.46	3.53	3.58	2.65	0.66	3.53	3.68	3.17	3.46	2.24
Сумма	75.31	100.20	86.00	81.13	107.13	98.82	88.61	93.82	93.75	84.64

\* методом микрорентгеноспектрального анализа не определяется; рассчитано по разности между 100 масс.% и суммой по анализу.

Образец с 75B, полученный при использовании боратного флюса, содержит стеклофазу и кристаллические фазы типа бритолита, магнетита и нефелина. Точка

1 на рисунке 3.2, 3 и в таблице 3.3 примерно отражает состав стеклофазы. Точка 2 соответствует ассоциации бритолита с нефелином при значительном преобладании первого, точки 3 и 4 – бритолилу в стеклофазе, точка 1 на рисунке 3.2, 4 и в таблице 3.3 – магнетиту с примесью нефелина.

Фазовый состав и текстура материала 85Si (рис. 3.2, 5-7), подобны таковым для материала 75Si. Основной фазой является нефелин, наблюдаемый на СЭМ изображениях в виде темных кристаллов неправильной формы, примерного состава  $\text{Na}_{0.61}\text{K}_{0.27}\text{Ca}_{0.12}\text{Al}_{0.65}\text{Fe}_{0.21}\text{Si}_{1.08}\text{P}_{0.04}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_{4.14}$ . Светлые на СЭМ изображениях кристаллы бритолита имеют состав, пересчитывающийся на формулу  $(\text{Na}_{3.38}\text{K}_{0.94}\text{Ca}_{2.62}\text{Fe}_{0.58}\text{Al}_{2.26}\text{Sm}_{0.22})(\text{Si}_{3.94}\text{P}_{1.90}\text{Al}_{0.16})\text{O}_{26-x}$  (таблица 3.2). Здесь, как и в предыдущих образцах, в массе бритолита имеются вкрапления нефелина, а матрица представлена ликвирующим стеклом. Присутствует также фаза типа магнетита.

В образце с 85В нефелин на СЭМ изображениях трудно отличим от стекла (рисунок 3.2: 8, 9). Светлые образования неправильной формы, в которых сумма по ЭДС анализу приближается к 100 масс.% (таблица 3.3), вероятно, являются агрегатами бритолита и нефелина. Белые кристаллы, образующие сростки, представляют собой шпинель. Из-за малых размеров кристаллов в поперечнике имеет место захват окружающего материала электронным зондом (таблица 3.3).

На СЭМ изображениях образца, полученного медленным охлаждением расплава имитатора кальцината твердых РАО (MS), видны более светлые и более темные участки, разделенные слоями, насыщенными мелкими – микронных и субмикронных размеров - кристаллами белого цвета (рисунок 3.2: 10 – 12). Более светлые участки также неоднородны и содержат зоны, обогащенные и обедненные самарием (таблица 3.2). Хотя из-за малых размеров кристаллов их точный состав определить невозможно, исходя из кристаллохимических свойств элементов, можно предположить, что более светлые участки представлены в основном кристаллами бритолита, а более темные – нефелина. Основная масса образца сложена агрегатами субмикронных (наноразмерных) кристаллов бритолита и нефелина с переменным соотношением между ними в различных участках, распределенными в остаточной стеклофазе. Индивидуальные и агрегированные микрокристаллы шпинели типа магнетита (белые на СЭМ изображениях) концентрируются в пограничных слоях.

Таким образом, все материалы, полученные при остекловывании имитатора твердых РАО с силикатным или боратным флюсом при содержании кальцината более 50 масс.% и медленном охлаждении расплавов, состоят из микрокристаллов бритолита, нефелина и магнетита с размерами от десятков нанометров до первых микрон, распределенных в остаточной стеклофазе алюмосиликатного или алюмоборосиликатного состава. При этом, механизм взаимодействия между имитатором РАО и бурой примерно соответствует простому растворению компонентов РАО в натрий-тетраборатном расплаве: содержание кристаллической составляющей шлака уменьшается с увеличением содержания буры, в то время как в безборных алюмосиликатных расплавах имеет место

изменение соотношения кристаллических фаз в пользу нефелина, кристаллизующегося из расплава.

Из найденных в материалах кристаллических фаз бритоцит и подобные фазы (силикаты, силикофосфаты и фосфаты кальция и редких земель (Y, La, Ce...Gd)) рассматриваются как возможные вмещающие фазы для актинидов (U, Np, Pu, Am, Cm) и лантанидов РАО [123-125]. В изученных нами материалах фаза типа бритоцита аккумулирует самарий (имитатор трехвалентных актинидов, в частности  $Pu^{3+}$ ,  $Am^{3+}$ ,  $Cm^{3+}$ , и лантанидов).

Нефелин в боросиликатных стеклах считается нежелательной фазой, ухудшающей их химическую устойчивость из-за перехода в него части  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  и обеднения этими компонентами основной стеклофазы [126]. Однако, нами было показано, что выделение небольших количеств нефелина в стеклах для иммобилизации как жидких [127], так и твердых РАО, в частности рассматриваемых в данной работе, если и приводит к незначительному увеличению выщелачивания некоторых элементов из стекломатериалов, то химическая устойчивость все равно остается в пределах значений, установленных как Российскими, так и международными стандартами.

Шпинель является вмещающей фазой для алюминия и переходных элементов, в т. ч. коррозионных продуктов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni). При содержании в боросиликатных стеклах до 20-25 об.% она не влияет в заметной степени на реологические свойства расплавов и химическую устойчивость стекломатериалов [127,128].

### 3.2. Колебательная спектроскопия

Структура анионного мотива сетки стекломатериалов была изучена методами ИК и КР (Раман) спектроскопии. В ИК спектрах в области  $4000-1600\text{ см}^{-1}$  (рисунок 3.3) проявляются только полосы колебаний абсорбированной и структурно-связанной воды: валентные при  $3200-3600\text{ см}^{-1}$  и деформационные при  $1600-1700\text{ см}^{-1}$  [129]. Интенсивность полос валентных колебаний в гидроксильных группах убывает с увеличением содержания оксидов отходов и в спектрах стекломатериалов с 85 масс.% отходов ( $85Si$ ,  $85B$ ) и плавленом кальцината (MS) они практически отсутствуют.

В интервале волновых чисел ниже  $1600\text{ см}^{-1}$  проявляются полосы колебаний связей в структурной сетке стекла и решетках присутствующих в нем кристаллических фаз (рисунок 3.4). Диапазон  $850-1200\text{ см}^{-1}$  охватывает полосы антисимметричных валентных колебаний связей в кремнекислородных группах и мостиках  $Si-O-B$ ,  $Si-O-Fe$  и  $Si-O-Al$ , связывающих соответствующие тетраэдрические единицы; в диапазоне  $500-800\text{ см}^{-1}$  проявляются симметричные валентные колебания связей в кремнекислородных группах с одним ( $Q^1$ ), двумя ( $Q^2$ ) и тремя ( $Q^3$ ) мостиковыми ионами кислорода, а также валентные колебания связей  $Al-O$  и  $Fe-O$  в металл-кислородных полиэдрах, преимущественно, тетраэдрах; ниже  $\sim 550\text{ см}^{-1}$  проявляются деформационные колебания в кремне- и

борокислородных группах и валентные колебания в октаэдрах  $\text{AlO}_6$  и  $\text{FeO}_6$  [130-132].

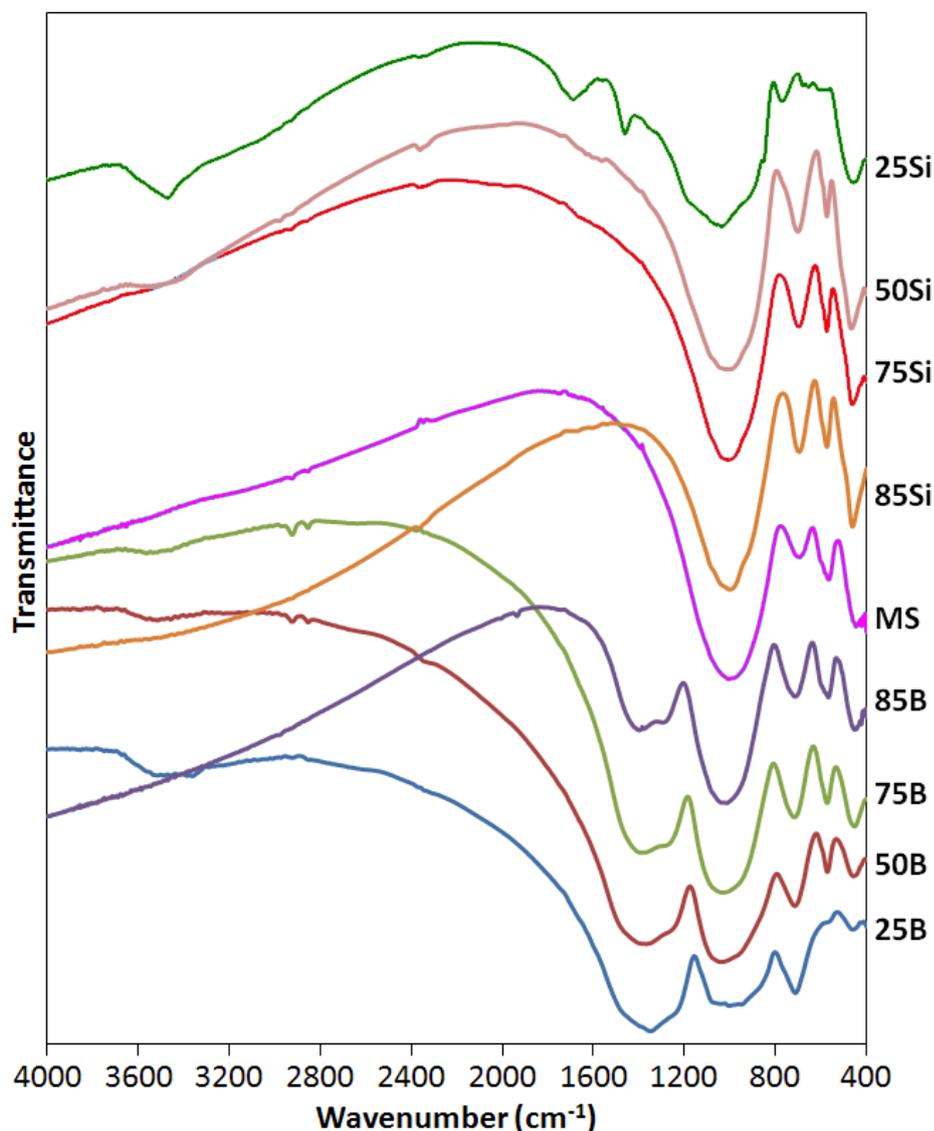


Рисунок 3.3 – ИК спектры закаленных образцов в диапазоне 4000-400  $\text{cm}^{-1}$

ИК спектр закаленного стекломатериала с 25 масс.% оксидов отходов (25Si) еще сохраняет в значительной степени черты спектра стеклообразного дисиликата натрия [132]. В нем присутствует широкая дублетная полоса в области 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  с компонентами  $\sim 1060$  и  $\sim 960$   $\text{cm}^{-1}$ , обусловленными колебаниями мостиковых связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  и немостиковых связей  $\text{Si}-\text{O}^-$  в группах  $\text{SiO}_4$  типа  $Q^2$  и  $Q^1$  (рис. 3.4a). С увеличением содержания в материалах кальцината от 25 до 100 масс.% (MS) дублетный характер полосы постепенно исчезает из-за роста по интенсивности компоненты с меньшим волновым числом и формируется одиночная бесструктурная полоса с максимумом при  $\sim 1010$   $\text{cm}^{-1}$ . Максимумы полос 600-800  $\text{cm}^{-1}$  и 400-600  $\text{cm}^{-1}$  также смещаются от 765 до 700  $\text{cm}^{-1}$  и от 475 до 460  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно. Кроме того, появляется и растет по интенсивности полоса с максимумом при 565-570  $\text{cm}^{-1}$ .

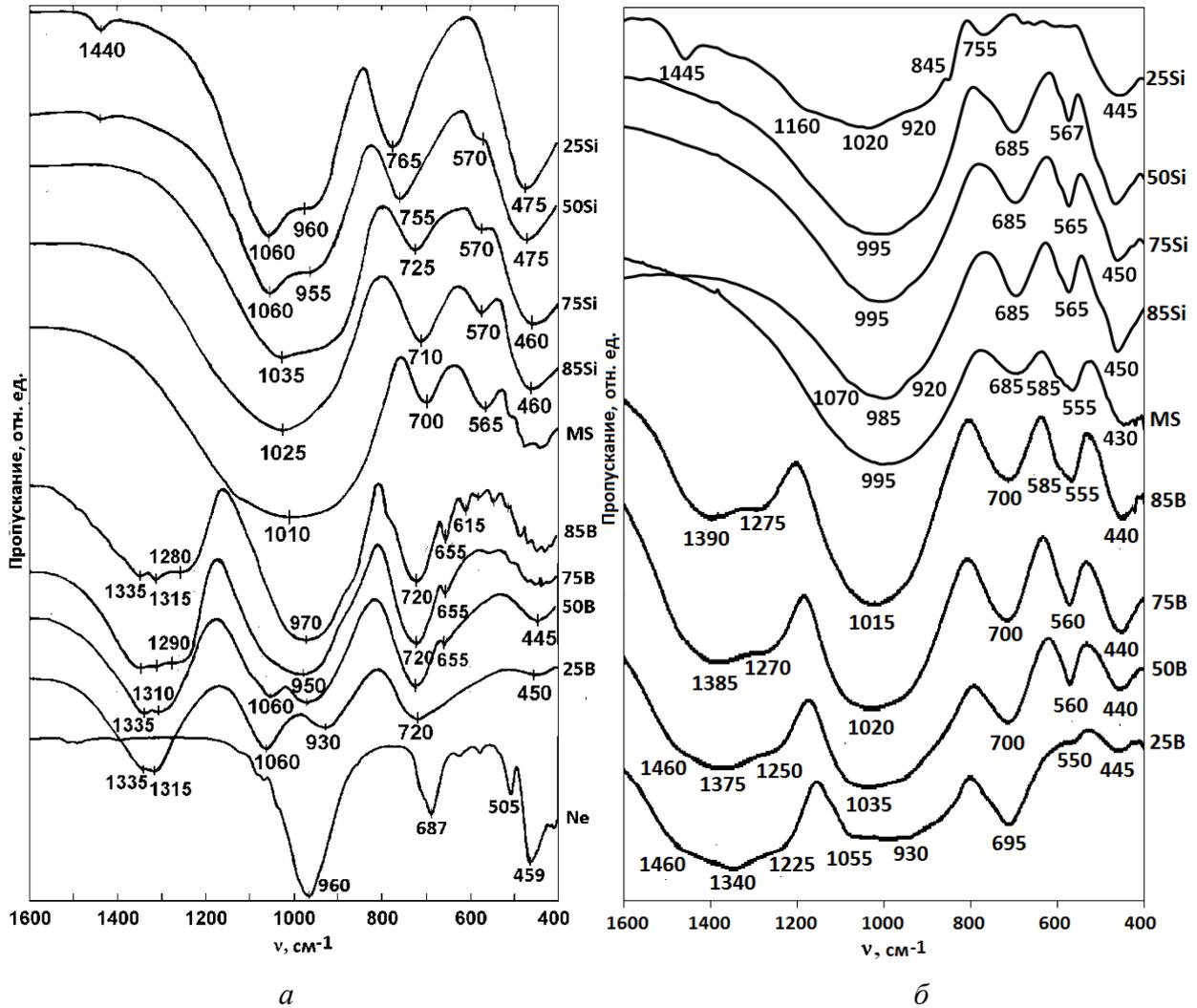


Рисунок 3.4 – ИК спектры закаленных (а) и медленно охлажденных (б) материалов в диапазоне  $1600\text{-}400\text{ см}^{-1}$   
 Ne – нефелин (референтный спектр [133])

ИК спектры медленно охлажденных материалов с силикатным флюсом (рисунок 3.4б) отличаются от спектров закаленных образцов, главным образом, наличием дополнительных полос, обусловленных снятием вырождения с валентных и деформационных колебаний при частичной кристаллизации расплава. Так, в спектре образца 25Si полоса  $800\text{-}1200\text{ см}^{-1}$  имеет три компоненты:  $1160$ ,  $1020$  и  $920\text{ см}^{-1}$ , обусловленные колебаниями связей Si—O в единицах  $\text{SiO}_4$  типа  $Q^3$ ,  $Q^2$  и  $Q^1$ , соответственно. Присутствует также узкая полоса  $845\text{ см}^{-1}$ , которую можно связать с колебаниями связей Si—O—H на поверхности частиц стекломатериала. Малоинтенсивная полоса с максимумом  $755\text{ см}^{-1}$  скорее всего принадлежит симметричным валентным колебаниям кремнекислородных связей, а полоса  $400\text{-}550\text{ см}^{-1}$  – деформационным колебаниям в кремнекислородных единицах. С ростом содержания кальцината полоса  $800\text{-}1200\text{ см}^{-1}$  постепенно становится синглетной с максимумом при  $995\text{ см}^{-1}$  в спектре плавленого кальцината, проявляется полоса с максимумом при  $685\text{ см}^{-1}$ , а также появляется,

растет по интенсивности и постепенно проявляет дублетный характер полоса в области  $550\text{--}600\text{ см}^{-1}$ , которая в спектре плавного кальцината превращается в дублет с компонентами  $555$  и  $585\text{ см}^{-1}$  (рисунок 3.4б).

Полосы с максимумами при  $685$  и  $555\text{--}567\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям связей  $\text{Al—O}$  и  $\text{Fe—O}$  в тетраэдрах  $\text{AlO}_4$  и  $\text{FeO}_4$ , соответственно. Расщепление полосы  $550\text{--}600\text{ см}^{-1}$  в спектрах при высоких концентрациях оксидов отходов связано с кристаллизацией шпинели магнетитового типа. Сравнение с референтным спектром магнетита [133] показывает достаточно хорошее соответствие полос колебаний связей  $\text{Fe—O}$  в референтном ИК спектре и наших спектрах (рис. 3.4б). С ростом содержания кальцината максимум этой полосы смещается в сторону меньших волновых чисел от  $567$  до  $555\text{ см}^{-1}$  (в спектре магнетита –  $542\text{ см}^{-1}$ ).

Сравнение ИК спектров материалов с силикатным флюсом, особенно при высоких концентрациях оксидов отходов, с референтным спектром нефелина показывает его заметный вклад в наблюдаемые спектры. Кроме несомненного вклада в диапазоне  $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ , имеется хорошее совпадение максимумов полос  $687\text{ см}^{-1}$  и  $507\text{ см}^{-1}$  в референтном спектре с наблюдаемыми в спектрах наших материалов значениями  $685\text{ см}^{-1}$  и  $\sim 500\text{ см}^{-1}$  (плечо).

В КР спектрах стекломатериалов, полученных с использованием силикатного флюса (рис. 3.5), присутствуют интенсивные полосы в диапазоне  $850\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями в кремнекислородных единицах с различной степенью связности ( $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$ ,  $Q^4$ ) [134], и слабые рефлексы в области малых волновых чисел и около  $1500\text{ см}^{-1}$ . В спектре стекломатериала  $25\text{Si}$  присутствуют полосы с максимумом при  $1025\text{ см}^{-1}$  и плечами при  $\sim 925$  и  $\sim 1210\text{ см}^{-1}$  и слабые полосы при  $455$ ,  $570$ ,  $770$  и  $1490\text{ см}^{-1}$ . Это указывает на преобладание в структурной сетке стекла двухсвязных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  при наличии в небольших количествах односвязных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и реликтов структуры кальцината, содержащих кварцеподобные фрагменты, а также единицы  $\text{FeO}_4$ ,  $\text{FeO}_6$  (в стеклофазе и шпинели типа магнетита),  $\text{AlO}_4$  (и, возможно,  $\text{AlO}_6$ ). Подобная структура сохраняется в стекломатериалах при содержании кальцината вплоть до  $85\text{ масс.}\%$ . В КР спектрах материалов  $50\text{Si}$  и  $85\text{Si}$ , полученных медленным охлаждением расплавов, полосы  $390\text{--}415$ ,  $455\text{--}464$  и  $960\text{--}992\text{ см}^{-1}$  имеют значительно большую интенсивность, чем в спектрах закаленных материалов, что можно связать с присутствием фазы нефелина (см. референтный спектр на рис. 3.4). Особенно показательное присутствие узких полос при  $955\text{--}962\text{ см}^{-1}$ , характерных для кристаллического состояния. В КР спектре плавного кальцината, наряду с полосами колебаний в одно- ( $955\text{ см}^{-1}$ ) и двухсвязных ( $1027\text{ см}^{-1}$ ) тетраэдрах  $\text{SiO}_4$ , отмечается широкое плечо в диапазоне  $1150\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , интенсивная полоса с максимумом при  $675\text{ см}^{-1}$ , которая, скорее всего, относится к колебаниям связей  $\text{Al—O}$ , и менее интенсивная полоса с максимумом при  $312\text{ см}^{-1}$ , возможно, обусловленная колебаниями в октаэдрах  $\text{Fe}^{2+}\text{O}_6$  в структуре магнетита (ср. с референтным спектром магнетита).

ИК спектр закаленного стекла  $25\text{В}$  подобен спектру тетрабората натрия и состоит из полос в областях  $1200\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ ,  $850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ ,  $650\text{--}750\text{ см}^{-1}$  и  $400\text{--}500$

см<sup>-1</sup> (рисунок 3.4а). Первая из вышперечисленных полос имеет слабо выраженный дублетный характер с компонентами 1335 и 1315 см<sup>-1</sup> и обусловлена валентными колебаниями в треугольниках  $\text{VO}_3$  с различной степенью связности. Вторая полоса представляет дублет с компонентами 1060 и 930 см<sup>-1</sup>, которые можно отнести к валентным колебаниям мостиков  $\text{V}^3\text{—O—V}^4$  и связей в тетраэдрах  $\text{VO}_4$ , соответственно. Остальные две полосы обусловлены деформационными колебаниями в единицах  $\text{VO}_3$  и  $\text{VO}_4$  [135,136].

Увеличение содержания кальцината в борсодержащих материалах приводит к уменьшению интенсивности полос 1200-1500 и 650-750 см<sup>-1</sup> относительно полос 850-1100 и 400-500 см<sup>-1</sup>, появлению и росту по интенсивности полос при 1280 и 655 см<sup>-1</sup> и сужению полосы 850-1100 см<sup>-1</sup> с утратой ее дублетного характера. При высоких концентрациях кальцината в спектрах стекломатериалов имеет место расщепление полос в области малых волновых чисел (рис. 3.4а). Наблюдаемые изменения вызваны переходом части бора из тройной в четверную координацию и увеличением содержания в стекломатериалах тетраэдрических единиц  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  (в меньшей мере  $\text{FeO}_4$  и  $\text{PO}_4$ ). Расщепление полос валентных и деформационных колебаний может быть связано с понижением симметрии структурных единиц под действием многозарядных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) и предкристаллизационными процессами.

ИК спектры медленно охлажденных борсодержащих материалов (рисунок 3.4 б) имеют ряд отличий от спектров закаленных материалов (рис. 3.4 а). В спектре стекла 25В полоса 1200-1500 см<sup>-1</sup> состоит из трех компонент: 1460, 1340 (максимум) и 1225 см<sup>-1</sup>, дублетный характер полосы 850-1100 см<sup>-1</sup> выражен намного слабее, максимум полосы 650-750 см<sup>-1</sup> смещен до 695 см<sup>-1</sup> и проявлена слабая полоса при 550 см<sup>-1</sup>. С ростом содержания кальцината полоса 1200-1500 см<sup>-1</sup> постепенно трансформируется в дублет с компонентами 1390 и 1275 см<sup>-1</sup>, полоса 850-1100 см<sup>-1</sup> сужается и в спектре образца 85В превращается в синглет с максимумом при 1015 см<sup>-1</sup>, полоса 540-560 см<sup>-1</sup> растет по интенсивности и постепенно трансформируется в дублет, который в спектре материала 85В состоит из компонент 555 и 585 см<sup>-1</sup>, как это имеет место и в случае стекол с силикатным флюсом и объясняется кристаллизацией шпинели. Как известно, полосы с максимумами при 1395-1410 см<sup>-1</sup> и 1260-1270 см<sup>-1</sup> являются компонентами дважды вырожденного антисимметричного валентного  $\nu_3$   $\text{O—V—O}$ , а полосы при ~720 см<sup>-1</sup> и ~655 см<sup>-1</sup> – деформационного  $\nu_4$   $\text{O—V—O}$  колебаний в борокислородных треугольных единицах  $\text{VO}_3$  [136]. В спектрах стекол с боратным флюсом полосы ~720 см<sup>-1</sup> и ~655 см<sup>-1</sup> перекрываются с полосой от валентных колебаний связей  $\text{Al—O}$  в тетраэдрах  $\text{AlO}_4$ , которая находится в том же диапазоне, и отдельные компоненты плохо разрешены. Сравнение спектров стекломатериалов 75В и 85В с референтным спектром нефелина показывает, что вклад последнего, хотя и несомненен, но достаточно мал.

Результаты КР спектроскопического исследования стекломатериалов с боратным флюсом (рисунок 3.5) хорошо согласуются с данными ИК спектроскопии (рисунок 3.4).

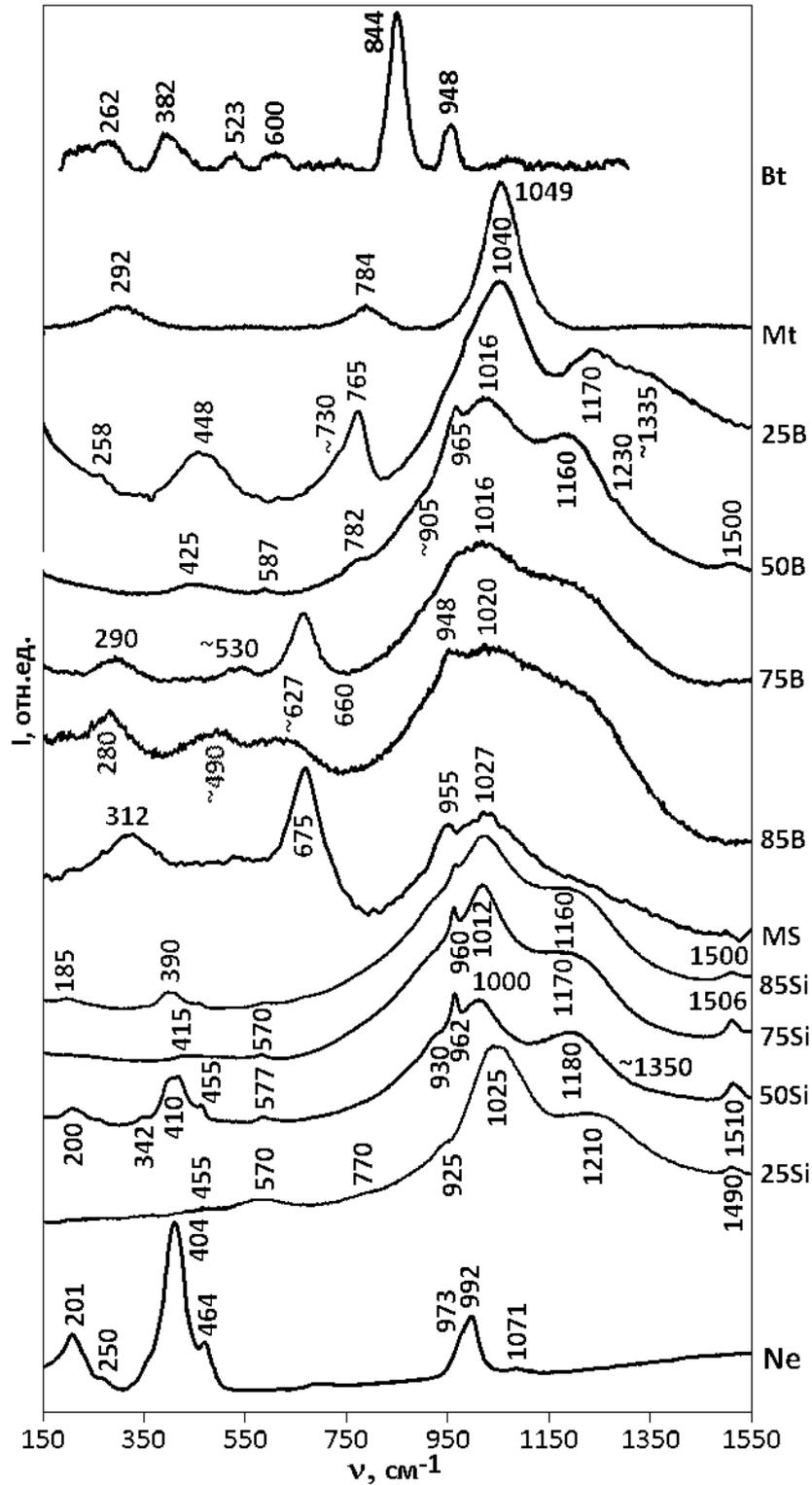


Рисунок 3.5 – КР (Раман) спектры образцов  
Bt – бритоцит, Mt – магнетит, Ne – нефелин (референтные спектры [133])

В спектре материала 25В присутствуют полосы  $\sim 1335$ ,  $1230$  и  $\sim 730$   $\text{cm}^{-1}$ , которые можно приписать колебаниям связей В—О в треугольниках  $\text{VO}_3$ , полосы  $950\text{--}1100$   $\text{cm}^{-1}$  с максимумом при  $1040$   $\text{cm}^{-1}$  от суперпозиции валентных колебаний

мостиков  $B^3-O-B^4$  и связей  $B-O$  и  $Si-O$  в тетраэдрических единицах  $BO_4$  и  $SiO_4$ , соответственно, и  $400-500\text{ см}^{-1}$ , обусловленной деформационными колебаниями, главным образом в борокислородных группах. Основной вклад в полосу с максимумом при  $\sim 765\text{ см}^{-1}$  вносят колебания связей  $Al-O$  в алюмокислородных тетраэдрах и симметричные валентные колебания в кремнекислородных группах, в т. ч. мостиков  $Si-O-Si$  и  $Si-O-B$ . Спектры закаленных и медленно охлажденных образцов 50В, 75В и 85В в диапазоне выше  $900\text{ см}^{-1}$  подобны – узкие полосы при  $965$  и  $948\text{ см}^{-1}$  могут быть связаны с присутствием кристаллических фаз (ларнита, нефелина, бритолита). В области волновых чисел ниже  $900\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы от колебаний главным образом в алюмо- и железо-кислородных группах, преимущественно тетраэдрических. Положение максимума полос может варьировать в зависимости от различных факторов – состава микронеоднородностей предликвационного или предкристаллизационного типа, кристаллических фаз, распределения катионов по кристаллохимическим позициям, степени кристалличности материала и т. п.

### 3.3 Водоустойчивость шлакосодержащих стекломатериалов

В таблице 3.4 приведены данные по водоустойчивости шлакосодержащих образцов, определенной по методике РСТ. В системе с силикатным флюсом нормированные выходы  $Na$ ,  $Si$  и  $Sm$  снижаются при увеличении содержания шлака в закаленных и медленно охлажденных материалах от 75 до 90 масс.%. Различия между теми и другими мало заметны. В системе с боратным флюсом разница в величинах нормированных выходов элементов между закаленными и медленно охлажденными образцами более заметна.

В изученных материалах найдены 4 кристаллические фазы: типа бритолита, нефелин, шпинель типа магнетита и ларнит (только при содержании шлака 50 масс.%). Бритолит рассматривается как одна из кандидатных фаз для актинидов [123]. В наших материалах фаза бритолита аккумулирует самарий, который был использован как аналог трехвалентных актинидов и это может быть причиной низких величин его нормированного выхода из стеклокерамик (табл. 4). Нефелин в боросиликатных стеклах обычно рассматривается как проблемная фаза, обедняющая матричное стекло  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , приводя, таким образом, к снижению его химической устойчивости, хотя нефелин, сам по себе, вполне устойчив к выщелачиванию [126]. Кристаллизация нефелина оказывает некоторое негативное влияние на химическую устойчивость боросиликатных стекломатериалов, как это видно из сравнения нормированных выходов элементов из закаленных материалов, содержащих следы нефелина, и медленно охлажденных материалов, в которых содержание нефелина намного больше, но почти не сказывается в безборных силикатных стекломатериалах, изученных в настоящей работе (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Результаты испытаний по методике РСТ-А самарий-содержащих образцов с различным содержанием шлака

Образец	Содержание шлака, масс. %	Нормированный выход, г/л			
		B	Na	Si	Sm
75Si, закалка	75	-	2.44	1.75	0.25
75Si, медленное охлаждение	75	-	2.48	1.73	0.24
85Si, закалка	85	-	1.58	1.32	0.20
85Si, медленное охлаждение	85	-	1.57	1.30	0.21
90Si, закалка	90	-	1.55	1.00	0.12
90Si, медленное охлаждение	90	-	1.56	1.03	0.10
MS, закалка	100	-	2.03	0.64	0.08
MS, медленное охлаждение	100	-	2.05	0.60	0.05
75B, закалка	75	5.55	3.24	3.16	0.34
75B, медленное охлаждение	75	5.77	3.26	3.25	0.30
85B, закалка	85	3.17	2.17	2.54	0.26
85B, медленное охлаждение	85	6.23	4.32	5.47	0.22
90B, закалка	90	0.84	1.67	1.09	0.17
90B, медленное охлаждение	90	2.11	3.73	2.20	0.15
SB4-60 (стенд) [127]	60	0,66	0,57	0,32	-
SB4-50 (промышленная) [128]	50	1,00	0,60	0,34	-
Стандарт ЕА (США) [137]		18.57	13.73	3.92	-

В боросиликатных стекломатериалах присутствие нефелина действительно удаляет некоторое количество  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  из остаточного стекла, доля  $B_2O_3$  в нем возрастает и в результате химическая устойчивость стеклокерамик снижается. В безборных стекломатериалах кристаллизация нефелина, а также и бритолита, даже при уменьшении мольного содержания  $Al_2O_3$  в остаточном стекле, приводит к увеличению мольного содержания в нем  $SiO_2$ , таким образом нейтрализуя негативный эффект от кристаллизации нефелина. Кроме того, для

материалов на силикатной основе с высоким содержанием кристаллической составляющей и низким – стеклофазы, влияние остаточного стекла на их свойства, такие как химическая устойчивость, становится несущественным. В целом, нормированные выходы В, Na и Si из шлакосодержащих стеклокерамик намного меньше, чем положено по стандарту [137] и сравнимы с величинами, найденными для стекол с имитаторами ВАО SRNL, в частности, разработанными для иммобилизации высокоалюминатных ВАО SB4 [127,128].

Шпинель аккумулирует переходные элементы, Mg и Al и, следовательно, может рассматриваться как вмещающая фаза для продуктов коррозии (Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Как было показано в нашей предыдущей работе [128], присутствие шпинели в боросиликатных стеклах в количестве, по крайней мере, 20-25 об.% не влияет на реологические свойства стекломасс и не приводит к снижению химической устойчивости стекломатериалов.

### **3.4 Механизм фазообразования в шихтах стекломатериалов при нагревании**

Понимание стадий процесса остекловывания может позволить оптимизировать процесс: снизить температуру, повысить скорость реакций. Для изучения механизма фазообразования были выбраны шихты материалов состава 75Si и 85В (таблица 3.1). Предварительно приготовленный имитатор шлака смешивали в заданных соотношениях с карбонатом натрия и кварцевым песком или с безводным тетраборатом натрия. Смеси помещали в тигли из карбида кремния и нагревали до температур 500 °С, 700 °С, 900 °С, 1000 °С, 1100 °С, 1200 °С, 1300 °С с выдержкой при каждой температуре 1 ч.

Продукты изучали методами рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku D/Max 2200 и сканирующей инфракрасной микроспектроскопии отражения на установке Perkin Elmer Spectrum One с микроскопом AutoImage. Рентгенодифракционные данные сравнивали с рентген-дифрактограммами продуктов того же состава, но полученных при температуре 1350 °С, и литературными данными.

#### ***Материалы на силикатной основе***

Рентгенодифракционные картины образцов показаны на рисунке 3.6. Имитатор шлака состоял из стеклофазы, непрореагировавшего или частично прореагировавшего кварца, оксида самария, фаз фосфатов и силикофосфатов натрия-кальция с варьируемым химическим составом и небольшого количества фазы со структурой шпинели. При повышении температуры до 1000 °С содержание исходных фаз снижалось, при 500 и 700 °С еще присутствовал фосфат натрия-кальция типа  $\text{NaCaPO}_4$ , шпинель магнетитового типа и частично прореагировавший оксид самария. При температурах выше 700 °С фосфат натрия-кальция реагировал с кремнеземом с образованием сложных силикофосфатов с достаточно низким содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  -  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot (0.05 \div 0.5) \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , куда Sm

входит в виде изоморфной примеси. Силикофосфат являлся основной фазой в образце, термообработанном при 1000 °С, и практически единственной в образцах, нагретых до 1100, 1200 и 1300 °С. Все эти образцы представляли собой частично расплавленные спеки.

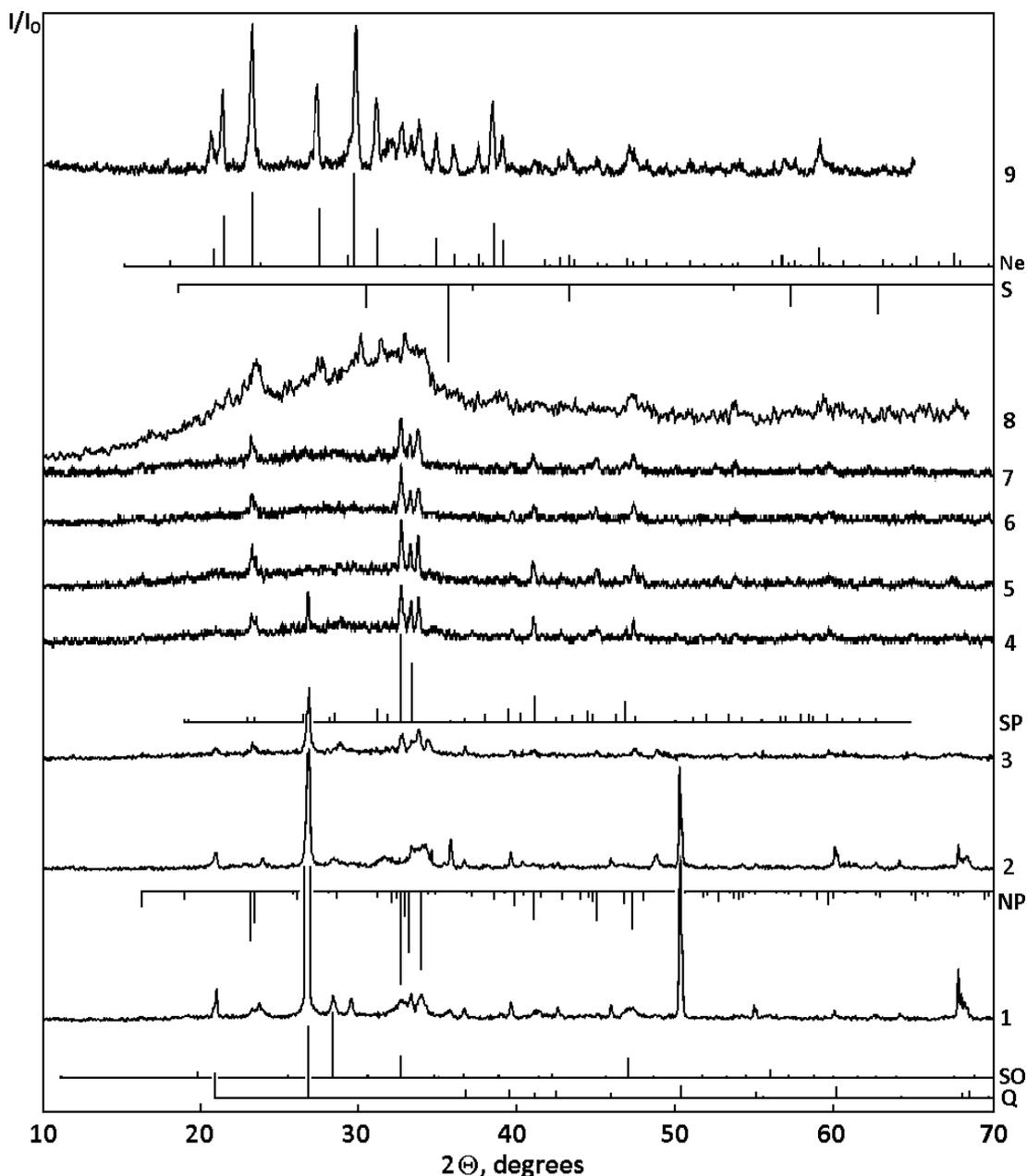


Рисунок 3.6 – Рентген-дифрактограммы образцов на силикатной основе, полученных при 500 (1), 700 (2), 900 (3), 1000 (4), 1100 (5), 1200 (6), 1300 °С (7) и расплавленных при 1350 °С с последующей закалкой (8) или медленным охлаждением (9) и референтных:  $\alpha$ -кварца (Q),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (SO),  $\text{NaCaPO}_4$  (NP), силикофосфата кальция (SP) и нефелина (Ne)

ИК спектры отражения спеков показаны на рисунке 3.7.

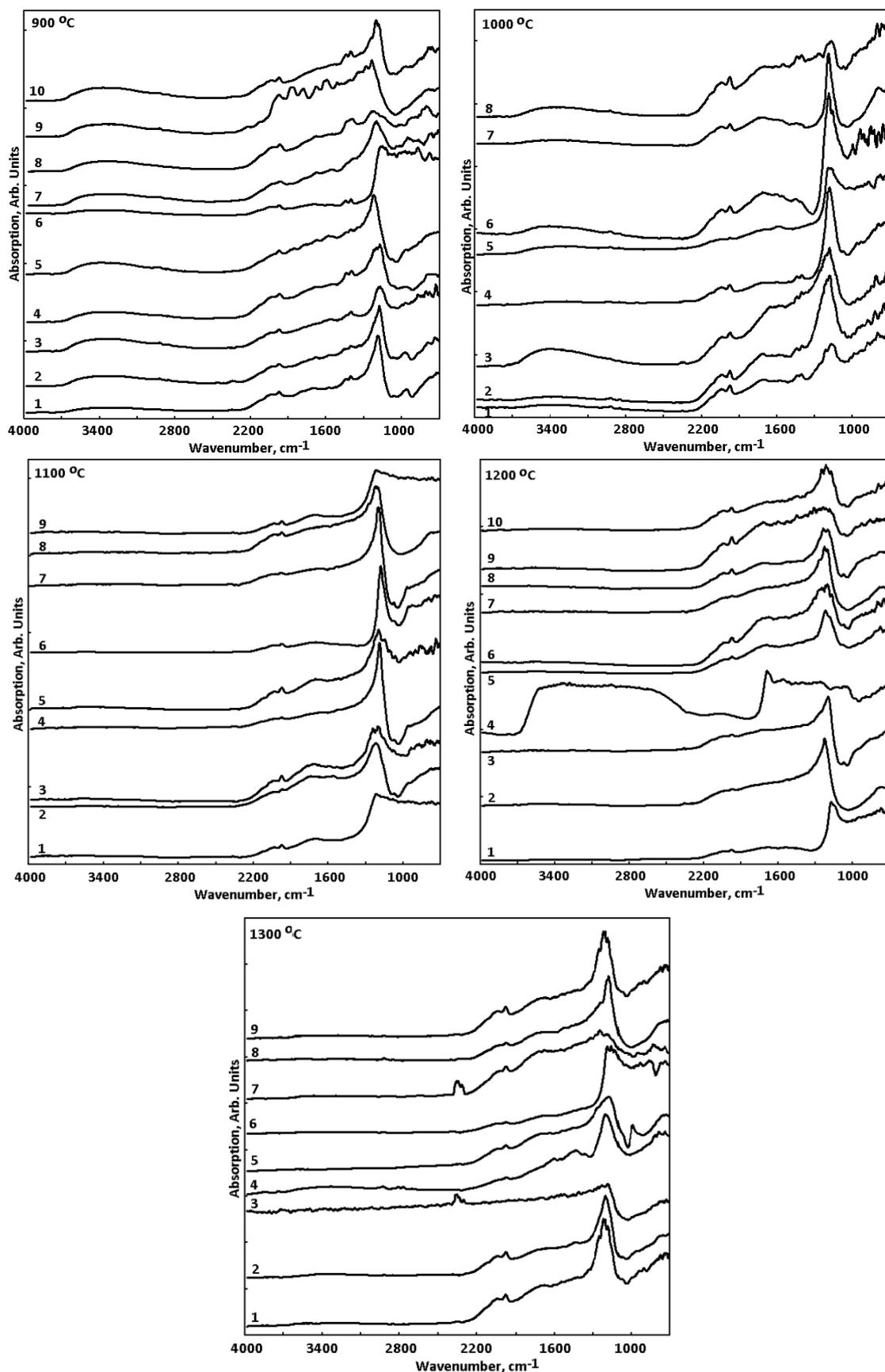


Рисунок 3.7 – ИК спектры отражения образцов на силикатной основе, термообработанных при различных температурах (цифры у кривых – аналитические точки)

Все образцы, даже полученные при 1200 °С, были структурно неоднородны, как это видно из значительных вариаций положения полос отражения, особенно в интервале волновых чисел 1000-1300 см<sup>-1</sup>. Некоторые полосы расщепляются на несколько компонент и могут быть связаны с различными кристаллическими фазами. Широкие бесструктурные полосы относятся к колебаниям связей в стеклофазе с широко варьируемым химическим составом и в черных зернах, вероятно, магнетита. Полосы с максимумами при 1150-1200 см<sup>-1</sup> принадлежат колебаниям связей Si—O в тетраэдрах [SiO<sub>4</sub>] с высокой степенью связности (четыре - Q<sup>4</sup> и три - Q<sup>3</sup> мостиковых ионов кислорода) [132,134] в структуре кварца и силикофосфатов. Полосы при 1200-1250 см<sup>-1</sup> относятся к колебаниям связей P—O в тетраэдрах [PO<sub>4</sub>] в структуре фосфатов и силикофосфатов. Некоторые спектры содержат оба типа полос и могут быть приписаны силикофосфатам.

Как видно из ИК спектров образцов (рисунок 3.7), повышение температуры термообработки приводит к уменьшению по интенсивности широкой полосы при 3000-3600 см<sup>-1</sup> и сужению полосы при 1400-1800 см<sup>-1</sup> от валентных и деформационных колебаний в молекулах структурно-связанной или абсорбированной воды и ОН групп и большей степени подобия спектров разных точках одного и того же образца, демонстрируя его гомогенизацию.

Образец, полученный плавлением при 1350 °С и закалкой на металлическом листе состоит в основном из стеклофазы, но содержит примесь нефелина. Присутствуют также следы силикофосфата и шпинели магнетитового типа. В образце, медленно охлажденном в отключенной печи (отожженном), нефелин является основной фазой, а шпинель и силикофосфат типа бритолита – дополнительными.

Таким образом, силикофосфат являлся фазой, сформировавшейся при термообработке шихты, в то время как нефелин кристаллизуется из расплава. Как видно из рис. 3.6, образцы, полученные плавлением и закалкой расплава, содержат следы фазы силикофосфата, следовательно, основная доля этой фазы также является продуктом кристаллизации из расплава. Рекристаллизация изменяет химический состав данной фазы и ее природу, давая фазу типа бритолита с усредненной кристаллохимической формулой (Na<sub>2.82</sub>K<sub>0.68</sub>Ca<sub>2.04</sub>Fe<sub>2.57</sub>Al<sub>1.72</sub>Sm<sub>0.17</sub>)(Si<sub>4.52</sub>P<sub>0.70</sub>Al<sub>0.78</sub>)O<sub>26-x</sub>.

### ***Материалы на боросиликатной основе***

Рентген-дифрактограммы образцов, полученных при различных температурах с натрий-тетраборатным флюсом, показаны на рисунке 3.8.

Шихта, термообработанная при 500 °С, состоит из фаз, типичных для исходного имитатора шлака: кварца, фосфата натрия, примеси непрореагировавшего оксида самария и шпинели магнетитового типа. При более высоких температурах соотношение между фосфатом натрия-кальция и силикофосфатом бритолитового типа изменяется в пользу второго, вследствие реакции между фосфатом, кремнеземом и оксидом самария. Весь Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> прореагировал при температуре до 700 °С. Нефелин формировался при

температурах выше 700 °С – наиболее активно – выше 900 °С, но, как в частично плавящихся спеклах, полученных при температурах до 1300 °С, так и в материале, расплавленном при 1350 °С и закаленном или отожженном, он остается вторичной фазой, по сравнению с силикофосфатом бритолитового типа. В целом, реакции фазообразования в шихте завершаются до температуры 1000 °С.

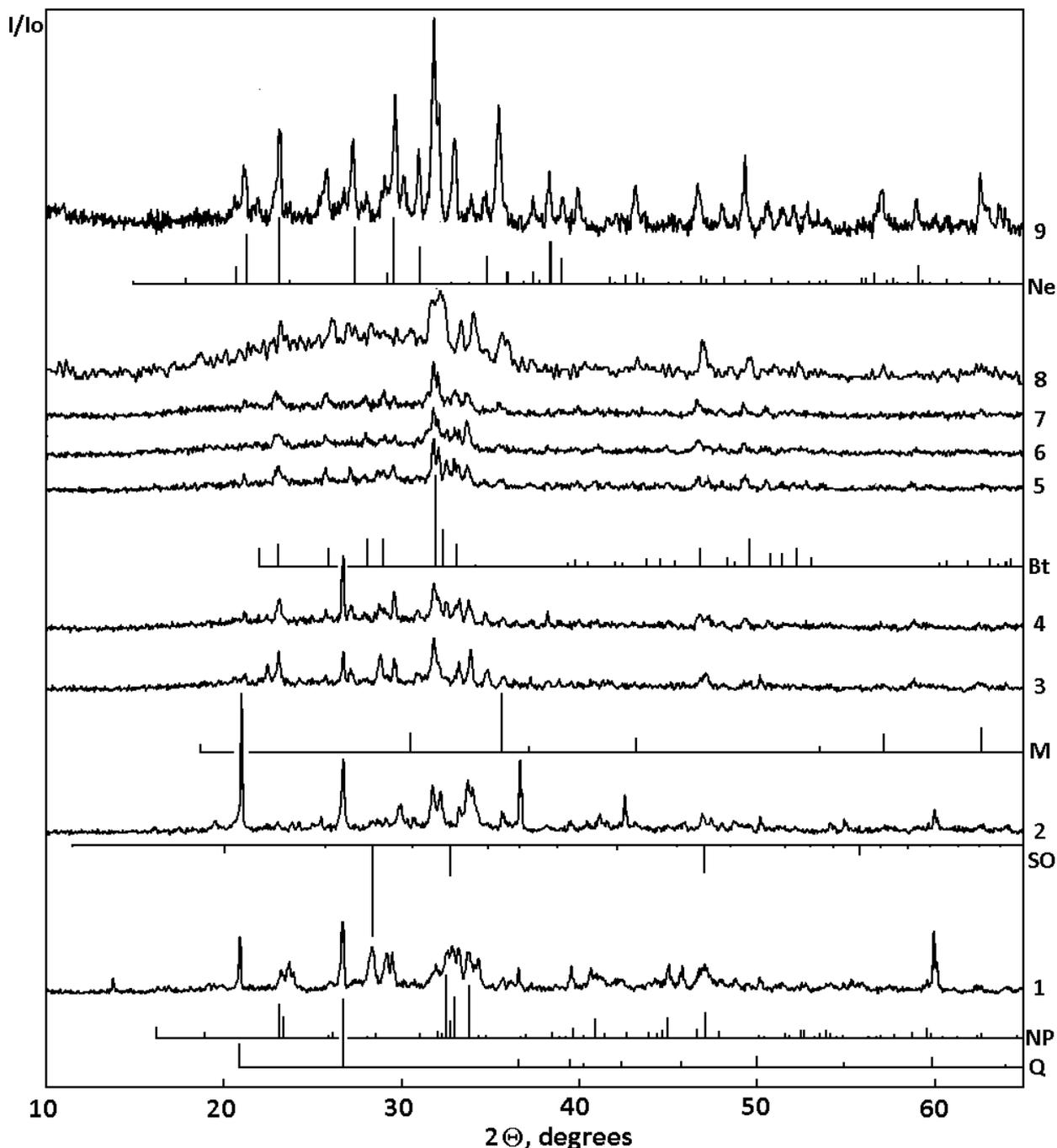


Рисунок 3.8 – Рентген-дифрактограммы шлакодержащих образцов с натрий-тетраборатным флюсом при 500 (1), 700 (2), 900 (3), 1000 (4), 1100 (5), 1200 (6), 1300 °С (7) и плавлением при 1350 °С с закалкой (8) или медленным охлаждением (9) расплава и референтных соединений:  $\alpha$ -кварца (Q),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (SO),  $\text{NaCaPO}_4$  (NP), силикофосфата кальция близкого к бритолиту (Bt), нефелина (Ne) и магнетита (M)

Рисунок 3.9 показывает, что продукты, даже после нагревания при 900 °С, были достаточно однородны.

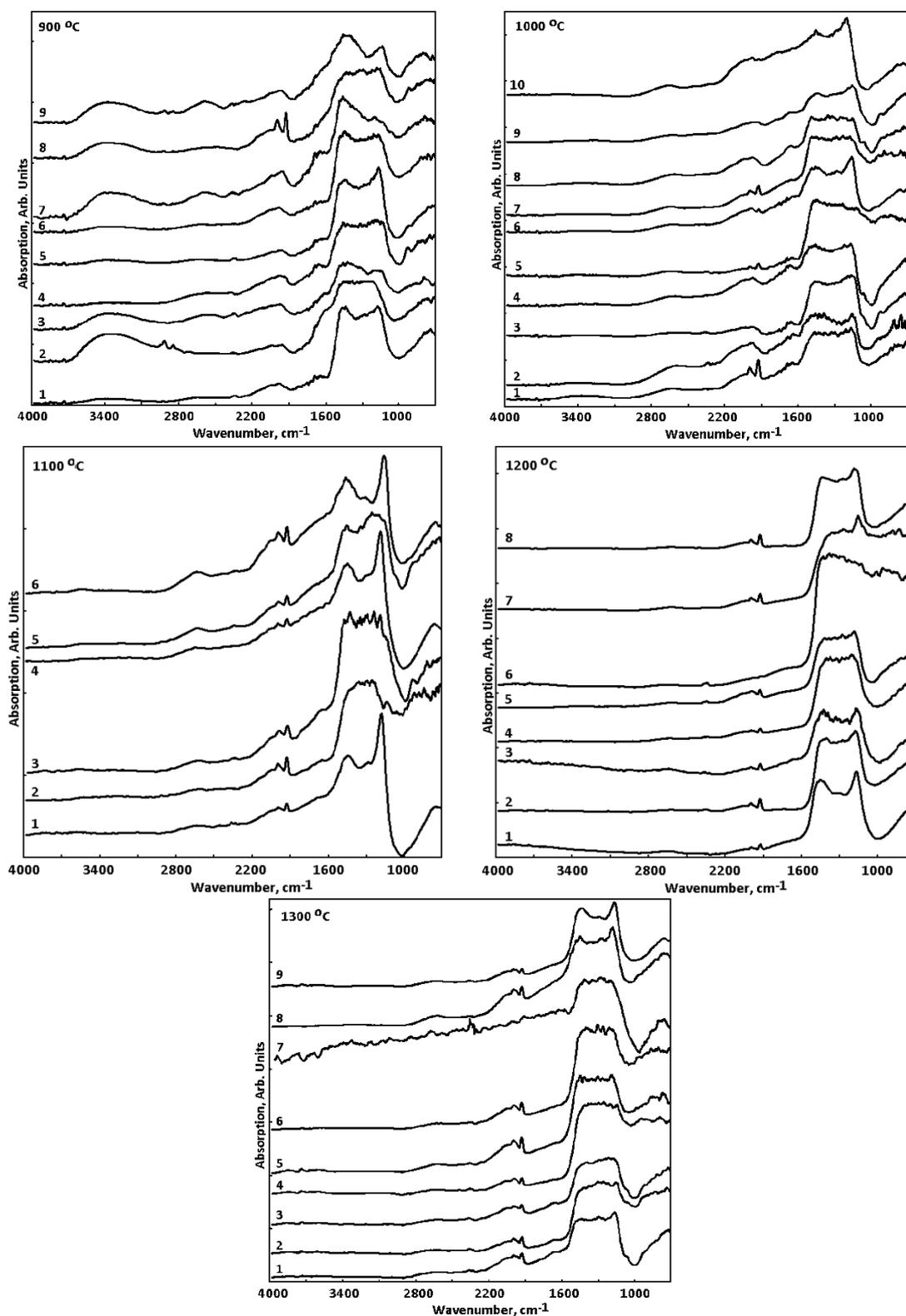


Рисунок 3.9 – ИК спектры отражения шлакосодержащих образцов с натрий-тетраборатным флюсом, синтезированных при различных температурах (цифры у кривых – аналитические точки)

Поскольку основной процесс протекает по механизму растворения компонентов исходного имитатора шлака в маловязком натриевооборотном расплаве, большинство аналитических точек на рисунке 3.9 соответствуют стеклофазе. Широкая полоса при  $3000\text{-}3600\text{ см}^{-1}$  и более узкая при  $1400\text{-}1800\text{ см}^{-1}$  обусловлены валентными и деформационными колебаниями в молекулах воды и ОН группах в сложных соединениях. Эти полосы исчезают в интервале температур от  $900$  до  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В интервале волновых чисел, характерных для полос колебаний в боро-, кремне- и фосфорно-кислородных и сложных группах, имеются полосы с максимумами при  $1450\text{-}1500$ ,  $1100\text{-}1200$  и  $700\text{-}800\text{ см}^{-1}$ . Полосы при  $1300\text{-}1500\text{ см}^{-1}$  обусловлены колебаниями связей В—О в треугольниках  $[\text{BO}_3]$  в сложных диборатных и тетраборатных группах. Полосы при  $1100\text{-}1200\text{ см}^{-1}$  являются суперпозицией валентных колебаний связей В—О в тетраэдрах  $[\text{BO}_4]$  в тетраборатных группах и связей Si—О в тетраэдрах  $[\text{SiO}_4]$  в кварце и кварцеподобных фрагментах имитатора шлака. Полоса при  $700\text{-}800\text{ см}^{-1}$  обусловлена деформационными колебаниями в боратных группах [135,136]. Как видно из рис. 3.9, химический состав материала, термообработанного при  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , несколько варьирует в различных точках, так как сосуществуют области, обогащенные борокислородной и кремнекислородной составляющими с различной степенью связности структурного каркаса.

Материалы, полученные при более высоких температурах, имеют сходный фазовый состав и микроструктуру. Спектры материала, термообработанного при  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в различных точках характеризуются расщеплением полос из-за кристаллизации и сегрегации бритолита и нефелина. В остальных точках спектры являются типичными для стекла и эти точки соответствуют стеклофазе.

### ***Обсуждение результатов***

Реакции фазообразования в шихтах шлакосодержащих материалов, полученных с использованием натрий-тетраборатного флюса, завершались при более низких температурах, по сравнению с реакциями в системе с натрий-силикатным флюсом, даже при несколько большем содержании шлака в материалах. В отличие от системы с тетраборатом натрия, где механизм фазообразования близок к простому растворению компонентов шлака в маловязком натриевооборотном расплаве, в системе с дисиликатом натрия процесс фазообразования протекает через образование промежуточных фаз, после чего происходит плавление и рекристаллизация с выделением другой главной фазы отличной от тех, которые сформировались на предыдущих стадиях процесса. Реакции в шлакосодержащих смесях с силикатным флюсом в основном завершились до температуры  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , но для растворения остаточного кварца и гомогенизации расплава требуются более высокие температуры.

Материалы, полученные с натрий-тетраборатным флюсом, имеют при тех же температурах значительно более однородную микроструктуру, по сравнению с материалами, полученными с натрий-силикатным флюсом. В боросиликатных материалах силикофосфатные фазы, как перешедшие из имитатора шлака, так и

образовавшиеся на ранних стадиях термообработки, сохраняются вплоть до плавления и кристаллизации при охлаждении расплавов.

Самарий, использованный как имитатор трехвалентных актинидов ( $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$ ), не входил или входил частично в структуру исходного имитатора шлака. В системе с натрий-дисиликатным флюсом  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  прореагировал полностью только при температурах 900-1000 °С. В системе с тетраборатом натрия отражения от  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  на рентген-дифрактограммах образца, термообработанного при 700 °С, не наблюдались. При этом,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  мог или раствориться в исходном расплаве или войти в структуру силикофосфатной фазы типа бритолита, которая сохранялась при более высоких температурах и выделялась из расплава при его охлаждении. Подобное поведение ожидается и для других оксидов трехвалентных актинидов.

### ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

При остекловывании твердых РАО, таких как шлаки печей сжигания, образуются стеклокристаллические материалы, содержание кристаллических фаз в которых зависит от их состава, в частности от соотношения РАО и флюса и способа охлаждения расплавов. При использовании как натрий-силикатного, так и натрий-боратного флюса, и относительно низком содержании отходов (не более 50 масс.%) и при закалке и при медленном охлаждении расплавов образуются преимущественно стеклообразные материалы с незначительным содержанием кристаллических фаз. При более высоком содержании отходов образуются стеклокристаллические материалы, содержащие кристаллы нефелина, бритолита и магнетита с размерами от десятков нанометров до первых микрон, распределенные в остаточной стеклофазе алюмосиликатного или алюмоборосиликатного состава. При этом, механизм взаимодействия между имитатором РАО и бурой примерно соответствует простому растворению компонентов РАО в натрий-тетраборатном расплаве: содержание кристаллической составляющей шлака уменьшается с увеличением содержания буры, в то время как в безборных алюмосиликатных расплавах имеет место изменение соотношения кристаллических фаз в пользу нефелина, кристаллизующегося из расплава.

Процесс остекловывания в шихтных смесях из имитатора шлака и натрий-дисиликатного или натрий-тетраборатного флюса протекает через образование промежуточных фаз, главным образом, силикофосфатов, способных инкорпорировать самарий, рассматриваемый как имитатор трехвалентных актинидов. Реакции в шихтах в целом завершаются до температур ~1000 °С, но для гомогенизации требуются более высокие температуры. Если в системе с боратным флюсом механизм процесса близок к простому растворению компонентов шлака в маловязком боратном расплаве, то в системе с силикатным флюсом механизм фазообразования более сложен и включает рекристаллизацию при плавлении с выделением новообразованной фазы нефелина.

## Глава 4 ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ГАФНИЯ, КАК МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ШЛАКОВ

В данной главе определен фазовый состав и строение стеклокристаллических материалов на силикатной и боросиликатной основе, допированных оксидом гафния, и рассматриваемых как матрицы для длительного хранения шлаков, образующихся при термической переработке органических и смешанных радиоактивных отходов. Содержание компонентов в материалах дано в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Расчетное содержание компонентов в изученных материалах

Оксиды	Флюс Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Флюс Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>			Без флюса
	Массовое соотношение шлака и флюса						
	50:50 (50Si)	75:25 (75Si)	85:15 (85Si)	50:50 (50B)	75:25 (75B)	85:15 (85B)	100:0 (MS)
	Молярное содержание компонентов, %						
Na <sub>2</sub> O	22,2	15,5	12,5	21,5	14,9	12,1	7,7
K <sub>2</sub> O	3,3	5,3	6,1	3,5	5,4	6,3	7,6
CaO	9,2	14,8	17,2	9,7	15,2	17,5	21,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,1	8,1	9,5	5,3	8,4	9,6	11,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	3,5	4,0	2,3	3,6	4,1	5,0
SiO <sub>2</sub>	54,9	47,7	44,6	18,1	28,4	32,7	39,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,4	3,9	4,5	2,6	4,0	4,6	5,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	36,1	18,9	11,5	0,0
HfO <sub>2</sub>	0,8	1,3	1,5	0,9	1,3	1,6	1,9
T, °C	1300	1350	1400	1050	1250	1300	1500

### 4.1 Рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия

По данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии плавный шлак, полученный закалкой расплава, образован стеклофазой и распределенными в ней наноразмерными (от десятков до сотен нанометров) кристаллами фаз типа нагельшмидтита, в котором часть ионов Ca<sup>2+</sup> замещена на равные количества ионов Na<sup>+</sup> и Al<sup>3+</sup> - Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, гематита (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и

примеси шпинели, по-видимому, магнетитового типа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) – рисунок 4.1, слева. Материал, полученный медленным охлаждением расплава (отожженный) состоит, в основном, из тех же фаз, но в нем в незначительном количестве присутствует нефелин, повышается содержание шпинели, а  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  кристаллизуется в другой модификации (рисунок 4.1, справа). Этот материал несколько лучше раскристаллизован, чем закаленный, но и в нем максимальный размер кристаллов не превышает первых микрон.

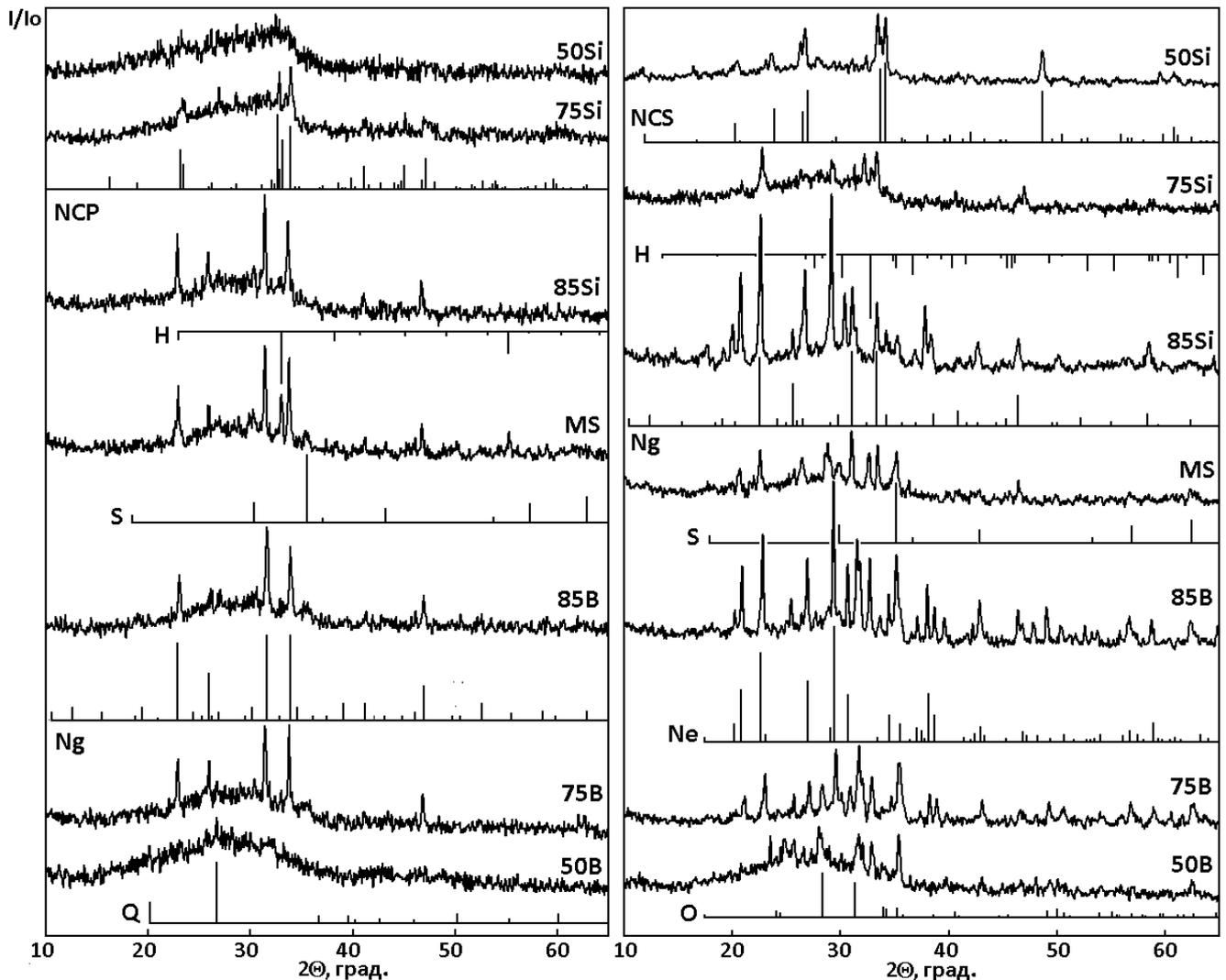


Рисунок 4.1 – Рентген-дифрактограммы закаленных (слева) и отожженных (справа) образцов шлакосодержащих стекломатериалов

H – гематит, NCP – ортофосфат натрия-кальция ( $\text{NaCaPO}_4$ ), NCS – натрий-кальций силикат ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ), Ne – нефелин, Ng – нагельшмидтит, O – оксид гафния, Q – кварц, S – шпинель.

СЭМ-изображения показывают, что основная масса отожженного образца состоит из более светлых и более темных участков (рисунок 4.2, 1).

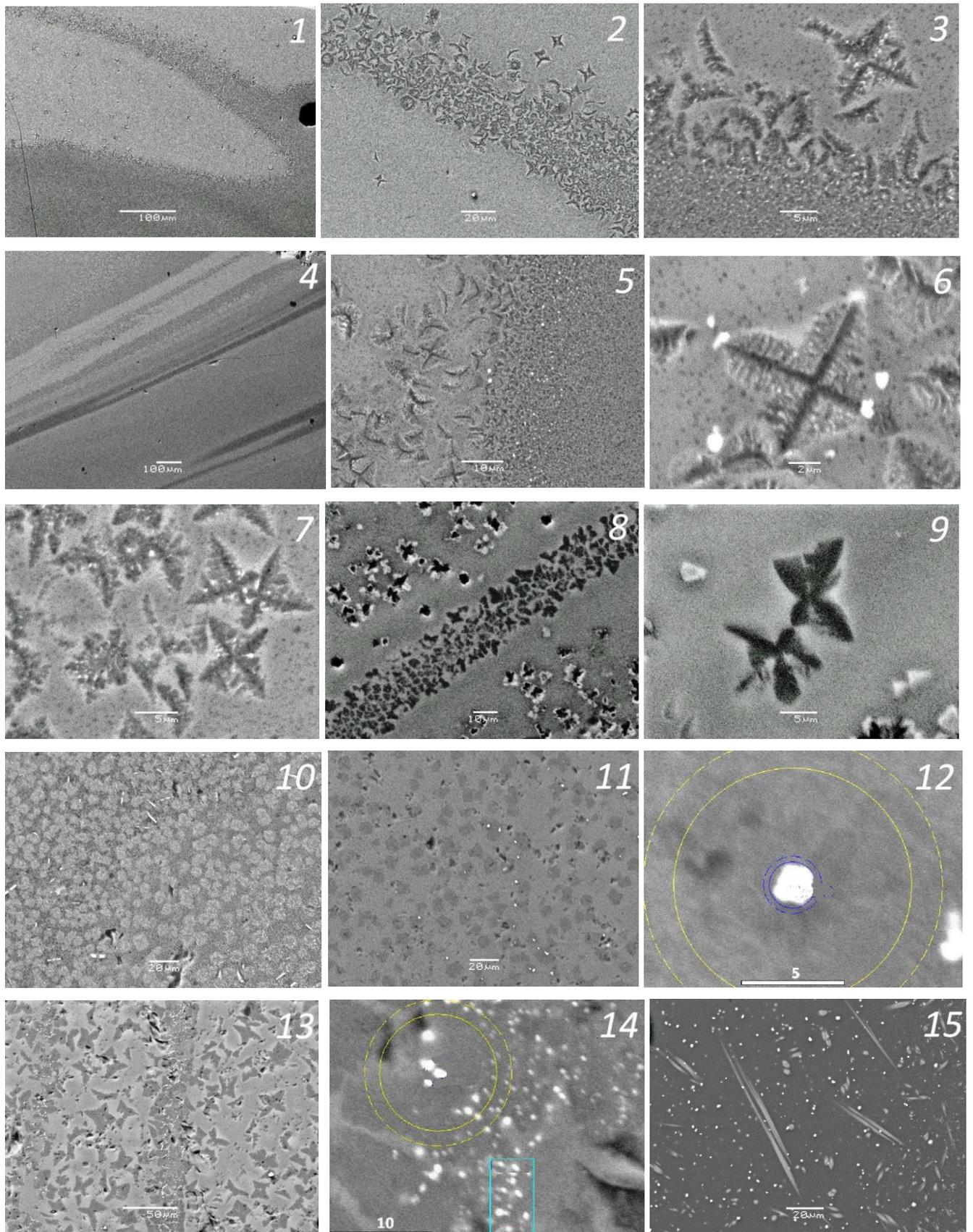


Рисунок 4.2 – СЭМ изображения отожженных стеклокристаллических материалов MS (1-3), 85Si (4-6), 50 Si (7-9), 85B (10-12), 75B (13,14) и 50B (15)

При большем увеличении видно, что в более темных участках присутствуют звездчатые и дендритные кристаллы темной окраски размером до 5-10 мкм, которые можно атрибутировать как нагельшмидтит, и белые кристаллы нанометровых размеров, по-видимому, представляющие шпинель и оксид гафния (рисунок 4.2, 2,3).

Размеры кристаллов достигают максимума на границах участков. В данном образце, как и во всех других, из-за очень малых размеров кристаллов – меньше или сравнимых с диаметром электронного зонда – сколько-нибудь точно определить их состав не представляется возможным. Более светлые участки, по-видимому, образованы стеклофазой. Поэтому методом СЭМ-ЭДС можно определить только усредненный состав образца (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Содержание компонентов по данным СЭМ/ЭДС в материалах на силикатной основе

	50Si				75Si			85Si				MS	
	Стекло	Нефелин	Na-Ca силикат	50Si	Стекло	Нефелин	75Si	Стекло	Нефелин	Шпинель	85Si	Объем	MS
Na <sub>2</sub> O	18,9	18,0	20,3	20,0	12,5	15,0	13,0	7,0	11,5	4,7	10,2	6,9	6,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,0	21,5	3,7	7,5	14,4	18,1	11,3	14,7	19,1	13,5	12,8	15,8	15,0
SiO <sub>2</sub>	44,2	40,9	42,7	48,0	40,2	35,8	39,0	36,4	36,0	33,3	35,4	32,4	30,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,8	4,4	5,2	5,0	5,2	6,1	7,5	6,3	5,1	4,4	8,5	7,4	10,0
K <sub>2</sub> O	5,8	5,2	2,0	4,5	7,7	5,2	6,8	12,2	7,6	9,1	7,7	11,2	9,0
CaO	5,2	5,0	16,3	7,5	8,5	8,4	11,3	10,3	9,5	8,0	12,8	11,3	15,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7	4,6	2,0	5,0	8,3	8,7	7,5	10,1	8,1	23,3	8,5	11,0	10,0
HfO <sub>2</sub>	1,9	1,3	2,6	2,5	3,0	2,7	3,8	3,4	3,5	3,8	4,3	4,2	5,0
Σ	100,5	100,7	94,7	100,0	99,8	100,0	100,0	100,4	100,4	100,0	100,0	100,2	100,0

При добавлении флюса фазовый состав и структура образцов претерпевают характерные изменения. При введении дисиликата натрия в количестве 15 масс.% (образцы 85Si) доминирующей кристаллической фазой в образце, полученном закалкой расплава, является Na/Al-замещенный нагельшмидтит (рисунок 4.1, слева). Остальные фазы присутствуют в количествах на границе чувствительности метода РФА. При отжиге выкристаллизовывается нефелин, который становится главной фазой, а нагельшмидтит – второстепенной. Минорными фазами являются гематит и шпинель (рисунок 4.1, справа).

Медленно охлажденный образец, как и предыдущий, имеет в объеме полосчатую текстуру (рисунок 4.2, 4). Более темные полосы насыщены агрегатами нано-кристаллов нефелина и нагельшмидтита, размеры которых на границах участков достигают первых микрон (рисунок 4.2, 5,6). Шпинель,

гематит и оксид гафния на СЭМ изображениях наблюдаются в виде индивидуальных кристаллов белого цвета размером до 800-1000 нм в поперечнике. Как и в других образцах, все анализы отражают состав кристаллов вместе с окружающей их областью. Возможно, некоторые из зерен белого цвета являются зернами частично прореагировавшего или выделившегося при кристаллизации  $\text{HfO}_2$ , однако его содержание ниже предела чувствительности метода РФА. Более светлые участки (полосы) образованы стеклофазой (таблица 4.2).

При дальнейшем разбавлении шлака натрий-дисиликатным флюсом материал (75Si), как после закалки, так и после отжига, становится более аморфным. В закаленном образце основной фазой становится фосфат натрия-кальция  $\text{NaCaPO}_4$  (рис. 4.1, слева), а минорной – нефелин. Отожженный образец имеет примерно такой же фазовый состав, плохо раскристаллизован, по текстуре подобен двум предыдущим (рисунок 4.2, 7).

При равном содержании имитатора шлака и дисиликата натрия закаленный образец является практически аморфным (рисунок 4.1, слева). В медленно охлажденном образце основной является фазы натрий-кальциевого силиката примерного состава  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  (рисунок 4.1, справа) и, возможно, в незначительном количестве нефелина, распределенные в стеклофазе (таблица 4.2 и рисунок 4.2, 8). По текстуре он подобен остальным образцам на силикатной основе. Размер кристаллов Na/Ca-силиката (более светлых – рисунок 4.2, 8) и нефелина (более темных – рисунок 4.2, 9) на границах светлых и темных участков может достигать 5-10 мкм.

В закаленных образцах при содержании натрий-тетраборатного флюса 15 (85В) и 25 масс.% (75В) нагельшмидтит остается практически единственной кристаллической фазой (рисунок 4.1, слева), а образец 50В является аморфным. Отожженный образец 85В хорошо раскристаллизован и имеет достаточно сложный фазовый состав (рисунок 4.1, справа). Основной фазой является нефелин, второстепенными – шпинель и нагельшмидтит, гематит и оксид гафния присутствуют как минорные фазы.

На СЭМ изображениях отожженного образца 85В видны участки с преобладанием светлых зерна на более темном фоне (рисунок 4.2, 10) и наоборот (рисунок 4.2, 11). Из оценки средней молекулярной массы фаз можно предположить, что более светлые участки представлены стеклофазой и, вероятно, нагельшмидтитом, а более темные – нефелином (таблица 4.3). При более сильном увеличении можно различить отдельные белые зерна шпинели и оксида гафния. Размер последних может достигать 2-3 мкм (рисунок 4.2, 12).

Отожженный образец 75В состоит из тех же фаз, что и образец 85В (рисунок 4.1, справа). Основной кристаллической фазой является нефелин, который на СЭМ-изображениях наблюдается в виде зерен темной окраски. Стеклофаза имеет более светлую окраску с вкраплениями несколько более темных зерен, вероятно нагельшмидтита (рисунок 4.2, 13). Встречаются скопления белых зерен размером порядка сотен нанометров (рисунок 4.2, 14),

которые можно идентифицировать как оксид гафния (таблица 4.3) и шпинель магнетитового типа.

Таблица 4.3 – Содержание компонентов по данным СЭМ/ЭДС в материалах на боросиликатной основе

Фаза	50В						75В				85В			
	Са фосфат	Стекло	Стекло	Шпинель	Hf Оксид	50В	Стекло	Нефелин	Hf Оксид	75В	Стекло	Нефелин	Оксид	85В
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	8,7	20,5	27,4	21,0	0,7	34,7	6,5	-	-	17,3	8,7	-	0,3	10,4
Na <sub>2</sub> O	5,8	12,9	11,2	4,4	3,3	18,4	7,9	12,1	7,9	12,2	11,1	13,2	4,7	9,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,4	38,8	29,0	8,7	5,5	7,5	17,9	24,9	13,8	11,3	23,7	27,6	8,0	12,8
SiO <sub>2</sub>	3,7	12,6	15,0	3,0	-	15,0	26,6	28,9	22,4	22,5	22,2	28,1	4,8	25,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29,8	2,8	4,0	4,2	1,1	5,0	7,4	8,1	6,7	7,5	6,6	8,4	2,7	8,5
K <sub>2</sub> O	1,3	3,7	3,6	1,3	-	4,5	9,6	5,9	4,5	6,8	6,7	5,4	5,9	7,7
CaO	34,7	3,4	5,3	3,5	2,0	7,5	10,0	11,4	8,9	11,3	8,7	10,5	5,6	12,8
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	2,1	2,0	-	-	0,0	0,0	-	-	0,0	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	3,3	2,3	50,9	3,2	5,0	9,9	8,4	6,3	7,5	8,7	6,8	11,5	8,5
HfO <sub>2</sub>	-	2,0	2,2	0,9	82,1	2,5	4,3	0,2	29,3	3,8	3,6	0,0	56,6	4,3
Σ	91,3	79,5	72,6	79,0	99,3	100,0	93,5	100,0	100,0	100,0	91,3	100,0	99,7	100,0

\* методом СЭМ/ЭДС не определяется, рассчитано по разности между 100 масс.% и суммой остальных компонент.

Отожженный образец 50В плохо раскристаллизован и состоит в основном из стеклофазы (рисунок 4.1, справа). В нем присутствует значительное количество шпинели, непрореагировавшего или выкристаллизовавшегося из расплава оксида гафния (таблица 4.3) и индивидуальные светлые на СЭМ-изображениях удлиненные кристаллы, обогащенные кальцием и фосфором. Анализ, приведенный в таблице 4.3, отражает состав этой фазы с захваченным окружающим стеклом. Его можно примерно пересчитать на формулу витлокита, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, в котором ионы Ca<sup>2+</sup> частично замещены на ионы Na<sup>+</sup> и Al<sup>3+</sup>.

## 4.2 Колебательная спектроскопия

ИК спектры стекломатериалов состоят из полос в областях 3200-3600, 1580-1620, 1150-1550 (для боросиликатных материалов), 850-1150, 650-800, 500-600 и 400-500 см<sup>-1</sup> (рисунок 4.3). Первые две полосы относятся к валентным и деформационным колебаниям в молекулах структурно-связанной и адсорбированной воды и гидроксильных группах в гидроксидах на поверхности

частиц стекла. Относительная интенсивность полосы с максимумом около  $1400\text{ см}^{-1}$  возрастает с увеличением содержания шлака в стекломатериалах. Интенсивность полосы с максимумом около  $1600\text{ см}^{-1}$  уменьшается с увеличением содержания шлака в стекломатериалах с натрий-дисиликатным флюсом и возрастает в материалах с натрий-тетраборатным флюсом.

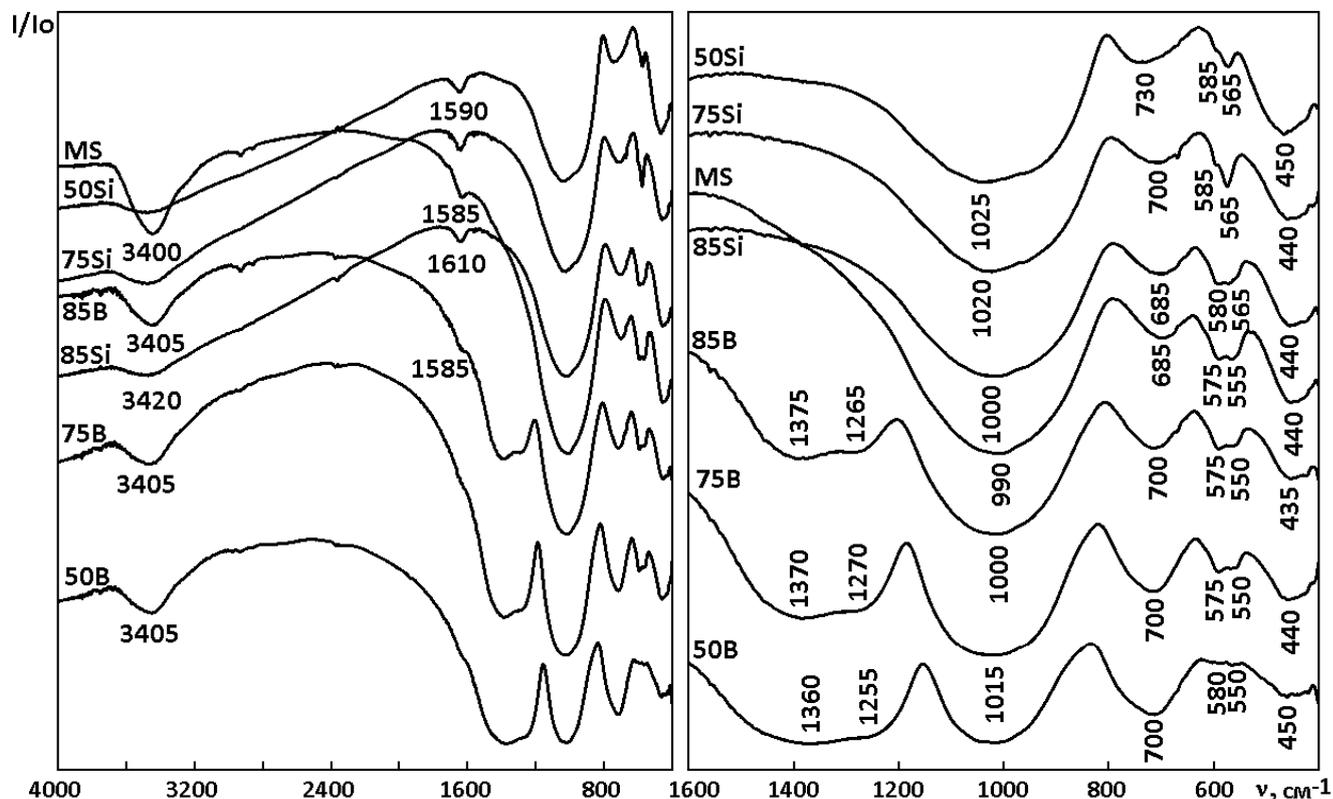


Рисунок 4.3 – ИК спектры отожженных Hf-содержащих стекломатериалов (слева) и их фрагменты (справа)

Полосы в интервале ниже  $1600\text{ см}^{-1}$  обусловлены колебаниями связей в анионном мотиве структурной сетки стекломатериалов. В спектрах материалов с натрий-дисиликатным флюсом в диапазоне  $850\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы валентных колебаний связей Si—O в кремнекислородных группах. В спектре плавного шлака (MS на рис.4. 3) полоса является почти симметричной и ее максимум лежит при  $\sim 990\text{ см}^{-1}$ , что соответствует колебаниям связей Si—O в тетраэдрических единицах  $\text{SiO}_4$  с двумя мостиковыми и двумя немостиковыми ионами кислорода ( $Q^2$ ) [134]. Ввиду низкой концентрации  $\text{SiO}_2$  в материале (37,5 мол.%), его количество недостаточно даже для построения метасиликатных цепей, поэтому, вероятно, в данную полосу вносят заметный вклад колебания мостиковых связей Si—O—Al, и, в меньшей степени, Si—O—Fe связывающих тетраэдры  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$  и  $\text{FeO}_4$  в общие цепи. Полосы в диапазоне  $650\text{--}800\text{ см}^{-1}$  обусловлены симметричными валентными колебаниями в кремнекислородных группах и валентными колебаниями связей Al—O в алюмокислородных группах, преимущественно тетраэдрических –  $\text{AlO}_4$ . В диапазоне  $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$  проявляются полосы деформационных колебаний в кремнекислородных группах.

При постепенном увеличении содержания натрий-дисиликатного флюса максимумы полосы 850-1200 и 650-800  $\text{см}^{-1}$  смещаются, соответственно, от 990 и 685  $\text{см}^{-1}$  в спектре плавленного шлака до 1025 и 730  $\text{см}^{-1}$  в спектре образца 50Si, демонстрируя повышение степени связности структурной сетки стекла и отражая колебания мостиков Si—O—Si. Одновременно проявляется плечо со стороны меньших волновых чисел, которое в спектре образца 50Si локализовано при  $\sim 970$   $\text{см}^{-1}$  и связано с колебаниями связей Si—O $\cdot$ . Высокочастотная компонента дублета в диапазоне 550-600  $\text{см}^{-1}$  уменьшается по интенсивности относительно низкочастотной компоненты и сдвигается в сторону больших волновых чисел (до 585  $\text{см}^{-1}$  в спектре образца 50Si). Компонента с максимумом при 555  $\text{см}^{-1}$  в спектре плавленного шлака смещается до 565  $\text{см}^{-1}$  в спектре образца 50Si, также уменьшаясь по интенсивности, но в меньшей мере, чем высокочастотная компонента. Поглощение в указанном спектральном диапазоне наблюдалось нами и ранее (см., главу 3). Полосы являются достаточно узкими, по сравнению с типичными полосами, характерными для спектров стекол и, как правило, имеют большую интенсивность в спектрах отоженных образцов. Возможно, они связаны с присутствием в отоженных стекломатериалах фазы шпинели. Можно предположить, что одна из полос (более высокочастотная) обусловлена колебаниями связей Fe—O в тетраэдрах FeO $_4$  в структуре шпинели магнетитового типа и/или гематита, а другая – в структуре стекла. Полосы, соответствующие колебаниям связей P—O в тетраэдрах PO $_4$  в структуре, как стекла, так и фосфатов и силикофосфатов, попадают в тот же диапазон, что и колебания кремнекислородных связей и, из-за намного более низкой концентрации в материалах P $_2$ O $_5$ , по сравнению с SiO $_2$ , не различаются на их фоне.

В ИК спектрах стекломатериалов с натрий-тетраборатным флюсом полосы в интервале 1150-1550  $\text{см}^{-1}$  связаны с валентными колебаниями связей B—O в борокислородных группах. В работе [136] показано, что полосы с максимумами около 1400  $\text{см}^{-1}$  и 1260-1270  $\text{см}^{-1}$  являются компонентами дважды вырожденного антисимметричного валентного  $\nu_3$  O—B—O, а полосы при  $\sim 720$   $\text{см}^{-1}$  и  $\sim 655$   $\text{см}^{-1}$  – деформационного  $\nu_4$  O—B—O колебаний в борокислородных треугольных единицах BO $_3$ . Указанные полосы наблюдаются в ИК спектрах стекломатериалов 85B, 75B и 50B, монотонно увеличиваясь по интенсивности с увеличением содержания флюса. Максимум полосы 850-1150  $\text{см}^{-1}$  с ростом содержания натрий-тетраборатного флюса смещается в сторону больших волновых чисел (до  $\sim 1015$   $\text{см}^{-1}$  в спектре образца 50B). Максимум полосы 650-800  $\text{см}^{-1}$  соответствует  $\sim 700$   $\text{см}^{-1}$  в спектре материала 85B и в дальнейшем остается постоянным. Полосы 550 и 570  $\text{см}^{-1}$  практически симбатно уменьшаются по интенсивности и в спектре образца 50B вырождаются в плечо, что, с одной стороны вызвано снижением концентрации оксидов железа, а, с другой стороны, согласуется с предположением об их связи с присутствием в материалах шпинели и/или гематита. Полоса, обусловленная деформационными колебаниями в кремнекислородных группах, как и ожидалось, уменьшается по интенсивности при снижении содержания шлака в стекломатериалах (в спектре образца 25B она имеет незначительную интенсивность, а спектре Na $_2$ B $_4$ O $_7$  – отсутствует [135,136].

### 4.3 Водоустойчивость образцов с оксидом гафния

Химическую устойчивость гафнийсодержащих образцов по отношению к воде, как и в случае образцов с самарием, определяли по методике РСТ (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Результаты испытаний по методике РСТ-А гафний-содержащих образцов с различным содержанием шлака

Образец	Содержание шлака, масс.%	Нормированный выход, г/л			
		B	Na	Si	Hf
75Si, закалка	75	-	2.35	1.55	0.10
75Si, медленное охлаждение	75	-	2.58	1.53	0.14
85Si, закалка	85	-	1.44	1.22	0.10
85Si, медленное охлаждение	85	-	1.49	1.20	0.11
MS, закалка	100	-	2.00	0.75	0.08
MS, медленное охлаждение	100	-	2.05	0.80	0.05
75B, закалка	75	5.66	3.35	3.02	0.14
75B, медленное охлаждение	75	5.84	3.29	3.20	0.10
85B, закалка	85	3.65	3.17	2.77	0.10
85B, медленное охлаждение	85	5.03	3.42	2.47	0.13
SB4-60 (стенд) [127,128]	60	0,66	0,57	0,32	-
SB4-50 (промышленная) [128]	50	1,00	0,60	0,34	-
Стандарт ЕА (США) [137]		18.57	13.73	3.92	-

Наименьшие величины нормированного выхода ионов  $\text{Na}^+$  имеют место из образцов, содержащих 85 масс.% оксидов шлака; для кремния наблюдается монотонное снижение величин нормированного выхода с увеличением содержания оксидов шлака в материалах, в выход гафния является наименьшим и практически постоянен, как из материалов на силикатной, так и боросиликатной основе.

Для боросодержащих материалов выход бора из материала с 85 масс.% шлака несколько ниже, чем из материала с 75 масс.% шлака, но это, скорее всего, связано с понижением концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  в стекломатериалах.

В любом случае, величины нормированных выходов B, Na и Si из шлакосодержащих материалов, хотя и в несколько раз выше, чем из боросиликатных стекол, тем не менее, остаются для бора в 5-6 раз, для натрия – в 4-9, для кремния – в 1,5 – 3 раза ниже, чем требуется по стандарту США [137]. Гафний входит в состав всех фаз в незначительном количестве, но концентрируется, особенно в борсодержащих материалах, в твердом растворе, обладающем высокой химической устойчивостью.

#### 4.4 Сравнение строения образцов, допированных оксидами гафния и самария

Сравнение результатов определения фазового состава образцов с  $\text{HfO}_2$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  с одинаковым массовым содержанием компонентов показывает, что присутствие даже малых концентраций оксидов (5 масс.%) существенно на него влияет. Прежде всего, это связано с различным кристаллохимическим поведением ионов  $\text{Hf}^{4+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ . Если при низких концентрациях оксидов этих элементов (образцы 50Si и 50B) это влияние мало заметно и различия в фазовом составе образцов определяются в основном особенностями их синтеза, то в образцах, содержащих не менее 75 масс.% шлака, разница в кристаллохимических свойствах ионов  $\text{Hf}^{4+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  становится главным фактором.

В закаленных образцах с  $\text{HfO}_2$ , полученных при использовании натрий-дисиликатного флюса, и плавленом шлаке (без флюса) доминирующими кристаллическими фазами являются Na/Ca-фосфат (75Si) и Na/Al-замещенный нагельшмидтит (85Si и MS), в то время как в образцах с  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  – нефелин (75Si и 85Si) и фаза типа бритолита и нефелин (MS). Причиной этого является то, что фаза типа бритолита образуется только в присутствии редкоземельных элементов, в данном случае Sm, который входит в ее структуру, в отличие от Hf, распределяющегося между стеклом и образуемой им отдельной оксидной фазой. Шпинель магнетитового типа присутствует во всех образцах, как с  $\text{HfO}_2$ , так и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Она не содержит ни того ни другого.

Похожая ситуация и в отожженных образцах. В Sm-содержащих образцах 75 Si и 85Si кристаллизуется нефелин, а самарий остается в стеклофазе, в то время как в плавленом шлаке он входит в основном в бритолит. В образцах с Hf бритолит не образуется, а Hf входит в стеклофазу, а частично остается в форме оксида.

В закаленных образцах, полученных с использованием натрий-тетраборатного флюса, в присутствии  $\text{HfO}_2$  образуется, в основном, Na/Al-замещенный нагельшмидтит, а в Sm-содержащих образцах – фаза типа нагельшмидтита (при меньшем содержании шлака) или бритолита и нефелин (при более высоком содержании шлака). Соответственно, Sm концентрируется в стекле или фазе типа бритолита.

В отожженных образцах с Sm кристаллизуется бритолито-подобная фаза, куда входит Sm. В Hf-содержащих образцах сохраняется нагельшмидтит, куда Sm, по-видимому, не входит, и частично остается в стекле, частично в составе оксида.

ИК спектры образцов с  $\text{HfO}_2$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  подобны. Они отражают, в основном, структуру анионного мотива стеклофазы, и, в меньшей мере, наличие кристаллических фаз, содержание которых достаточно велико только в отожженных образцах с большим содержанием шлака (85Si, 85B, MS). Но, даже при наличии в стекломатериалах кристаллических фаз алюмосиликатов и силикофосфатов, выделить полосы колебаний связей в их структурах на фоне

интенсивных размытых полос, обусловленных колебаниями связей в структуре стеклофазы, не представляется возможным.

Следует отметить, что выделяющиеся в стекломатрицах кристаллы имеют размеры порядка десятков и сотен нанометров, редко достигая первых микрон. Подобные материалы, по структуре близкие к ситаллам и при содержании шлака более 75 масс.% обладающие высокой химической устойчивостью (таблица 4.4), могут рассматриваться как перспективные матрицы для долговременного хранения радиоактивного шлака.

#### **ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4**

Материалы, полученные при остекловывании искусственного шлака установок термической переработки твердых РАО, в который было введено 5 масс.%  $\text{HfO}_2$  как имитатора четырехвалентных актинидов, в присутствии натрий-дисиликатного или натрий-тетраборатного флюса образованы стеклом и фазами алюмосиликатов, силикофосфатов и оксидов железа (магнетита, гематита). При охлаждении расплавов и отжиге материалов образуются кристаллы размером от сотен нанометров до первых микрон. Доля кристаллической составляющей возрастает после отжига образцов. В материалах, содержащих 85 масс.% шлака преобладает алюмосиликатная фаза типа нефелина, а в плавленном шлаке (без флюса) нефелин и Na/Al-замещенный нагельшмидтит присутствуют в примерно равных количествах. Подобные наноструктурированные материалы могут рассматриваться как перспективные матрицы для долговременного хранения радиоактивного шлака.

## Глава 5 ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОМ УРАНА

В настоящей главе описаны результаты экспериментов по остекловыванию имитатора шлака, в которых в синтетический шлак был добавлен оксид урана  $U_3O_8$ . Уран способен при обычных условиях проявлять валентность от +3 до +6. В стеклах и керамиках он присутствует, в основном, в виде U(VI) и U(IV) и, в небольших количествах как U(V) [138-141]. Мультивалентностью урана определяется его сложное кристаллохимическое поведение. Целью настоящей работы является определение фазового состава урансодержащих шлаков и изучение распределения урана между фазами в остеклованных шлаках.

### 5.1 Рентгенодифракционные и электронномикроскопические данные

Составы стекломатериалов приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Рассчитанное содержание компонентов в шлакосодержащих материалах

Оксид	75Si		85Si		MS		85B		75B	
	масс.%	мол.%								
$B_2O_3$	-	-	-	-	-	-	10,40	11,49	17,33	18,82
$Na_2O$	13,02	15,48	10,21	12,50	6,00	7,69	9,70	12,10	12,17	14,92
$Al_2O_3$	11,25	8,13	12,75	9,49	15,00	11,68	12,75	9,67	11,25	8,38
$SiO_2$	38,98	47,90	35,39	44,78	30,00	39,72	25,5	32,87	22,50	28,51
$P_2O_5$	7,50	3,89	8,5	4,54	10,00	5,59	8,50	4,63	7,50	4,02
$K_2O$	6,75	5,29	7,65	6,18	9,00	7,61	7,65	6,30	6,75	5,46
$CaO$	11,25	14,81	12,75	17,28	15,00	21,28	12,75	17,61	11,25	15,27
$Fe_2O_3$	7,50	3,46	8,5	4,03	10,00	4,96	8,50	4,11	7,50	3,56
$UO_2$	3,75	1,02	4,25	1,19	5,00	1,47	4,25	1,22	3,75	1,06
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
$\psi B$								1,7		1,2
K								2,9		1,5

$\psi B = [(Na_2O + K_2O) + 0,7CaO - Al_2O_3 - 0,3Fe_2O_3] / B_2O_3$ ,  $K = SiO_2 / B_2O_3$  (концентрации в мол.%)

Данные рентгенофазового анализа показывают, что все образцы сложены одними и теми же фазами, но в различных количественных соотношениях (рисунок 5.1). Кристаллическими фазами являются нагельшмидтит, кубический твердый раствор на основе  $UO_2$ , фаза на основе ураната кальция, нефелин и высокожелезистые фазы типа гематита и шпинелей. Доля стеклофазы максимальна в образце 75B и минимальна в нефлюсованном плавленном шлаке (MS).

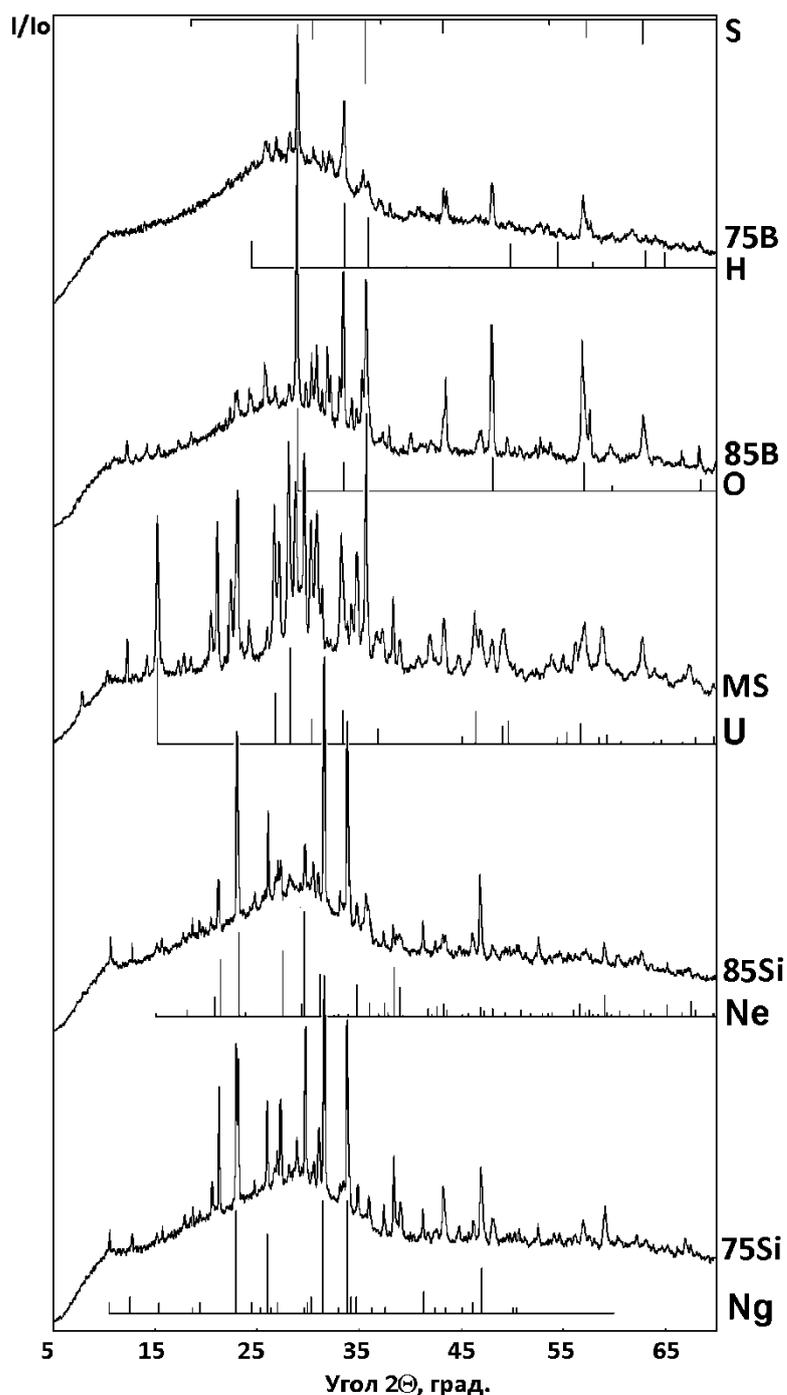


Рисунок 5.1 – Рентген-дифрактограммы образцов остеклованных шлаков

Составы образцов – см. таблицу 5.1, Н – гематит, Ne – нефелин, Ng – нагельшмидтит, O – кубический твердый раствор на основе  $\text{UO}_2$ , S – высокожелезистая шпинель, U – фаза типа ураната кальция.

В образце плавленного шлака, извлеченного из тигля, по высоте различаются три зоны: нижняя – бпридонная (рисунок 5.2, *a-c*), центральная (рисунок 5.2, *d*) и верхняя - приповерхностная (рисунок 5.2, *e-h*).

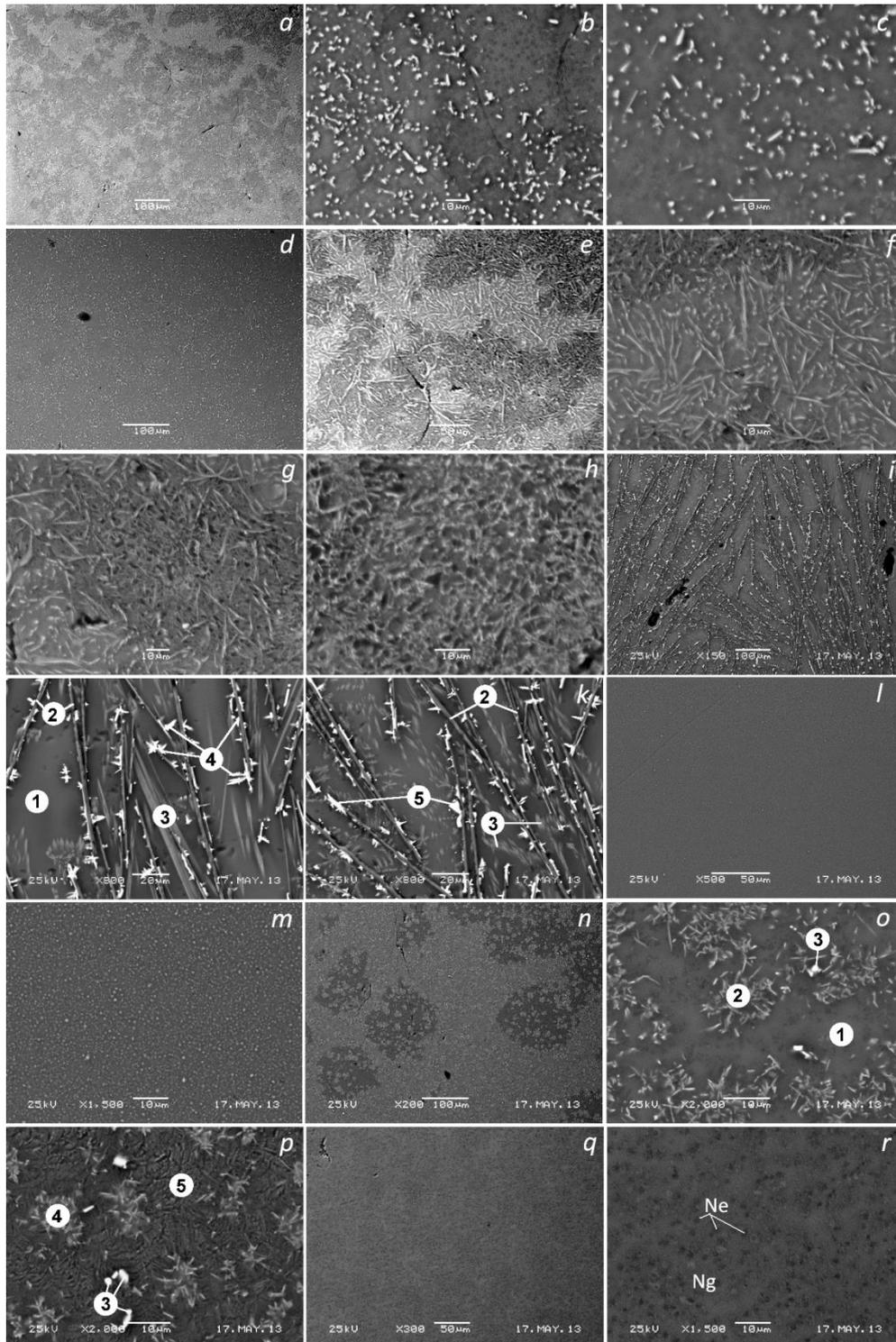


Рисунок 5.2 – СЭМ изображения плавленого шлака (MS: *a-h*) и образцов 85Si (*i-m*) и 75Si (*n-r*)

*a-c, i-k, n-p* – нижние (придонные) части; *d, i-k, q* – центральные (срединные) части; *e-h, l, r* – верхние (приповерхностные) части; *j, k*: 1 – стекло, 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + высокоалюминатная шпинель (герцинит), 3 – Na,Al-замещенный нагельшмидтит, 4 – твердый раствор на основе  $\text{UO}_2$  или  $\text{CaUO}_4$  в стекле, 5 – гематит и/или высокожелезистая шпинель (магнетит); *o, p*: 1 – стекло, 2 – нефелин, 3 – гематит+стекло, 4 – нагельшмидтит, 5 – нагельшмидтит + нефелин.

На СЭМ изображении шлифа из нижней зоны заметны более светлые и более темные участки (рисунок 5.2, а). При большем увеличении хорошо видны белые или светло-серые кристаллы размером от десятков нанометров до нескольких микрон, распределенные в основной массе (рисунок 5.2, b,c). Химический состав основной массы в более светлых и более темных участках несколько различается (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Содержание компонентов в сосуществующих фазах образца MS

Оксиды	Нижняя и центральная части					Верхняя часть				
	Стекло		Кристаллы			Светлые участки		Темные участки		
	светлое	темное	S,H	G+U	Ng	Стекло	Ng	Ne	Ng	G
Na <sub>2</sub> O	5,3	8,3	3,3	5,9	4,9	4,5	4,2	5,8	5,9	7,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,2	17,6	13,2	20,3	19,4	19,0	20,1	23,1	12,7	19,9
SiO <sub>2</sub>	32,0	28,9	17,8	30,6	32,4	30,1	31,3	35,5	19,1	32,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,5	11,8	2,9	1,6	8,8	12,2	5,7	4,7	22,2	4,2
K <sub>2</sub> O	10,5	7,9	5,3	7,7	9,9	8,4	10,4	15,4	8,6	10,9
CaO	12,5	13,8	4,2	4,7	13,1	17,8	9,5	6,0	23,9	5,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,3	7,4	51,0	14,8	4,7	3,1	14,5	7,4	5,4	13,8
UO <sub>2</sub>	4,8	4,2	2,3	14,4	6,8	4,9	4,3	2,2	2,3	6,5
Сумма	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,1	100,1

G – стеклофаза, H – гематит, Ne – нефелин, Ng – нагельшмидтит, S – шпинель, U – урансодержащие фазы (уранинит, уранат кальция)

Из сопоставления с рентгенодифракционными данными можно предположить, что основная масса в более светлых участках образована стеклом с распределенными в нем нанокристаллами нефелина, а в более темных (обогащенных фосфором) – стеклом с нанокристаллами нагельшмидтита. Среди белых на СЭМ изображениях частиц присутствуют высокожелезистая фаза – гематит или шпинель (магнетит или герцинит), кубический твердый раствор на основе UO<sub>2</sub> и уранат кальция или фаза на его основе, а также Na-Al-замещенный нагельшмидтит, имеющий серый цвет на СЭМ изображениях и состав которого пересчитывается на формулу Na<sub>1,00</sub>K<sub>1,33</sub>Ca<sub>1,49</sub>Al<sub>2,42</sub>Fe<sub>0,37</sub>Si<sub>3,43</sub>P<sub>0,79</sub>U<sub>0,15</sub>O<sub>16,18</sub>. Химический состав остальных фаз точно определить невозможно из-за малых размеров частиц и все анализы, приведенные в таблице 5.2, соответствуют фазе с захватом окружающего материала.

Материал в центральной части тигля однороден (рисунок 5.2, d). Сканирование по площади 100 мкм × 100 мкм дает состав примерно соответствующий целевому (таблица 5.1. и 5.2).

В верхней части тигля материал также образован более светлыми и более темными участками (рисунок 5.2, *e*). Более светлые участки (рисунок 5.2, *f*) образованы преимущественно стеклом с распределенными в нем удлинёнными кристаллами нагельшмидтита  $\text{Na}_{0,86}\text{K}_{1,49}\text{Ca}_{1,14}\text{Al}_{2,45}\text{Fe}_{1,00}\text{Si}_{3,38}\text{P}_{0,57}\text{U}_{0,11}\text{O}_{15,92}$ . Более темные участки (рисунок 5.2, *g,h*) сложены основной массой нефелина  $\text{Na}_{0,42}\text{K}_{0,47}\text{Ca}_{0,27}\text{Al}_{0,47}\text{Fe}_{0,22}\text{Si}_{1,10}\text{P}_{0,04}\text{O}_{4,00}$  или стекла нефелинового состава (таблица 5.2), нагельшмидтитом  $\text{Na}_{1,10}\text{K}_{1,21}\text{Ca}_{2,65}\text{Al}_{1,56}\text{Fe}_{0,45}\text{Si}_{2,01}\text{P}_{1,96}\text{U}_{0,05}\text{O}_{15,86}$  и вкраплениями белого цвета с повышенным содержанием урана (таблица 5.2), представляющими собой частицы кубического твердого раствора на основе  $\text{UO}_2$  с захватом окружающего их нефелина или стекла нефелинового состава.

Добавление силикатного или боратного флюса закономерно увеличивает долю стеклофазы в материалах. В материале 85Si (рисунок 5.2 и 5.3) присутствуют те же кристаллические фазы, что и в плавном шлаке MS. Материал, извлеченный из тигля, также неоднороден по высоте. В придонной части (рисунок 5.2, *i-k*) в стекломатрице распределены кристаллы размерами порядка сотен нанометров, по составу соответствующие герциниту или не полностью прореагировавшему оксиду алюминия (с захватом окружающего стекла), более крупные (несколько микрон) кристаллы гематита, нагельшмидтита (удлинённые кристаллы, серые на СЭМ изображениях, усредненный состав которых пересчитывается на формулу  $\text{Na}_{1,21}\text{K}_{0,42}\text{Ca}_{3,46}\text{Al}_{1,94}\text{Fe}_{0,13}\text{Si}_{1,44}\text{P}_{2,37}\text{U}_{0,04}\text{O}_{16,25}$ , а также кубический твердый раствор на основе  $\text{UO}_2$ . Для химического состава двух последних фаз также нужно сделать поправку на захват окружающего стекла (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Содержание компонентов в сосуществующих фазах образца 85Si (рисунок 5.2, *j-m*)

Оксиды	Нижняя часть					Верхняя часть	
	1 ( <i>j</i> )	2 ( <i>j,k</i> )	3 ( <i>j</i> )	4 ( <i>j</i> )	5 ( <i>k</i> )	3 ( <i>k</i> )	Скан ( <i>l</i> )
	Стекло	C, S	Ng	U+G	H, S	Ng	Среднее
$\text{Na}_2\text{O}$	10,1	2,0	4,5	8,0	1,0	6,0	10,2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	34,6	76,7	8,1	24,1	11,4	15,9	13,5
$\text{SiO}_2$	27,0	5,1	7,6	16,8	0,8	13,9	35,7
$\text{P}_2\text{O}_5$	6,3	0,8	33,9	4,7	0,2	26,8	8,9
$\text{K}_2\text{O}$	5,6	0,9	2,0	3,7	0,2	3,2	7,3
$\text{CaO}$	7,6	1,4	41,5	9,6	0,5	30,9	11,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,2	12,9	1,4	3,5	85,9	1,6	9,0
$\text{UO}_2$	4,7	0,2	1,1	29,6	-	1,7	4,4
Сумма	100,1	100,0	100,1	100,0	100,0	100,0	100,0

C – корунд, G – стеклофаза, H – гематит, Ng – нагельшмидтит, S – шпинель, U – урансодержащие фазы (уранинит, уранат кальция)

Центральная и верхняя части образца 85Si однородны (рисунок 5.2, *l,m*). Сканирование по площади 100 мкм × 100 мкм в трех областях дает состав

близкий к целевому. При большем увеличении (рисунок 5.2, *m*) в стекломатрице хорошо различимы кристаллы, имеющие размеры в сотни нанометров. Судя по дифрактограмме (рисунок 5.1) среди них преобладает нагельшмидтит, второй по количеству фазой является нефелин, а минорные фазы – уранат кальция и высокожелезистые фазы (гематит, шпинель).

Дальнейшее увеличение содержания флюса не приводит к существенным изменениям фазового состава и текстуры образца 75Si. Как и в предыдущих, в нем различаются нижняя, срединная и верхняя зоны, связанные с протеканием процессов седиментации и химической дифференциации. В нижней зоне имеются участки более светлые и более темные на СЭМ изображениях (рисунок 5.2, *n*). Более светлые – образованы матричной стеклофазой с вкрапленными в нее кристаллами высокожелезистой фазы (гематита или шпинели) и дендритными агрегатами кристаллов нефелина и, вероятно, нагельшмидтита (рисунок 5.2, *o*). Более темные участки сложены агрегатами кристаллов нагельшмидтита и нефелина, распределенными в стеклофазе (рисунок 5.2, *p*). В более светлых участках нефелин преобладает над нагельшмидтитом, в более темных – наоборот.

В срединной зоне образец 75Si практически однороден (рисунок 5.2, *q*). Верхняя зона состоит из более светлой основной массы, по-видимому, стекла, на фоне которой заметны серые и темно-серые, почти черные, включения, которые могут быть отнесены, соответственно, к нагельшмидтиту  $\text{Na}_{1.61}\text{K}_{0.89}\text{Ca}_{1.53}\text{Al}_{1.85}\text{Fe}_{0.61}\text{Si}_{3.30}\text{P}_{1.13}\text{U}_{0.08}\text{O}_{16.06}$  и нефелину  $\text{Na}_{0.42}\text{K}_{0.25}\text{Ca}_{0.29}\text{Al}_{0.59}\text{Fe}_{0.16}\text{Si}_{1.08}\text{P}_{0.17}\text{U}_{0.02}\text{O}_{4.40}$  (рисунок 5.2, *r*).

Анализы (таблица 5.4) отражают частичный захват окружающего стекла. Сканирование по площади 100 мкм × 100 мкм дает химический состав близкий к целевому (см. таблицу 5.4 и 5.3).

Таблица 5.4 – Содержание компонентов в сосуществующих фазах образца 75Si (рисунок 5.2, *n-r*)

Оксиды	Нижняя часть					Центральная и верхняя части		
	1 ( <i>o</i> )	2 ( <i>o</i> )	3 ( <i>o,p</i> )	4 ( <i>p</i> )	5 ( <i>p</i> )	( <i>r</i> )	( <i>r</i> )	Скан
	G	Ne	H+G	Ng	Ne+Ng	Ng	Ne	Среднее
Na <sub>2</sub> O	7,5	7,5	7,4	7,6	13,2	8,0	7,8	12,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,5	18,1	12,1	15,4	18,0	15,2	18,0	11,7
SiO <sub>2</sub>	40,4	36,1	23,5	29,8	34,5	31,9	38,5	39,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,0	3,3	2,0	11,7	7,8	12,9	7,2	7,3
K <sub>2</sub> O	8,4	8,1	3,1	8,4	4,0	6,7	7,0	6,7
CaO	6,3	4,3	2,8	11,2	10,2	13,8	9,8	11,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,2	19,2	46,7	12,0	8,7	7,8	7,6	7,5
UO <sub>2</sub>	4,7	3,5	2,4	3,9	3,5	3,6	4,1	3,8
Сумма	100,0	100,1	100,0	100,0	99,9	100,0	100,0	100,0

G – стеклофаза, H – гематит, Ne – нефелин, Ng – нагельшмидтит, S – шпинель

Образец 85В, полученный при добавлении 15 масс.% тетраборатного флюса, в основном, однороден, хотя встречаются участки с повышенной степенью кристалличности (рисунок 5.3, a,b).

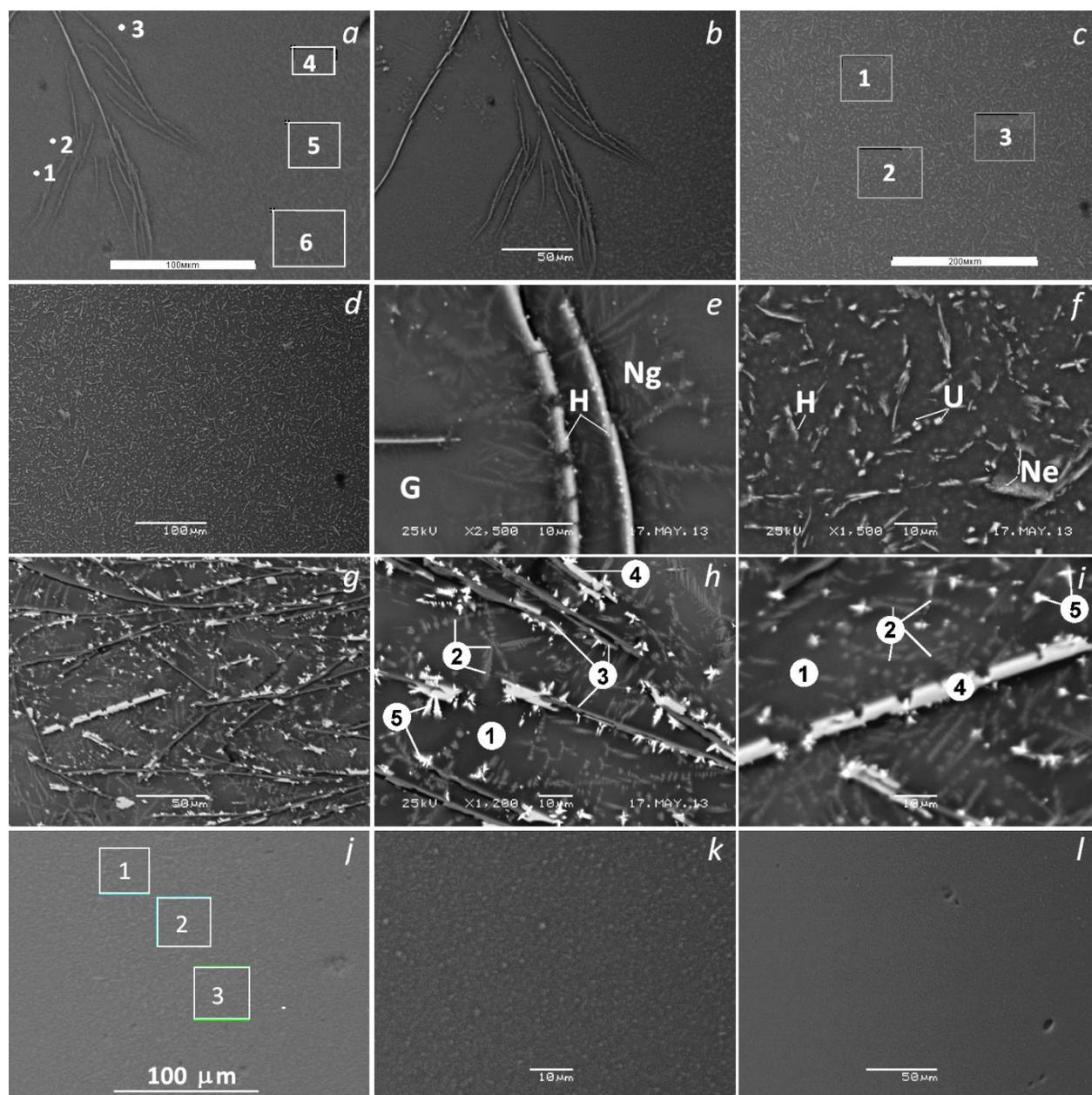


Рисунок 5.3 – СЭМ изображения образцов 85В (a-f) и 75В (g-l)

*e,f*: G – стекло, H – гематит, Ne – нефелин, Ng – нагельшмидтит, U – урансодержащая фаза; *h,i*: 1 – стекло, 2 – нагельшмидтит, 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + высокоалюминатная шпинель (герцинит), 4 – гематит, 5 – твердый раствор на основе  $\text{UO}_2$  или в стекле.

В однородных участках состав образца близок к целевому (бор на энергодисперсионном спектрометре не определяется и его рассчитывали по разности – таблица 5.5).

Таблица 5.5 – Содержание компонентов в сосуществующих фазах образца 85В (рисунок 5.3, a-f)

Оксиды	Нижняя часть					Центральная и верхняя части		
	1-3 (a)	4-6 (a)	1-3 (c)	(e)	(f)	(f)	(f)	Скан
	G	Скан	Скан	H,S+G	Ng	H+G	Ne+H	Среднее
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	10,0	8,4	10,3	2,7	-	3,8	0,2	9,8
Na <sub>2</sub> O	8,9	9,1	9,7	8,7	6,9	6,5	6,7	9,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,2	14,6	12,8	23,4	26,1	18,8	21,8	13,5
SiO <sub>2</sub>	24,9	26,1	27,1	19,0	23,9	17,9	25,6	27,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,1	7,8	7,7	3,9	14,1	4,6	6,4	8,6
K <sub>2</sub> O	8,0	7,9	7,6	2,2	4,0	2,4	4,6	7,1
CaO	13,0	13,3	12,8	5,4	18,5	5,3	7,8	11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,2	7,8	7,2	31,2	4,1	39,3	24,0	8,7
UO <sub>2</sub>	4,8	5,0	4,9	3,5	2,5	1,4	3,1	4,7
Сумма	100,1	100,0	100,1	100,0	100,0	96,2	100,0	100

G – стеклофаза, H – гематит, Ne – нефелин, Ng – нагельшмидтит, S – шпинель.

\* Содержание B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассчитывали по разности между 100% и суммой остальных компонентов.

Области с повышенной степенью кристалличности (рисунок 5.3, c-f) характеризуются наличием агрегатов кристаллов гематита, нефелина, нагельшмидтита  $Na_{1.53}K_{0.58}Ca_{3.15}Al_{2.00}Fe_{0.23}Si_{2.68}P_{0.77}U_{0.06}O_{16}$  и твердого раствора на основе UO<sub>2</sub>, который встречается в виде кристаллов субмикронного размера, имеющих белый цвет на СЭМ изображениях (рисунок 5.3, f).

В образце 75В нижняя зона частично закристаллизована (рисунок 5.3, g-i), в то время как остальной образец более однороден (рисунок 5.3, j-l). В стекломассе щелочно-кальций-алюмосиликатного состава распределены серые на СЭМ изображениях агрегаты кристаллов нагельшмидтита, удлиненные кристаллы герцинита или частично прореагировавшего оксида алюминия, гематита и наноразмерные кубические кристаллы твердого раствора на основе UO<sub>2</sub> (таблица 5.6). Из рентген-дифрактометрических данных (рисунок 5.1) следует, что последний является преобладающей кристаллической фазой в образце, но на СЭМ изображениях он трудноразличим из-за очень малых размеров кристаллов.

Верхняя (приповерхностная) зона образца 75В чуть сильнее закристаллизована, чем центральная (рисунок 5.3, j-l). Сканирование по площади 100 мкм × 100 мкм на трех участках дает химический состав образца (таблица 5.5), близкий к целевому (таблица 5.3).

Таблица 5.6 – Содержание компонентов в сосуществующих фазах образца 75В (рисунок 5.3, g-l)

Оксиды	Нижняя часть					Центральная и верхняя части		
	1 (h,i)	2 (h,i)	3 (h)	4 (h,i)	5 (h,i)	(j)	(j)	(j)
	G	Ng	C, S	H	U+G	Скан 1	Скан 2	Скан 3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	15,5	-	10,3	-	8,0	16,1	16,2	17,0
Na <sub>2</sub> O	11,5	9,3	1,1	-	6,1	12,0	12,7	12,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,4	14,7	79,7	9,1	10,6	9,0	8,8	8,6
SiO <sub>2</sub>	24,5	19,9	3,3	1,2	12,1	24,1	22,9	22,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,1	14,5	0,4	-	11,8	7,2	7,4	7,0
K <sub>2</sub> O	6,8	2,7	0,9	-	2,0	5,8	7,1	7,0
CaO	12,9	37,0	1,3	0,4	15,1	11,9	12,8	12,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,3	1,4	12,7	87,4	13,6	9,9	8,0	8,6
UO <sub>2</sub>	4,0	0,5	0,6	-	20,8	4,0	4,1	4,2
Сумма	100,0	100,0	100,0	98,1	100,1	100,0	100,0	100,0

C – корунд, G – стеклофаза, H – гематит, Ng – нагельшмидтит, S – шпинель, U – урансодержащие фазы (уранинит, уранат кальция)

\* Содержание B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассчитывали по разности между 100% и суммой остальных компонентов.

## 5.2 Анализ данных рентгенофазового анализа и электронной микроскопии

Плавление урансодержащего шлака на кальций-алюмо-фосфосиликатной основе с последующим медленным охлаждением в отключенной печи приводит к получению полифазного, преимущественно кристаллического, материала, в котором присутствуют фазы силикофосфата - Na,Al-замещенного нагельшмидтита, нефелина, высокожелезистой шпинели, фазы типа ураната кальция, кубического твердого раствора на основе диоксида урана и незначительного количества остаточной стеклофазы. В присутствии флюсующих добавок – дисиликата или тетрабората натрия при кристаллизации расплавов выделяются те же фазы, но в других количественных соотношениях, в частности, с увеличением содержания флюса доля стеклофазы, относительно кристаллической составляющей, возрастает, особенно в присутствии натрий-тетраборатного флюса. Все полученные образцы характеризуются наличием некоторой неоднородности текстуры по высоте тигля, связанной с различной скоростью охлаждения его отдельных частей. Нижние (придонные) части сильнее раскристаллизованы и несколько отличаются по химическому составу от центральных и приповерхностных частей.

Уран в тех или иных количествах присутствует практически во всех фазах, хотя из-за малых размеров кристаллов фаз (от десятков нанометров до нескольких микрон) точное определение химического состава фаз не представляется возможным и большинство анализов представляют собой анализы основной фазы и захваченного зондом окружающего материала, в большинстве случаев стекла. Поэтому количественно определить долю урана в каждой из фаз также невозможно. Достоверным является то, что наивысшие концентрации урана имеют место в кубической фазе на основе  $\text{UO}_2$  и уранате кальция  $\text{CaUO}_4$ , точнее – фазе на основе ураната кальция, в котором часть ионов  $\text{Ca}^{2+}$  может быть замещена на ионы  $\text{Na}^+$ . Содержание урана в стеклофазе (в пересчете на  $\text{UO}_2$ ) может достигать 4,5-5 масс.% и, если в плавленном шлаке и материалах, содержащих 15 масс.% флюса, где доля стеклофазы незначительна, основным концентратором урана являются урансодержащие кристаллические фазы (твердый раствор на основе  $\text{UO}_2$  и уранат кальция  $\text{CaUO}_4$ ), то в материалах с большим количеством флюса доля урана в стеклофазе может быть сопоставима или даже превышать таковую в кристаллической составляющей.

Судя по присутствию в высокошлаковых материалах как твердого раствора на основе  $\text{UO}_2$ , так и ураната кальция, уран в материалах находится как в четырех-, так и в шестивалентной форме. Нельзя исключать и присутствие в стеклофазе некоторого количества пятивалентного урана, существование которого в урансодержащих стеклах отмечалось ранее [140,141]. Исследования валентного состояния и локального окружения урана в материалах проводятся в настоящее время.

Когда в качестве имитаторов трех- и четырехвалентных актинидов в шлак вводили самарий и гафний (главы 3 и 4), было найдено, что самарий распределяется между стеклофазой и силикофосфатной фазой силикат-апатита – бритолином, который рассматривается как одна из перспективных фаз для иммобилизации актинидов [3,123]. Гафний в силикофосфатную фазу не входит и присутствует в виде твердого раствора на основе  $\text{HfO}_2$  и, в незначительном количестве, в стеклофазе (см. главу 4). Уран, из-за его мультивалентности, демонстрирует еще более сложное межфазное распределение, входя в, как минимум, три фазы: стекло, твердый раствор на основе диоксида урана и уранат кальция.

Из этих трех фаз бритолин и кубический твердый раствор на основе  $\text{UO}_2$  уже рассматривались как формы актинидных отходов, в частности, последний как основной компонент отработанного ядерного топлива, не подлежащего переработке [142]. Уранат кальция в качестве формы отходов не рассматривался, но он в заметном количестве присутствует только в переплавленном нефлюсованном шлаке. В остальных материалах его низкое содержание вряд ли будет существенным образом влиять на межфазное распределение урана и свойства материалов, в частности, химическую и радиационную устойчивость.

Таким образом, после сплавления имитатора шлака с установки сжигания твердых радиоактивных отходов с дисиликатом или тетраборатом натрия в массовых соотношениях 100:0, 85:15 и 75:25 и медленного охлаждения расплавов

образуются стеклокристаллические материалы, состоящие из фаз нагельшмидтита, нефелина, ураната кальция, кубического твердого раствора на основе диоксида урана, высокожелезистых фаз (гематита, шпинели) и стекла. Размер индивидуальных кристаллов составляет от десятков нанометров до нескольких микрон. Доля стеклофазы возрастает с увеличением содержания силикатного или боратного флюса. Уран распределяется между кубическим твердым раствором, уранатом кальция и стеклофазой. С увеличением содержания флюса доля урана в стеклофазе становится сравнимой или превышает таковую в кристаллических фазах.

### 5.3 Колебательная спектроскопия остеклованных урансодержащих шлаков

В ИК спектрах всех материалов наблюдаются полосы в диапазонах 3200 – 3800, 2700 – 3000, 1600 – 2000, 1200 – 1500 (в борсодержащих материалах), 800 – 1200, 600 – 800 и <600  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 5.4). В ИК спектре плавленного шлака (кривая 3) в интервале 400—1600  $\text{см}^{-1}$  присутствуют широкая интенсивная полоса 850 – 1200  $\text{см}^{-1}$  со слабо выраженными компонентами 920, 955, 1045 и 1100  $\text{см}^{-1}$ , сравнимая с ней по интенсивности полоса 400 – 550  $\text{см}^{-1}$  и менее интенсивные полосы 550 – 650 и 650 – 800  $\text{см}^{-1}$ . Полоса 400 – 550  $\text{см}^{-1}$  имеет максимум при 470  $\text{см}^{-1}$  и менее интенсивную компоненту при 510  $\text{см}^{-1}$ . Полоса 550 – 650  $\text{см}^{-1}$  состоит из компонент 560, 580, 600 (наиболее интенсивная) и 605  $\text{см}^{-1}$  (плечо). Максимум полосы 650 – 800  $\text{см}^{-1}$  находится при 695  $\text{см}^{-1}$ , она также имеет плечо с высокочастотной стороны и малоинтенсивную компоненту при 800  $\text{см}^{-1}$ .

При увеличении содержания натрий-дисиликатного флюса и одновременном уменьшении содержания шлаковой составляющей до 85 мас.% и далее до 75 мас.% полоса 850 – 1200  $\text{см}^{-1}$  становится несколько более симметричной, а ее максимум смещается от 955 до 1005 и 1015  $\text{см}^{-1}$  в спектрах материалов 85Si и 75Si соответственно (рисунок 5.4, кривые 2 и 1). Полоса 650—800  $\text{см}^{-1}$  уменьшается по интенсивности и одновременно уширяется, возможно, за счет наложения полосы с максимумом при 800  $\text{см}^{-1}$ , а ее максимум смещается в высокочастотную сторону от 695  $\text{см}^{-1}$  в спектре материала MS до 700 и 715  $\text{см}^{-1}$  в спектрах 85Si и 75Si соответственно. Полоса 550 – 650  $\text{см}^{-1}$  незначительно уменьшается по интенсивности почти без изменения положения максимумов ее компонент. У полосы 400—550  $\text{см}^{-1}$  компонента 510  $\text{см}^{-1}$  вырождается в плечо в спектре материала 85Si и практически исчезает в спектре 75Si. Одновременно формируется компонента со стороны меньших частот (~440 – 445  $\text{см}^{-1}$ ).

При разбавлении шлака натрий-тетраборатным флюсом (образцы 85В и 75В) в ИК спектрах в диапазоне 1200 – 1500  $\text{см}^{-1}$  формируются две полосы с максимумами при 1295 и 1395 – 1405  $\text{см}^{-1}$ . У полосы 850 – 1200  $\text{см}^{-1}$  проявляются дополнительные компоненты, полоса 650 – 800  $\text{см}^{-1}$  уширяется в высокочастотную сторону, несколько уменьшаясь по интенсивности, а полоса 550 – 650  $\text{см}^{-1}$  значительно уменьшается по интенсивности, вырождаясь в плечо. У

полосы  $400 - 550 \text{ см}^{-1}$  исчезает компонента при  $510 \text{ см}^{-1}$ , а проявляется и растет по интенсивности компонента  $440 \text{ см}^{-1}$ .

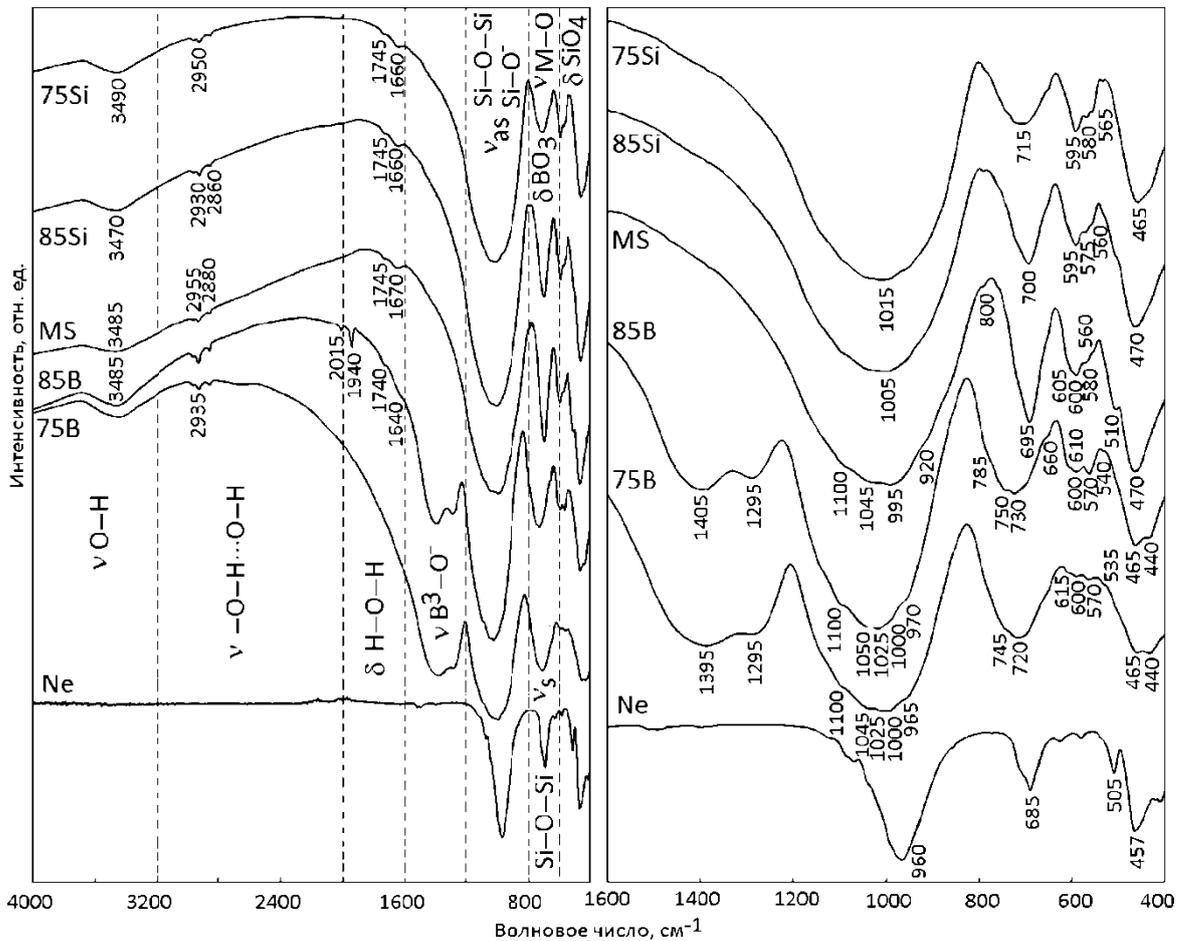


Рисунок 5.4 – ИК спектры в диапазоне  $4000-400 \text{ см}^{-1}$  (а) и их фрагменты в диапазоне  $1600-400 \text{ см}^{-1}$  (б) шлакосодержащих материалов 75Si (1), 85Si (2), MS (3), 85B (4), 75B (5) и нефелина (6)

КР-спектр плавного шлака (рисунок 5.5) состоит из узких полос с максимумами  $225, 290, 410, 496, 521, 612, 662, 691 \text{ см}^{-1}$  и уширенных полос с максимумами  $1000$  и  $1350 \text{ см}^{-1}$ .

При добавлении флюса вид спектра значительно изменяется. В диапазоне малых частот количество полос становится меньше и они уширяются, а в диапазоне высоких частот проявляются дополнительные полосы. Если в КР-спектре плавного шлака MS (кривая 3) наблюдаются две малоинтенсивные полосы  $662$  и  $691 \text{ см}^{-1}$ , то в спектрах стекломатериалов 85Si и 75Si (кривые 2 и 1) проявляются широкие интенсивные полосы с максимумами  $671$  и  $658 \text{ см}^{-1}$ , причем последняя имеет плечо  $\sim 740 \text{ см}^{-1}$ . Со стороны малых частот в спектре материала 85Si присутствуют две интенсивные полосы  $355$  и  $447 \text{ см}^{-1}$  и одна малоинтенсивная при  $516 \text{ см}^{-1}$ . В спектре 75Si наблюдается широкая интенсивная бесструктурная полоса с максимумом при  $524 \text{ см}^{-1}$ . В диапазоне  $>850 \text{ см}^{-1}$  с увеличением содержания натрий-дисиликатного флюса в спектрах 85Si и 75Si

наблюдаются полосы с максимумами 959 – 963 и 1020  $\text{см}^{-1}$  и постепенное ослабление полосы с максимумом  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ .

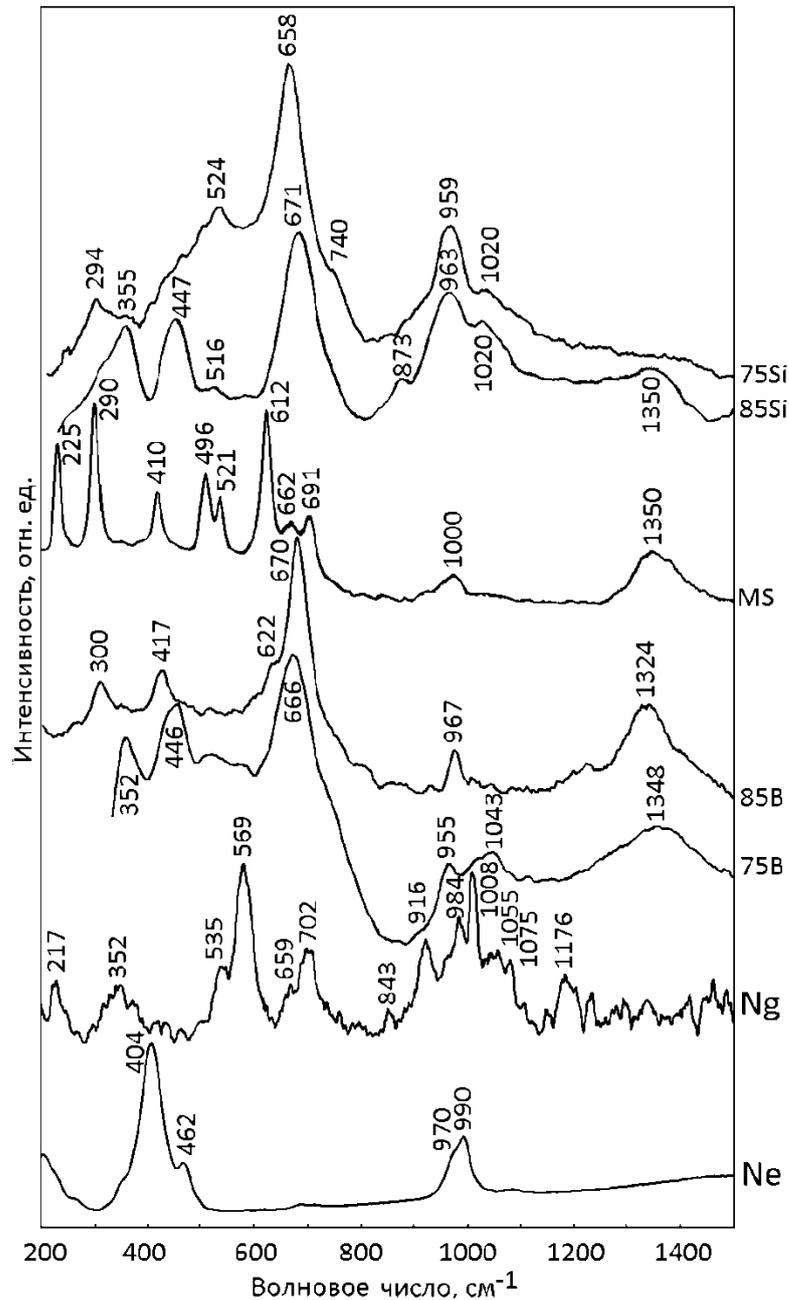


Рисунок 5.5 – КР-спектры шлакосодержащих материалов 75Si (1), 85Si (2), MS (3), 85B (4), 75B (5) нагельшмидтита (6) и нефелина (7)

Похожие изменения имеют место и в спектрах материалов при добавлении натрий-тетраборатного флюса. Наиболее заметные отличия спектров материалов 85B и 75B от спектра MS – резкий рост интенсивности поглощения в области  $650\text{—}800 \text{ см}^{-1}$  и сдвиг максимума полосы от  $691 \text{ см}^{-1}$  в спектре материала MS до  $670 \text{ см}^{-1}$  в спектре 85B и далее до  $666 \text{ см}^{-1}$  в спектре 75B. Максимум полосы  $950\text{—}1050 \text{ см}^{-1}$  смещается от  $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$  в спектре MS до  $967 \text{ см}^{-1}$  в спектре 85B, а затем полоса расщепляется на компоненты  $955$  и  $\sim 1043 \text{ см}^{-1}$ . Наиболее высокочастотная полоса в спектре 85B имеет максимум при  $1324 \text{ см}^{-1}$ , а при дальнейшем

увеличении содержания флюса ее максимум вновь смещается в высокочастотную сторону, а сама она уширяется и уменьшается по интенсивности.

Полосы с максимумами при 3470 – 3490 и 1640 – 1670  $\text{см}^{-1}$  обусловлены валентными и деформационными колебаниями в молекулах структурно связанной и абсорбированной воды и колебаниями гидроксильных групп. Полосы в диапазоне 2700 – 3000  $\text{см}^{-1}$  обусловлены колебаниями ОН-групп, связанных водородными связями, преимущественно в поверхностных слоях стекломатериалов.

Диапазон 1600 – 400  $\text{см}^{-1}$  соответствует колебаниям связей в анионном мотиве структуры стекломатериалов. В интервалах 1300 – 1500 и 1200 – 1300  $\text{см}^{-1}$  проявляются валентные колебания связей  $\text{III В-O-III В}$  в борокислородных группах с трехкоординированным бором и  $\text{III В-O-IV В}$  сложных боратных группах с трех- и четырехкоординированным бором [131,135,136]. Показано [136], что полосы с максимумами  $\sim 1400$  и 1260 – 1300  $\text{см}^{-1}$  являются компонентами дважды вырожденного антисимметричного валентного колебания  $\nu_3(\text{O-B-O})$ , а полосы при  $\sim 720$  и  $\sim 655$   $\text{см}^{-1}$  — деформационного  $\nu_4(\text{O-B-O})$  колебания в борокислородных треугольных единицах  $\text{BO}_3$ . Диапазон 850 – 1200  $\text{см}^{-1}$  соответствует антисимметричным валентным ( $\nu_3$ ) колебаниям связей в кремнекислородных группах  $\text{SiO}_4$  с различным числом мостиковых ионов кислорода: 0 ( $Q^0$ ), 1 ( $Q^1$ ), 2 ( $Q^2$ ), 3 ( $Q^3$ ) и 4 ( $Q^4$ ) с максимумами при 900 – 950, 950 – 1000, 1000 – 1050, 1050 – 1100 и 1100 – 1150  $\text{см}^{-1}$  соответственно [132,134]. В диапазоне 650 – 800  $\text{см}^{-1}$  проявляются симметричные валентные ( $\nu_1$ ) колебания связей в кремнекислородных группах и валентные колебания связей  $\text{O-Al-O}$  в тетраэдрах  $\text{AlO}_4$  (700 – 750  $\text{см}^{-1}$ ) [131, 134]. В боросиликатных системах в этом же интервале, как отмечалось выше, находятся полосы деформационных колебаний в группах  $\text{BO}_3$  [136]. Полосы, обусловленные колебаниями связей  $\text{O-Al-O}$  в группах  $\text{AlO}_5$  и  $\text{AlO}_6$ , проявляются при меньших частотах (650 – 700 и 500 – 600  $\text{см}^{-1}$ ). Для колебаний связей  $\text{O-Fe-O}$  в тетраэдрах  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$  и октаэдрах  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_6$  и  $\text{Fe}^{2+}\text{O}_6$  характерны интервалы 550 – 650, 300 – 400 и 300 – 350  $\text{см}^{-1}$  соответственно [130,131].

Из ИК-спектроскопических данных следует, что в структуре плавленого шлака присутствуют все типы тетраэдрических единиц – от  $Q^0$  до  $Q^4$ , являющихся структурообразующими для различных кремнийсодержащих фаз, найденных в его составе (стекла, нефелина и нагельшмидтита), но преобладают высокополимеризованные алюмосиликатные группировки  $Q^4(mAl)$ , которым соответствует интервал 1000 – 1020  $\text{см}^{-1}$  [134]. Кремне- и алюмокислородные тетраэдры формируют общую структурную сетку стеклофазы. Из сравнения ИК спектра материала MS и референтного спектра нефелина и КР-спектра MS и референтных спектров нефелина и нагельшмидтита [133] виден лишь небольшой вклад от обеих кристаллических фаз в рассматриваемые спектры. В частности, небольшую по интенсивности, но ярко выраженную полосу с максимумом 505  $\text{см}^{-1}$  в ИК спектре нефелина (рисунок 5.5, кривая б) можно отождествить с полосой 510  $\text{см}^{-1}$ , а полосу с максимумом 960  $\text{см}^{-1}$  – с аналогичной в спектре материала MS (остальные полосы попадают в те же интервалы, что и в спектре

MS, и не различаются на их фоне). Вклад нагельшмидтита менее заметен, но следует учесть, что химический состав этой фазы в MS и других шлакосодержащих материалах значительно отличается от состава референтного природного образца, поэтому сравнение может быть только качественным.

В КР-спектре образца MS в области малых частот имеются полосы при 225 и 290  $\text{см}^{-1}$ , связанные с колебаниями решетки (либрационными). Полосы 410, 496 и 521  $\text{см}^{-1}$ , скорее всего, обусловлены деформационными ( $\nu_2$  и  $\nu_4$ ) колебаниями в кремнекислородных и отчасти фосфорнокислородных и железокислородных группах; полосы 612, 662 и 691  $\text{см}^{-1}$  – симметричными валентными ( $\nu_1$ ) колебаниями мостиковых связей Si–O–Si и Si–O–Al; полоса с максимумом 1000  $\text{см}^{-1}$  – антисимметричными валентными ( $\nu_3$ ) колебаниями в одно- ( $Q^1$ ) и двухсвязных ( $Q^2$ ) кремне- и смешанных алюмокремнекислородных группах, преимущественно в структуре стеклофазы. Широкая полоса с максимумом при 1350  $\text{см}^{-1}$ , возможно, обусловлена колебаниями связей O–C–O в примесных ионах  $\text{CO}_3^{2-}$  на поверхности порошка материала.

При добавлении натрий-дисиликатного флюса в связи с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  и доли стеклофазы в материалах возрастает вклад в их структуру единиц  $\text{SiO}_4$  с большим числом мостиковых ионов кислорода ( $Q^2$  и  $Q^3$ ), в том числе связанных в общую сетку с тетраэдрами  $\text{AlO}_4$  —  $Q^4(m\text{Al})$ . Из-за снижения содержания шлаковой составляющей происходит закономерное ослабление поглощения в области 550—650  $\text{см}^{-1}$ , особенно заметное в спектрах материалов с натрий-тетраборатным флюсом. При добавлении боратного флюса в ИК спектрах материалов появляются полосы, характерные для колебаний связей в борокислородных группах с преимущественно трехкоординированным бором (1295 и ~1400  $\text{см}^{-1}$ ), и одновременно наблюдается расщепление полос в диапазоне 850—1200  $\text{см}^{-1}$ , которое можно интерпретировать в пользу предликвационных процессов химической дифференциации, так как материалы 85В и 75В характеризуются весьма низкими значениями  $\psi_B$  и  $K$  (таблица 5.1), указывающими на склонность стеклофаз данных материалов к ликвации.

В КР-спектрах материалов как с натрий-дисиликатным, так и с натрий тетраборатным флюсом наблюдается интенсивная полоса в области 650—750  $\text{см}^{-1}$ , которую можно связать с наложением симметричных валентных ( $\nu_1$ ) колебаний мостиковых связей Si–O–Al, связывающих тетраэдры  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ , валентных колебаний немостиковых связей Al–O– в тетраэдрах  $\text{AlO}_4$  и деформационных колебаний в борокислородных группах с трехкоординированным бором. Широкую полосу в диапазоне 1300 – 1400  $\text{см}^{-1}$  в КР-спектрах боросодержащих стекломатериалов можно отнести к валентным колебаниям в группировках с преимущественно трехкоординированным бором. Полосы в диапазоне 350 – 450  $\text{см}^{-1}$  обусловлены деформационными колебаниями в кремнекислородных группах. Из менее интенсивных полос с максимумами при 955 – 967 и 1000 – 1020  $\text{см}^{-1}$  первые обусловлены антисимметричными валентными ( $\nu_3$ ) колебаниями в изолированных тетраэдрах  $\text{SiO}_4$  ( $Q^0$ ) и/или связанных в пиро группы ( $Q^1$ ), а вторые – колебаниями  $\nu_3$  в метасиликатных цепях ( $Q^2$ ) и/или мостиковых связей Si–O–Al в группировках  $Q^4(m\text{Al})$  [13]. В спектре стекломатериала 75В максимум

высокочастотной полосы смещен до  $1043 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на существование в нем высокополимеризованных кремнекислородных фрагментов, возможно, вследствие протекания предликвационных процессов. Полосы колебаний связей U–O в ионах уранила [129] попадают в диапазон колебаний кремнекислородных связей и не различимы на их фоне из-за низкого содержания урана в рассматриваемых материалах.

Из ИК- и КР-спектроскопических данных следует, что в шлакоматериалах, остеклованных с натрий-тетраборатным флюсом, бор является преимущественно тригонально координированным, что согласуется с весьма низкими значениями структурных параметров  $\psi_B$  и  $K$  для данных материалов (таблица 5.1). Стекла с тригонально координированным бором химически менее устойчивы, чем с преимущественно тетраэдрически координированным, но, как показано ранее [107,110,], скорости выщелачивания основных элементов

(Na, B, Si) из шлакосодержащих стекломатериалов не превышают нормативных уровней. Измерения скорости выщелачивания урана из остеклованных шлаков показывают, что она не превышает значений, типичных для боросиликатных стекол, предназначенных для иммобилизации радиоактивных отходов [12-16].

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

В остеклованном урансодержащем шлаке присутствуют стеклофаза и некоторое количество фазы типа ураната кальция. В стекломатериалах, полученных с использованием натрий-дисиликатного флюса основными фазами являются стекло, нефелин и нагельшмидтит, количества которых убывают при разбавлении шлака флюсом. При использовании в качестве флюса тетрабората натрия образцы состоят в основном из стеклофазы, в которой распределены кристаллы гематита и/или кубического оксида типа  $\text{UO}_2$ .

В структуре плавного шлака присутствуют различные тетраэдрические единицы – от  $Q^0$  до  $Q^4$ , являющиеся структурообразующими для различных кремнийсодержащих фаз, найденных в его составе (стекла, нефелина и нагельшмидтита), но в составе стеклофазы и нефелина преобладают высокополимеризованные алюмосиликатные группировки  $Q^4(mAl)$ . При добавлении натрий-дисиликатного флюса в связи с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  и доли стеклофазы в материалах возрастает вклад в их структуру единиц  $\text{SiO}_4$  с двумя и тремя мостиковыми ионами кислорода ( $Q^2$  и  $Q^3$ ), в том числе связанными в общую сетку с тетраэдрами  $\text{AlO}_4$  —  $Q^4(mAl)$ . При добавлении натрий-тетраборатного флюса в стеклофазе остеклованного шлака протекают предликвационные процессы, приводящие к образованию кремнекислородных и борокислородных с преимущественно трехкоординированным бором фрагментов структурной сетки стекол. Связи U–O в спектрах изученных материалов не различаются на фоне интенсивных полос колебаний в кремне- и алюмокислородных группах.

## Глава 6 СТРУКТУРНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ САМАРИЯ, ЖЕЛЕЗА, ГАФНИЯ И УРАНА В СТЕКЛОМАТЕРИАЛАХ

Валентное состояние и структурное положение самария и железа изучали методом анализа тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (XAFS) в околопороговом (XANES) и протяженном (EXAFS) диапазонах.

### 6.1 Валентность и локальное окружение самария в остеклованном шлаке

Из спектра рентгеновского поглощения самария (рисунок 6.1), в частности в XANES диапазоне, следует, что самарий находится в трехвалентной форме в виде ионов  $\text{Sm}^{3+}$ , о чем свидетельствует положение максимума основного пика (6718-6720 эВ) и отсутствие предкраевого пика, характерного для двухвалентного самария (ионов  $\text{Sm}^{2+}$ ) [143]. Для большинства образцов максимум основного пика лежит при 6718,2 эВ, но в спектрах образцов MS и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  его энергия больше и соответствует 6720,1 эВ, что может говорить об изменении характера окружения ионов  $\text{Sm}^{3+}$ , в частности, о более высоком значении координационного числа (для данной модификации  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  его среднее значение равно около 9,5 [144]).

Фурье-трансформанты EXAFS спектров  $L_{III}$  края поглощения самария (рисунок 6.2) указывают на достаточно сложную конфигурацию первой координационной сферы самария. В структуре плавленного шлака (MS) ближайший ион кислорода находится на расстоянии  $\sim 2,29$  Å от иона  $\text{Sm}^{3+}$ . С увеличением содержания флюса расстояние Sm—O в первой координационной сфере возрастает до 2,33-2,40 Å (рис. 6.2 и табл. 6.1), однако, на характер локального окружения Sm сильно влияет соотношение аморфной и кристаллической фаз в образцах. Как межатомные расстояния (R), так и координационные числа (КЧ) Sm по кислороду ( $\sim 6...9$ ), являются усредненными величинами для Sm в стеклофазе и бритолите (в образцах MS, 85B, 75B и 85Si), в котором его КЧ=9, а  $R_{\text{Sm-O}} \approx 2,6$  Å [143]. В малошлаковых образцах, особенно с силикатным флюсом, с низким содержанием бритолита Sm входит в стеклофазу, сохраняя структуру близкую к структуре одной из модификаций  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , на что указывает значение КЧ=8...9.

Результаты моделирования (таблица 6.1) показывают, что в пределах погрешности величины заселенности, пропорциональные значениям координационных чисел в первой координационной сфере самария по кислороду, примерно одинаковы для всех образцов, показывая, что основная доля самария занимает одинаковые структурные позиции.

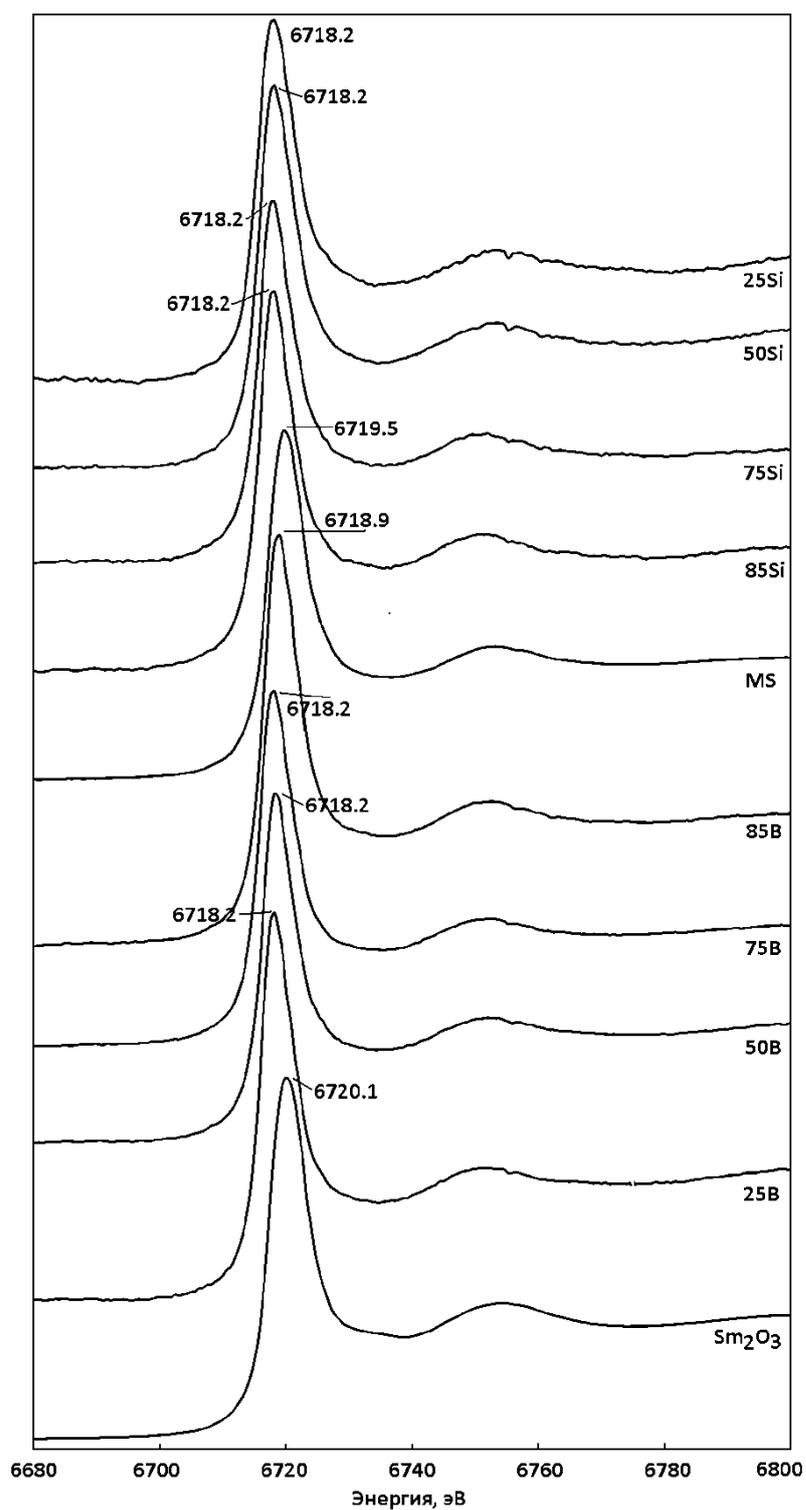


Рисунок 6.1 – Спектр рентгеновского поглощения L<sub>III</sub> края самария в стекломатериалах и Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

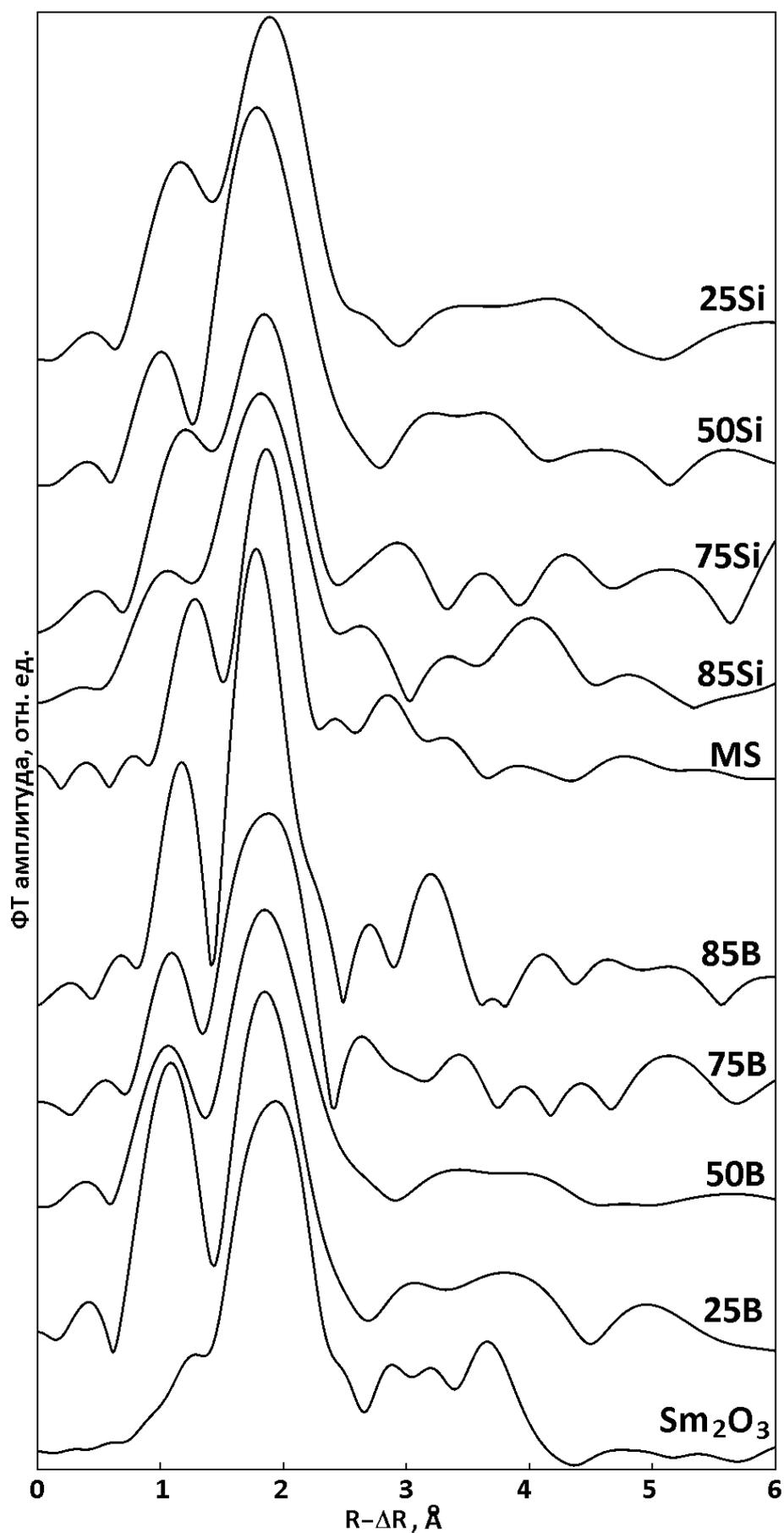


Рисунок 6.2 – Фурье-трансформанты EXAFS спектров L<sub>III</sub> края поглощения самария

Таблица 6.1 – Результаты компьютерного моделирования EXAFS спектров самария

Образец	Заселенность (NS <sup>2</sup> )	Расстояние, Å	R-фактор
MS	7,5±1,1	2,29	0,09
85B	8,5±1,6	2,30	0,11
75B	7,0±2,0	2,40	0,12
50B	6,3±1,2	2,40	0,05
85Si	6,2±1,5	2,36	0,016
75Si	9,0±1,4	2,26	0,09
50Si	8,9±2,3	2,38	0,1
25Si	8,1±1,8	2,33	0,11

Как было показано в разделе 3.1, в образцах присутствуют только две фазы, способные аккумулировать самарий – стеклофаза и фаза типа бритолита. В рассматриваемых образцах, полученных закалкой расплавов, стеклофаза доминирует, а содержание бритолита находится на уровне чувствительности рентгенофазового анализа (не более 5 об.%). Заметного влияния бритолита на распределение самария и, соответственно, его спектры XAFS можно ожидать только для образцов с высоким содержанием шлака (не менее 75 масс.%). Однако, заметной корреляции между средними расстояниями Sm—O, величинами заселенностей и составами материалов не прослеживается. Вероятно, распределение самария между стеклом и бритолитом носит, в значительной мере, случайный характер и является весьма неравномерным по объему образца. Ранее указывалось, что положения главного пика поглощения для образца MS смещено в сторону больших энергий, по сравнению с тем, что имеет место в спектрах других образцов, и приближается к величине, наблюдаемой для Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6720,1 эВ). По-видимому, только в этом образце доля самария в бритолите достаточна для того, чтобы ее влияние на спектр поглощения стало заметным.

В образцах с большим содержанием шлака (85B, 85Si, MS) есть указания на наличие второй координационной сферы, как это видно из графиков Фурье-трансформант (рисунок 6.2). Вероятно, это связано с присутствием в материалах кристаллической фазы типа бритолита.

## 6.2 Валентность и локальное окружение железа в остеклованном шлаке

### 6.2.1 Рентгеноабсорбционные спектры

При изучении XAFS спектров К-края поглощения железа в качестве стандартов использовали Fe<sub>0,95</sub>O (вюстит), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (магнетит) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (маггемит). Спектры железа в остеклованных шлаках сравнивали со спектрами стандартных соединений и референтными спектрами, взятыми из литературы.

В спектрах XANES всех материалов, как с натрий-дисиликатным, так и натрий-тетраборатным флюсом, полученных медленным охлаждением расплавов,

присутствуют предкраевой пик, обусловленный  $1s \rightarrow 3d$  переходами, вызванными гибридизацией  $3d$  орбиталей железа и  $2p$  орбиталей кислорода [145], и основной пик поглощения, состоящий из нескольких компонент (рис. 6.3). Интенсивность предкраевого пика для данного иона в кислородном окружении возрастает в ряду: правильное октаэдрическое  $\rightarrow$  искаженное октаэдрическое  $\rightarrow$  тетраэдрическое [146]. В нашем случае положение предкраевого пика остается практически постоянным –  $7111,6 \pm 0,2$  эВ, а его интенсивность относительно основного пика поглощения мало изменяется в зависимости от состава материалов. Энергия края поглощения возрастает с увеличением заряда иона. С увеличением содержания шлака в изученных стекломатериалах она незначительно снижается (примерно на 1,5 эВ).

Положение компонент основного пика поглощения также изменяется незначительно, показывая, что и валентное состояние железа в остеклованных шлаках сохраняется достаточно постоянным и, как следует из сравнения с литературными данными [145-149], в основном равно 3.

Таким образом, из спектров XANES и их первых производных (рис. 5.3) видно, что основная доля железа в материалах, полученных с использованием флюсов, находится в трехвалентном состоянии и сходном координационном окружении. В спектре XANES и его первой производной  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (маггемита), взятого в качестве стандарта (рисунок 6.3), максимум предкраевого пика находится при 7110,5 эВ. Спектр является характерным для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении. Спектры XANES образцов 85В и MS в значительной степени подобны спектру маггемита (рисунок 6.3).

Фурье-трансформанты EXAFS спектров К-края поглощения железа в материалах, полученных из имитатора шлака и флюсов при медленном охлаждении расплавов, показывают, что расстояние  $\text{Fe}-\text{O}_1$  в первой координационной сфере составляет 1,83-1,98 Å (таблица 6.2 и рисунок 6.4). В материалах с натрий-дисиликатным флюсом оно уменьшается с ростом содержания шлака от  $1,98 \pm 0,01$  Å (25Si) до  $1,83 \pm 0,01$  Å (85Si). В стекломатериалах с натрий-тетраборатным флюсом и содержанием шлака 25-50 масс.% расстояние  $\text{Fe}-\text{O}_1$  в первой координационной сфере составляет  $1,92 \pm 0,01$  Å. В материале 75В оно несколько меньше ( $\sim 1,89$  Å) и возрастает до  $\sim 1,95$  Å при содержании шлака 85% (85В). В плавленном шлаке оно составляет  $\sim 1,89$  Å. Вторая координационная сфера Fe в структуре образцов, содержащих до 75 масс.% шлака проявлена слабо, то есть ионы железа распределены достаточно равномерно и не склонны к образованию кластеров (рисунок 6.4). Однако в многошлаковых стекломатериалах она выражена отчетливо. Расстояние  $\text{Fe}-\text{M}$  (M – Fe, Si, Al, P, Ca) можно оценить в 2,93-3,00 Å в силикатных и 2,87-2,96 Å в боросиликатных стекломатериалах. В образцах 85В и MS проявляется и третья координационная сфера Fe. Расстояние  $\text{Fe}-\text{O}_2$  примерно составляет 3,70-3,73 Å.

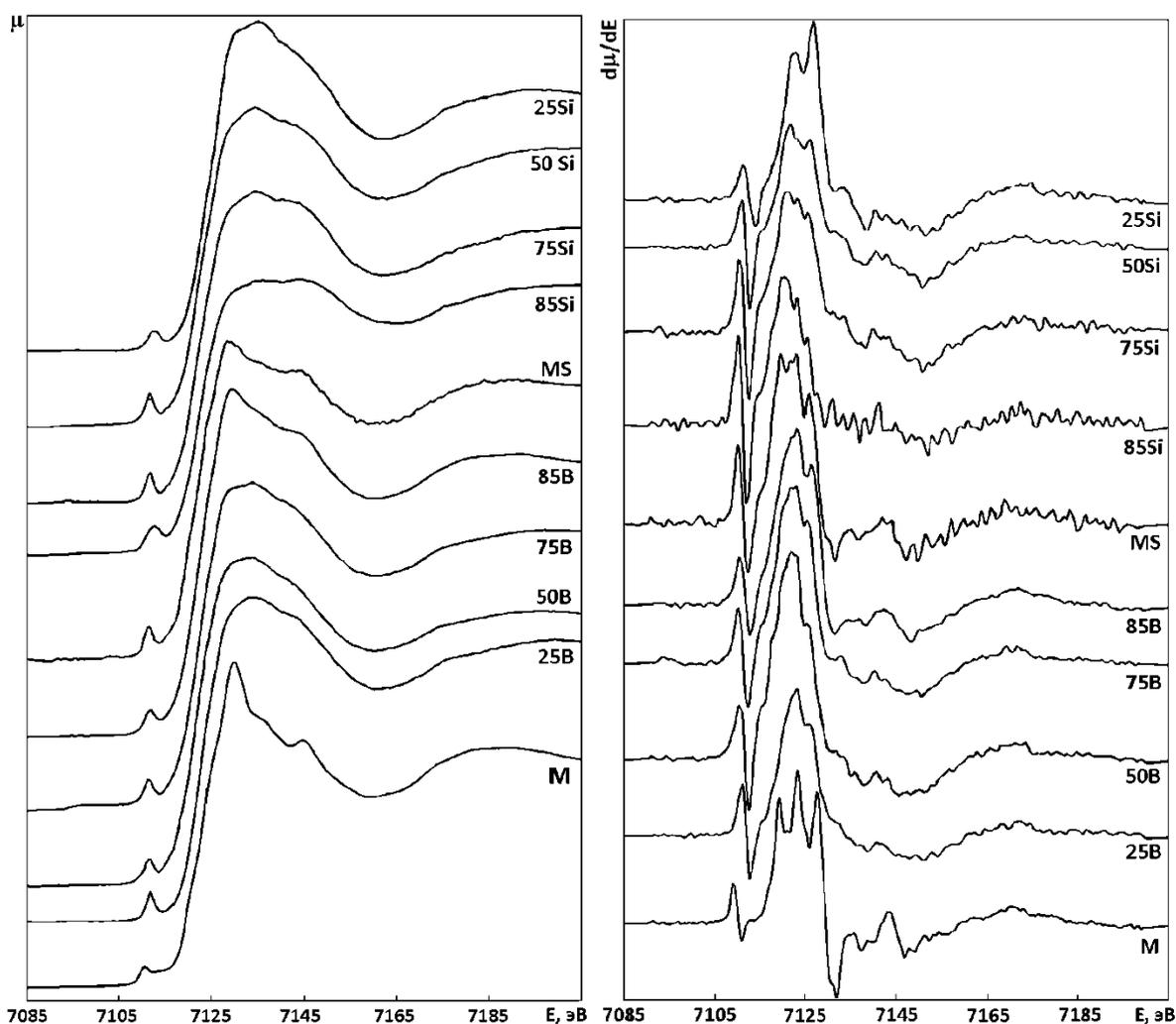


Рисунок 6.3 – Спектры XANES (слева) и их первые производные (справа) К-края поглощения железа в шлакодержащих стекломатериалах, полученных охлаждением расплавов в отключенной печи, и маггемите (М)

Таблица 6.2 – Параметры подгонки EXAFS спектров К-края поглощения железа в образцах (межатомные расстояния даны с учетом фазового сдвига)

Образец	1-я сфера		2-я сфера		3-я сфера
	Fe—O1	N <sub>1</sub>	Fe—M	N <sub>2</sub>	Fe—O2
25B	1,92	4,0	2,87	1,2	3,67
50B	1,92	4,2	2,90	1,1	-
75B	1,89	4,5	2,90	1,4	-
85B	1,95	5,5	2,96	3,6	3,70
MS	1,89	5,7	2,93	4,5	3,73
85Si	1,83	5,3	2,96	2,3	-
75Si	1,88	4,7	2,93	1,5	-
50Si	1,89	4,3	2,93	1,2	-
25Si	1,98	4,0	3,00	1,1	-
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02 (1,93/2,11)	5,3±0,2	2,90	2,1±0,3	3,15

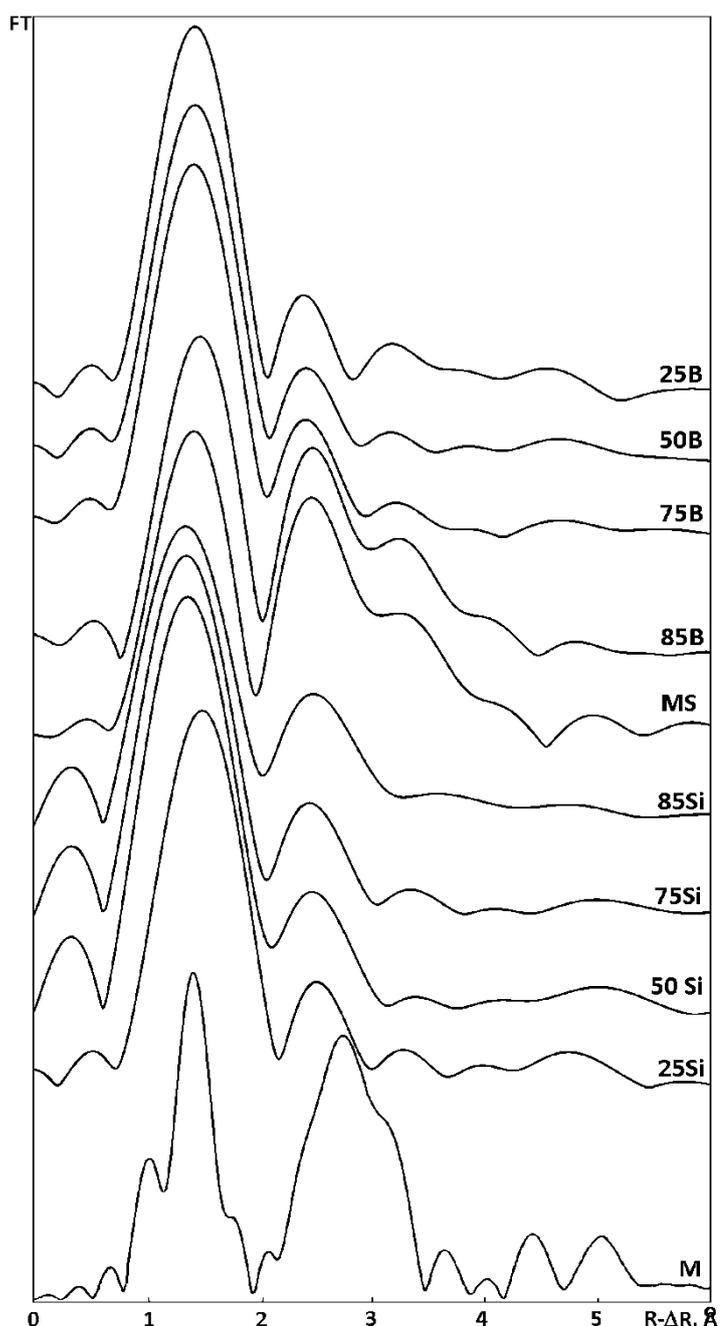


Рисунок 6.4 – Фурье-трансформанты EXAFS спектров (без учета фазового сдвига) шлакосодержащих стекломатериалов, полученных охлаждением расплавов в отключенной печи, и маггемита (М)

Координационное число железа по кислороду в малошлаковых стеклах (25-50 масс.% оксидов шлака) равно  $4,0 \pm 0,1$ . Как следует из анализа спектров XANES и Фурье-трансформант EXAFS-спектров, с увеличением содержания шлака среднее координационное число увеличивается до 5,5-5,7 (таблица 6.2), так как возрастает доля ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении. Сравнение Фурье-трансформант EXAFS спектров К-края железа образцов 85B, MS и маггемита (М) показывают, что в многошлаковых образцах значительная доля железа находится в кристаллической фазе. Из сравнения с литературными

данными [150] можно предположить, что эта фаза, по-видимому, магнетитового типа.

Спектр поглощения железа и его первая производная в образце отожженного плавного шлака существенно отличается от таковых для материалов, полученных с использованием флюса путем охлаждения расплава в печи (рисунок 6.5 *а*). Спектр подобен спектру эгирина [146], в структуре которого ионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают искаженные октаэдрические позиции [151,152]. Согласно дифракционным и электронно-микроскопическим данным этот образец в значительной степени закристаллизован. Расстояние Fe—O в первой координационной сфере несколько больше, чем для образца, полученного охлаждением расплава, и составляет  $1,92 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . При этом четко проявлена только первая координационная сфера железа (рисунок 6.5 *б,в*).

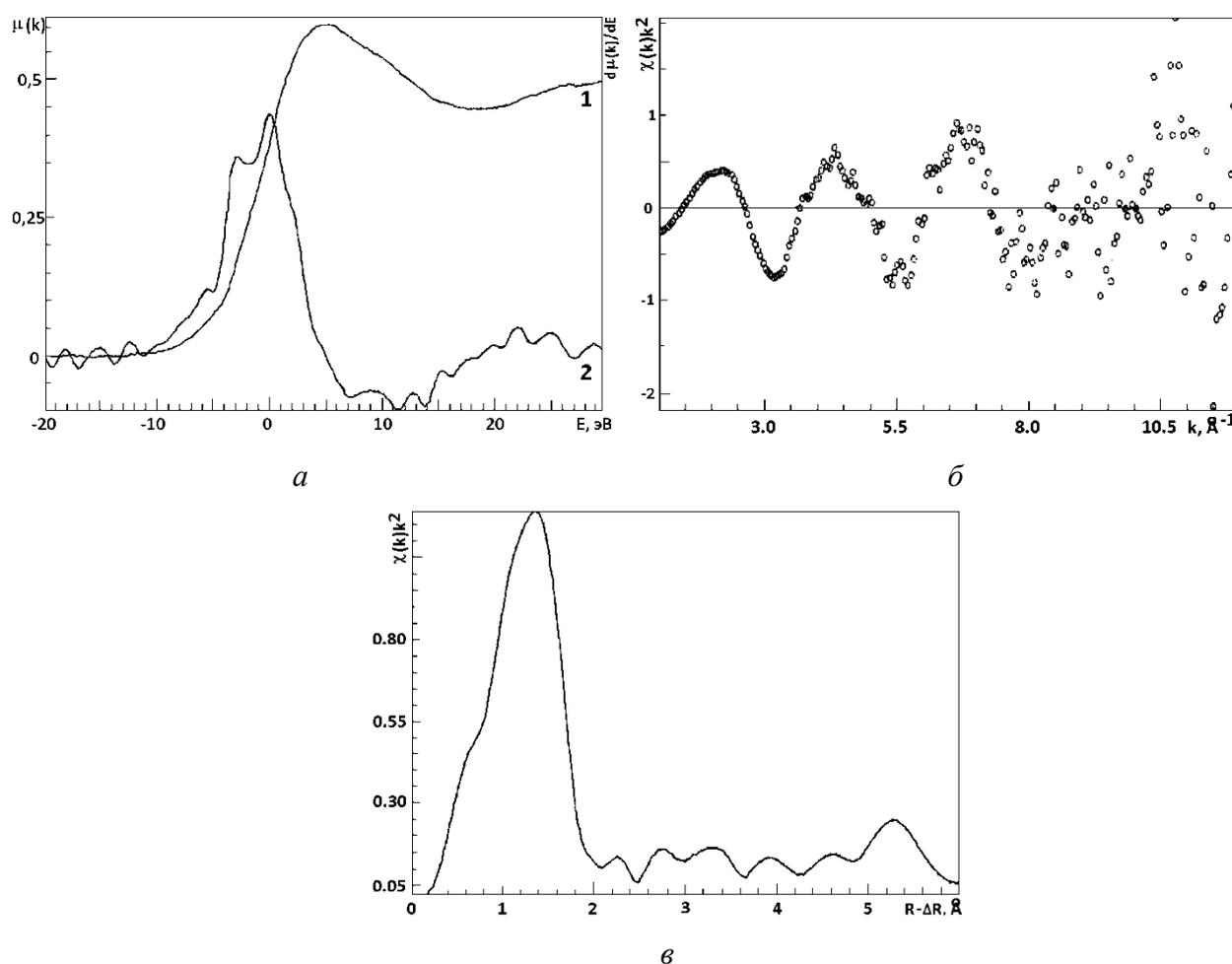


Рисунок 6.5 – Спектры XANES и его первая производная (*а*: 1 и 2, соответственно), EXAFS (*б*) и Фурье-трансформанта EXAFS спектра (*в*) К-края поглощения железа в плавном шлаке после дополнительного отжига

Поскольку железо распределено между всеми сосуществующими фазами, полученные данные соответствуют усредненным значениям для всего материала, но, из-за присутствия большого количества стеклофазы, а также бритолита, как главной кристаллической фазы, которая обычно не содержит железо в сколько-

нибудь заметных количества, основная доля ионов железа находится в стеклофазе и указанные межатомные расстояния относятся, главным образом, к железу, входящему в ее структуру.

### 6.2.2 Спектры ЭПР

Спектры ЭПР исходных (необлученных) и  $\gamma$ -облученных материалов показаны на рисунке 6.6.

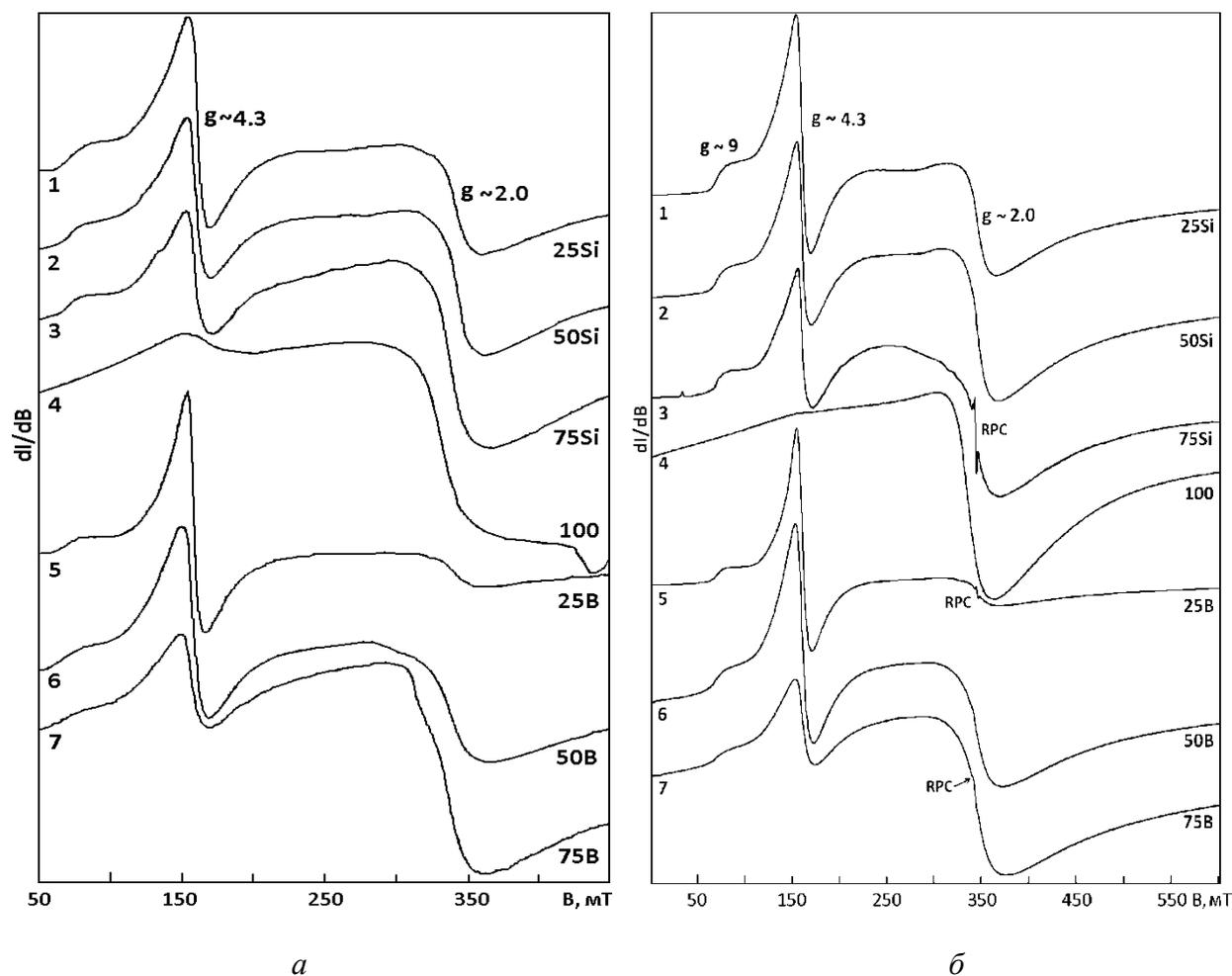


Рисунок 6.6 – Спектры ЭПР необлученных (а) и облученных (б) образцов шлакосодержащих стекломатериалов, полученных охлаждением расплавов в отключенной печи. RPC – радиационный парамагнитный центр

В них наблюдаются хорошо известные сигналы с  $g \approx 9 \div 10$ ; 4,3 и 2,0 от ионов  $\text{Fe}^{3+}$  [153,154]. Первые два предположительно относят к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрическом кислородном окружении в сильном кристаллическом поле, третий – к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении в слабом поле [155]. Из рисунка 6.6 а видно, что с увеличением содержания шлака в стекломатериалах соотношение интенсивностей сигналов изменяется в пользу последнего. В системе с силикатным флюсом при содержании шлака 25 масс.% соотношение интенсивностей сигналов примерно равно 2:1 (около 65-70% ионов

$\text{Fe}^{3+}$  от всего количества тетраэдрически координированы и около 30-35% - октаэдрически координированы); при 50%-ном содержании шлака оно примерно 1:1, 75%-ном – 2:3 (при этом, линия с  $g \sim 4,3$  имеет небольшое плечо со стороны низких полей, которое может быть вызвано или понижением симметрии тетраэдрических единиц  $[\text{FeO}_4]$  или наложением дополнительной линии от тетраэдрически-координированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в другой фазе), а в плавленном шлаке – не менее, чем 1:7, то есть, не менее 85% от общего количества  $\text{Fe}^{3+}$  ионов октаэдрически координированы. Линия с  $g \sim 2,0$  имеет сложную форму, которая, по-видимому, связана с наложением дополнительной линии от ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в другой фазе.

В системе с боратым флюсом при содержании шлака 25 масс.% из соотношения интенсивностей линий при  $g \sim 4,3$  и 2,0 следует, что почти 90% ионов  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в тетраэдрическом кислородном окружении и лишь около 10% - в октаэдрическом. При 50%-ном содержании шлака соотношение примерно 2:1, а при 75%-ном – около 3:7. Здесь также заметно, что контур линии имеет неэлементарную форму вследствие наложения сигналов от ионов, вероятно находящихся в различных фазах материала. Приведенные данные показывают, что присутствие в системе бора способствует стабилизации четырехкоординированного состояния ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

Спектры  $\gamma$ -облученных стекломатериалов (рисунок 6.6 б) отличаются от спектров необлученных (рисунок 6.6 а) главным образом присутствием линий от радиационно-индуцированных парамагнитных центров – кремнекислородных в стекломатериалах с силикатным и борокислородных с боратым флюсом. Природа данных центров подробно разобрана ранее. Кроме того, в результате облучения незначительно изменяется соотношение интенсивностей линий, обусловленных четырех- и шестикоординированными ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , в пользу вторых (рисунок 6.6). Более сильно облучение влияет на данное соотношение в плавленном шлаке без флюса – здесь после  $\gamma$ -облучения до дозы 100 кГр не менее 95% ионов  $\text{Fe}^{3+}$  имеют октаэдрическую координацию по кислороду. Причиной этого могут быть или радиационно-стимулированная диффузия ионов кислорода или переход присутствующих в материале двухзарядных ионов железа, которые из-за малых времен спин-решеточной релаксации не наблюдаются в спектрах ЭПР при температурах выше  $\sim 20$  К, в трехзарядные.

### **6.2.3 Обсуждение данных РАС и ЭПР железа в шлаках**

Как следует из данных РАС, основная доля железа в остеклованных шлаках находится в виде ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Тем не менее, их доля снижается с увеличением содержания шлака в стекломатериалах, а доля ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , соответственно, возрастает. Разница в энергии края поглощения для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  составляет около 5 эВ. В нашем случае край поглощения смещается в сторону меньших энергий примерно на 1,5 эВ. Наличие достаточно интенсивного предкраевого пика в спектрах стекломатериалов может указывать на преимущественно

тетраэдрическое окружение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  [146]. На это же указывает и короткое расстояние  $\text{Fe—O}$  в первой координационной сфере ( $\sim 1,88 \text{ \AA}$ ).

В материалах присутствует шпинель типа магнетита, которая влияет на распределение железа и, соответственно, параметры РАС спектров. Магнетит имеет структуру обращенной шпинели –  $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ , в которой  $\frac{1}{3}$  катионов ( $\text{Fe}^{3+}$ ) тетраэдрически координированы, а остальные – октаэдрически координированы по кислороду [150]. Соответственно, межатомные расстояния равны примерно  $1,89 \text{ \AA}$  ( $^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}\text{—O}$ );  $2,04 \text{ \AA}$  ( $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}\text{—O}$ ) и  $2,18 \text{ \AA}$  ( $^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}\text{—O}$ ). Из рис. 6.5в видно, что вклад двух последних в Фурье-трансформанту EXAFS спектра даже отожженного плавленого шлака незначителен.

По данным ЭПР при относительно низком содержании шлаковых компонентов в стекломатериалах ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрическом кислородном окружении преобладают над октаэдрически-координированными. При увеличении содержания шлака в стекломатериалах соотношение изменяется в пользу вторых. При этом, наблюдается расщепление линий, по-видимому, вследствие распределения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  между различными фазами. По данным рентген-дифрактометрии в материалах присутствует фаза шпинели типа магнетита и расщепление может быть связано с распределением железа между фазами стекла и шпинели.

Гамма-облучение мало влияет на соотношение четырех- и шестикоординированного железа в структуре как силикатных, так и боросиликатных стекломатериалов.

В плавленом шлаке присутствует двухвалентное железо, хотя основная доля железа находится в трехвалентной форме, причем в значительной степени в искаженном октаэдрическом окружении. При этом среднее межатомное расстояние  $\text{Fe—O}$  в первой координационной сфере составляет  $\sim 1,92 \text{ \AA}$ , что несколько больше, чем в стекломатериалах, полученных с использованием флюса, и может объясняться вкладом расстояний  $\text{Fe—O}$  в структуре шпинели.

В предыдущих главах стекломатериалы из имитатора шлака и натрий-дисиликатного и натрий-тетраборатного флюсов были изучены методами ИК и КР (Раман) спектроскопии. По литературным данным валентные колебания связей  $\text{Fe}^{3+}\text{—O}$  в тетраэдрических единицах  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$  находятся в диапазоне  $550\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ , в октаэдрических единицах  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$  в сложных соединениях – в диапазоне  $300\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ , а в оксидах с трехмерной решеткой –  $550\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ ; колебания связей  $\text{Fe}^{2+}\text{—O}$  в октаэдрах  $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_6]$  лежат при  $\leq 350 \text{ см}^{-1}$  [156]. В ИК спектрах шлакосодержащих материалов наблюдаются полосы при  $550\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к суперпозиции полос колебаний связей  $\text{Fe}^{3+}\text{—O}$  в тетраэдрах  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$  в структуре стеклофазы и октаэдрах  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$  в структуре шпинели магнетитового типа. В спектре КР плавленого шлака присутствует полоса с максимумом при  $310 \text{ см}^{-1}$ , возможно обусловленная колебаниями связей  $\text{Fe}^{2+}\text{—O}$  в октаэдрах  $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_6]$ . Результаты ИК и КР спектроскопических исследований хорошо согласуются с данными РАС и ЭПР.

Таким образом, стекломатериалах, полученных при остекловывании шлака печи сжигания радиоактивных отходов с натрий-дисиликатным или натрий-

тетраборатным флюсом, железо присутствует преимущественно в трехвалентной форме и среднее расстояние  $\text{Fe}^{3+}\text{—O}$  составляет около 1,88 Å. При увеличении содержания шлака доля тетраэдрически-координированого железа снижается, а октаэдрически-координированого – растет и в плавленном шлаке без флюса основная доля железа шестикоординирована и среднее расстояние  $\text{Fe}^{3+}\text{—O}$  – около 1,92 Å. В материалах с высоким содержанием шлака (75 масс.% и более) железо распределяется между фазами стекла и шпинели магнетитового типа, но доля последней незначительна.

### 6.3 Валентность и локальное окружение гафния в остеклованном шлаке

При изучении XAFS спектров  $L_3$  края поглощения гафния в качестве стандарта использовали моноклинный  $\text{HfO}_2$ . Спектры гафния в остеклованных шлаках сравнивали со спектром моноклинного диоксида гафния и референтными спектрами гафния в различных объектах.

Рисунок 6.7. демонстрирует подобие рентгеноабсорбционных спектров всех Hf-содержащих образцов и моноклинного  $\text{HfO}_2$ .

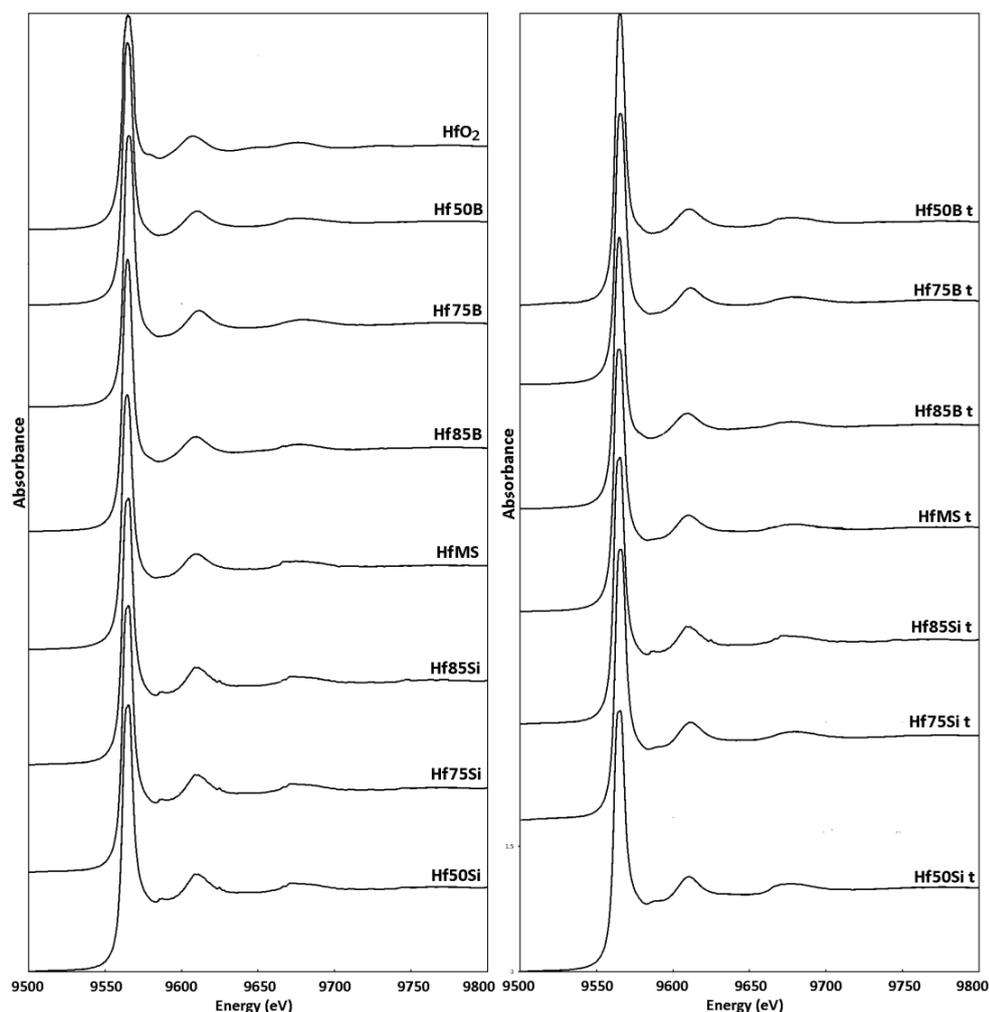


Рисунок 6.7 – XANES  $L_3$  края поглощения Hf в шлакосодержащих закаленных (слева) и отожженных (t – справа) материалах

Максимум поглощения локализован при 9564 эВ. Постоянное значение максимума поглощения указывает на одинаковое валентное состояние и сходное координационное окружение гафния во всех изученных образцах.

Фурье-трансформанты EXAFS спектров также свидетельствуют о примерно одинаковом координационном окружении во всех материалах (рисунок 6.8 и таблица 6.3). Среднее расстояние Hf—O в первой координационной сфере составляет 2.06 – 2.07 Å при координационном числе  $5.8 \pm 0.5$ . Эти данные подобны полученным для гафния в трисиликате натрия [157] и лантанид-боросиликатных стеклах [158,159]. При этом, заметной разницы между закаленными и отожженными образцами не наблюдается (таблица 6.3).

Ионный радиус семикоординированного иона  $\text{Hf}^{4+}$  (0,76 Å) близок к таковому для иона  $\text{Zr}^{4+}$  (0,78 Å) [160], а моноклинный  $\text{HfO}_2$  имеет структуру, такую же как и моноклинный  $\text{ZrO}_2$  (бадделеит). В первой координационной сфере ионы  $\text{Hf}^{4+}$  имеют 7 ближайших ионов кислорода: 3 – на расстоянии  $\sim 2.07$  Å и 4 – на расстоянии  $\sim 2.21$  Å (среднее расстояние Hf—O – 2.15 Å) [150]. Несколько более длинное расстояние Hf—O (2.06-2.07 Å), по сравнению с тем, которое имеет место в стекле состава трисиликата натрия (2.04-2.05 Å) [157], и вариации координационного числа Hf в первой сфере, как и присутствие слабых пиков второй и последующих координационных сфер на Фурье-трансформантах спектров, указывает на небольшой вклад кристаллического диоксида гафния в спектры шлакосодержащих материалов, особенно отожженных.

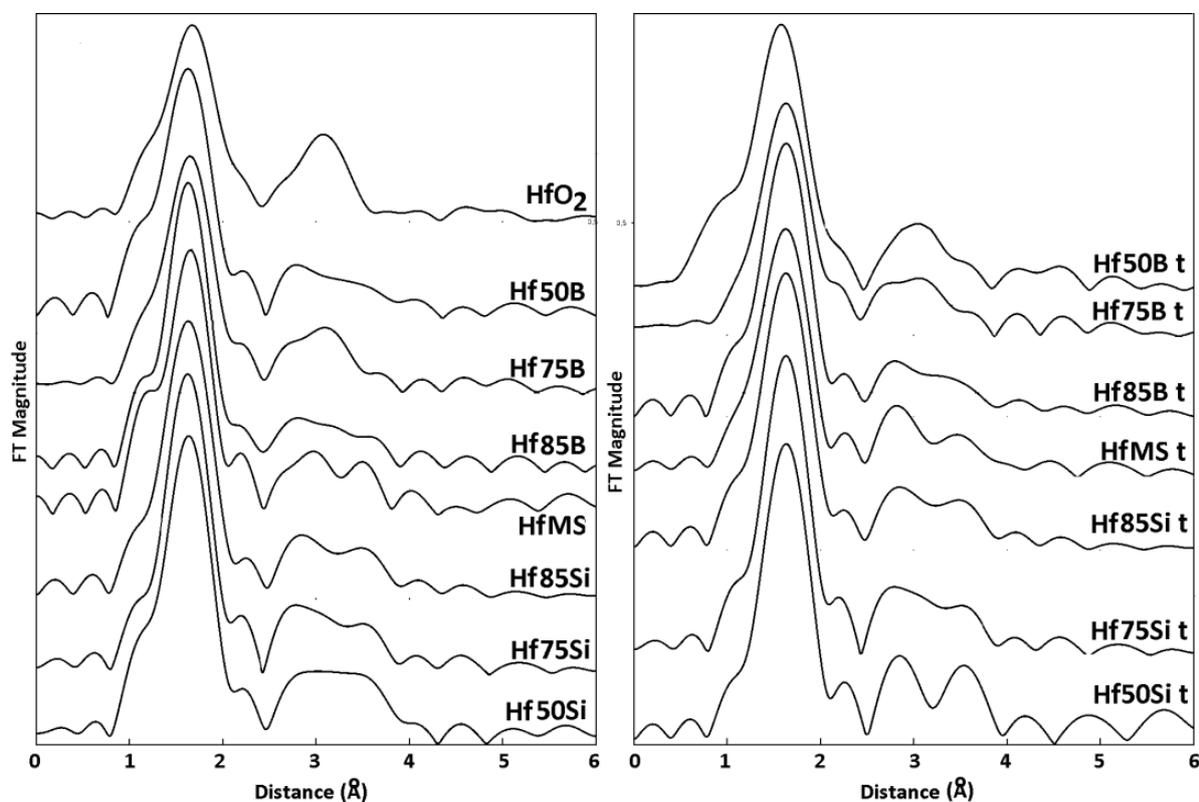


Рисунок 6.8 – Фурье-трансформанты EXAFS спектров  $L_3$  края поглощения Hf в шлакосодержащих закаленных (слева) и отожженных (t – справа) материалах (без коррекции фазового сдвига)

Таблица 6.3 – Результаты подгонки Фурье-трансформант EXAFS спектров  $L_3$  края поглощения Hf в материалах

Sample	CN	$\sigma$	R—O <sub>av</sub>	R—M	Sample	CN1	$\sigma$	R—O <sub>av</sub>	R—M
Hf50Si	6.3	0.006	2.07	3.30/3.84	Hf50Si t	6.3	0.006	2.07	3.25/3.90
Hf75Si	5.3	0.004	2.06	3.22/3.88	Hf75Si t	5.3	0.004	2.06	3.20/3.90
Hf85Si	5.8	0.005	2.06	3.25/3.89	Hf85Si t	5.8	0.005	2.06	3.26/3.90
HfMS	6.1	0.007	2.07	3.35/3.90	HfMS t	5.7	0.007	2.07	3.20/3.88
Hf50B	5.8	0.006	2.06	3.22/3.70	Hf50B t	5.8	0.006	2.06	3.43/3.85
Hf76B	5.7	0.007	2.06	3.17/3.50	Hf75B t	5.7	0.007	2.06	3.15/3.50
Hf85B	6.1	0.004	2.07	3.20/3.54	Hf85B t	6.1	0.004	2.07	3.20/3.60
HfO <sub>2</sub>	7.0	0.001	2.15	3.53					

Как следует из рентгенодифракционных и электронномикроскопических данных, закаленные шлакодержащих материалов с 50 масс.% содержанием имитатора шлака были преимущественно аморфными, а при более высоких концентрациях в них были найдены в небольших количествах фазы силикофосфатов и оксидов железа, формировавшие кристаллы с размерами от нанометровых до первых микрон. Самостоятельные фазы гафния найдены не были. В отожженных образцах содержание кристаллических фаз было выше и они были представлены фазами силикатов или фосфатов (при содержании имитатора шлака 50 масс.%) или алюмосиликата (нефелина), силикофосфата (нагельшмидтита) и железосодержащими – гематитом и шпинелью (при содержании имитатора шлака 75 масс.% и выше) и отдельными зернами, обогащенными гафнием. То есть, в закаленных образцах гафний входит или в кристаллическую фазу или в нанометровых размеров зерна кристаллической фазы. В отожженных образцах гафний также распределяется между стеклом и кристаллическими фазами – диоксидом гафния и твердым раствором на основе HfO<sub>2</sub>. Таким образом, спектры материалов представляют собой комбинации спектров гафния в нескольких фазах. Однако, подобие спектров всех образцов демонстрирует преимущественное вхождение гафния в одну из фаз и, как следует из положения максимума поглощения в спектрах XANES и значений расстояний Hf—O и координационного числа, эта фаза является стеклом.

Вторая координационная сфера гафния расщеплена на две подсферы (таблица 6.3) с более коротким и более длинным расстояниями Hf—M. Это показывает варибельность окружения гафния: второй соседний атом может быть не обязательно Hf, но и другой элемент, например, Si или B.

#### 6.4 Валентность и локальное окружение урана в остеклованном шлаке

Максимум поглощения для всех изученных образцов находится при  $17183 \pm 2$  эВ, указывая на подобие валентного состояния и координационного

окружения урана в образцах. Сравнение спектров XANES-диапазона  $L_3$  края поглощения урана в шлакосодержащих стеклокристаллических материалах и референтных образцах  $UO_2$  (уранинита), кальций- (AN1) и натрий-алюмосиликатных (AB4, PR и AB2) стекол и кюриенита  $Pb(UO_2)_2(VO_4)_2$  [141] (рисунок 6.9) показывает, что уран в шлакосодержащих материалах находится, преимущественно, в форме U(IV), за исключением нефлюсованного плавленного шлака, в котором есть заметная примесь U(VI).

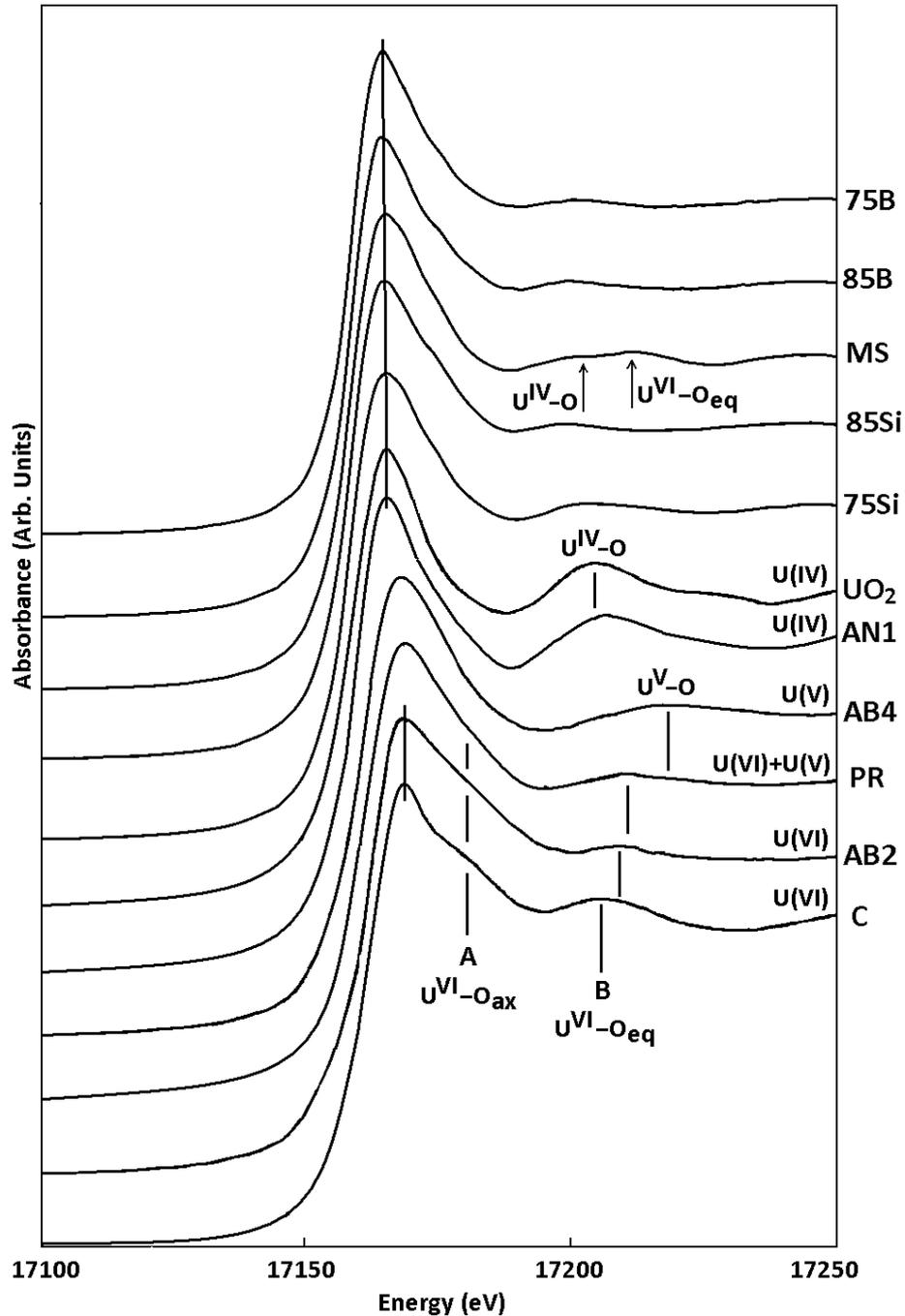


Рисунок 6.9 – Рентгеновские спектры поглощения XANES  $L_3$  края урана в остеклованных шлаках и их сравнение с литературными данными [141] для уранинита ( $UO_2$ ), стекол различных составов, содержащих разновалентные формы урана (AN1, AB4, PR, AB2) и кюриенита (C)

Это полностью согласуется с рентгенодифракционными и электронно-микроскопическими данными для этих образцов, которые показали, что в образцах с силикатным и боратным флюсами U(IV) образует преимущественно собственную фазу кубического твердого раствора на основе  $\text{UO}_2$ , а его доля в стеклофазе, где он может присутствовать и как U(VI), незначительна. В то же время, в плавленном шлаке имеется значительное количество фазы на основе  $\text{CaUO}_4$ , в которой уран шестивалентен.

Фурье-трансформанты EXAFS спектров  $L_3$  края урана (рисунок 6.10) и результаты компьютерного моделирования (таблица 6.4) также указывают на существенную разницу в структурном положении урана в сильно закristализованном плавленном шлаке MS и стеклокристаллических материалах, полученных с использованием натрийсиликатного и натрийборатного флюсов.

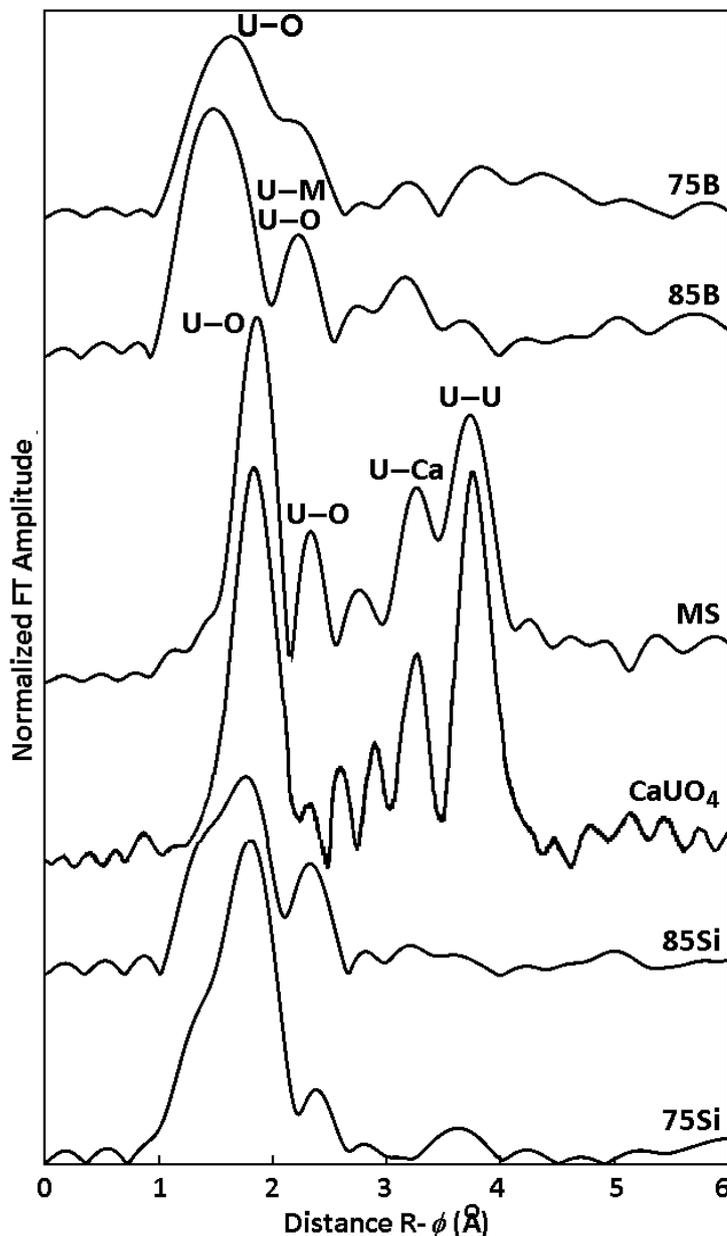


Рисунок 6.10 – Фурье-трансформанты EXAFS спектров  $L_3$  края урана в остеклованных шлаках и референтном  $\text{CaUO}_4$

Таблица 6.4 – Результаты подгонки ФТ EXAFS спектров  $L_3$  края поглощения урана в шлакосодержащих материалах

Образец		U—O1	U—O2	U—M1(O3,B,Si)	U—O4	U—M2(Ca)	U—U
MS	R, Å	1,96±0,01	2,32±0,02	2,78±0,03	3,22±0,02	3,75±0,03	4,22±0,05
	N	8		3,5	4,2	4,1	6,1
	$\sigma$ , Å <sup>2</sup>	0,045		0,057	0,10	0,12	0,12
85Si	R, Å	1,82±0,01	2,22±0,01	2,78±0,03			
	N	2,0	4,3	4,1			
	$\sigma$ , Å <sup>2</sup>	0,045	0,045	0,055			
75Si	R, Å	1,82±0,01	2,28±0,01	2,78±0,03			
	N	2,0	5,1	1,2			
	$\sigma$ , Å <sup>2</sup>	0,045	0,045	0,055			
85B	R, Å	1,78±0,02	2,26±0,02	2,72±0,03	3,18±0,03	3,70±0,03	
	N	2,1	5,5	3,8	2,3	1	
	$\sigma$ , Å <sup>2</sup>	0,045	0,045	0,045	0,055	0,055	
75B	R, Å	1,78±0,02	2,28±0,02	2,73±0,03	3,20±0,03	3,73±0,03	4,15±0,05
	N	2,1	5,7	4,2	2,0	1	1,4
	$\sigma$ , Å <sup>2</sup>	0,045	0,045	0,045	0,055	0,055	0,055

R – межатомное расстояние, N – координационное число,  $\sigma$  - фактор Дебая-Валлера

Как и спектры поглощения, ФТ представляют собой суперпозицию ФТ спектров урана в  $UO_2$ ,  $CaUO_4$  и стеклофазе. ФТ спектра плавленого шлака подобна наблюдавшейся ранее для  $CaUO_4$ . В первой координационной сфере наблюдается интенсивный пик, соответствующий расстоянию U—O равному  $2,32 \pm 0,02$  Å (здесь и далее – с учетом фазового сдвига). Такое же расстояние наблюдается для шести экваториальных ионов кислорода в  $CaUO_4$ , еще 2 аксиальных иона находятся на расстоянии  $1,96$  Å от атома U [161] так, что суммарное КЧ = 8, как и в структуре  $UO_2$ , где расстояние U—O равно  $2,34$ - $2,36$  Å [162,163]. Пик при  $2,78 \pm 0,03$  Å может быть обусловлен эффектом многократного рассеяния [163] или соответствует одному из расстояний U—O при наличии избытка кислорода в структуре фазы уранинита ( $UO_{2,08}$  [163]). В пользу последнего предположения говорит и присутствие пика  $3,22 \pm 0,02$  Å, также относящегося к расстоянию U—O в  $UO_{2,08}$  [163]. Величины  $3,75 \pm 0,03$  Å и  $\sim 4,22$  Å являются типичными для расстояний U—Ca и U—U во второй координационной сфере  $CaUO_4$ . Полученные результаты (табл. 2) полностью согласуются с

рентгенодифракционными данными, согласно которым содержание урановых фаз в плавленном шлаке уменьшается в ряду:  $\text{CaUO}_4 > \text{UO}_{2+x} \gg$  стекло. Низкое содержание стеклофазы минимизирует ее вклад в ФТ рентгеновского спектра поглощения урана в образце плавленного шлака (MS).

В образцах, полученных с применением флюсующих добавок ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ), количественное соотношение урансодержащих фаз совершенно иное: стекло значительно преобладает над оксидом урана и уранатом кальция и, вследствие этого, их ФТ EXAFS спектров  $L_3$  края поглощения урана значительно отличаются. На ФТ EXAFS спектров урана для образцов 85Si и 75Si с добавкой  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  первая координационная сфера состоит из двух подсфер с 2 более короткими и 4-5 более длинными расстояниями U—O, что типично для уранил-ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  [162-165]. Более короткое расстояние  $1,82 \pm 0,01 \text{ \AA}$  соответствует аксиальным связям U=O, в то время как более длинное  $2,22 \pm 0,01 \text{ \AA}$  (85Si) или  $2,28 \pm 0,01 \text{ \AA}$  (75Si) – 4 и 5 экваториальным связям U—O, соответственно. Смещение максимума пика второй подсферы в сторону больших расстояний можно также связать с наличием вклада от рефлекса, соответствующего расстоянию U—O в уранините.

ФТ EXAFS спектров урана в образцах с натрий-тетраборатным флюсом (85B, 75B) также демонстрируют сложную структуру первой координационной сферы урана, обусловленную суперпозицией расстояний U=O и U—O в уранил-ионах в структуре стеклофазы и уранинита близкого по составу к  $\text{UO}_{2,08}$ . В ФТ EXAFS спектра урана в образце 85B вносит небольшой вклад и  $\text{CaUO}_4$ , в то время как в образце 75B этой фазы практически нет. Более дальние координационные сферы урана на ФТ EXAFS спектров образцов 85B и 75B не выражены, так как уран в них фракционирует между оксидной фазой, которой мало, и стеклофазой, в которой он распределен гомогенно в виде уранил-ионов. Значения всех расстояний U—O(M) и координационных чисел (таблица 6.4) являются суперпозициями значений, характерных для урана в сосуществующих фазах.

Таким образом, в образцах стекломатериалов, имитирующих остеклованные шлаки от сжигания твердых радиоактивных отходов, валентное состояние и структурное положение урана определяется характером его распределения между сосуществующими фазами. В переплавленном шлаке уран присутствует в шестивалентной форме в виде ионов уранила ( $R \text{ U—O}_{\text{ax}} = 1,96 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $\text{U—O}_{\text{eq}} = 2,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ) в составе ураната кальция и стеклофазы, и в четырехвалентной форме в составе кубического твердого раствора на основе  $\text{UO}_2$  со средним расстоянием в первой координационной сфере  $2,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . В шлаковых продуктах, остеклованных с натрий-дисиликатных и натрий-тетраборатным флюсами, U(IV) входит в твердый раствор на основе  $\text{UO}_2$ , а U(VI) – в стеклофазу и, в незначительном количестве, в  $\text{CaUO}_4$ . Расстояния U—O в первой координационной сфере являются суперпозициями расстояний в соответствующих фазах.

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6

В стеклах и стеклокристаллических материалах, полученных при остекловывании имитатора радиоактивного шлака с натрий-дисиликатным или натрий-тетраборатным флюсом, самарий присутствует в трехвалентном состоянии в виде ионов  $\text{Sm}^{3+}$ , окруженных 6-8 ионами кислорода, находящимися на расстоянии 2,26-2,40 Å от ионов  $\text{Sm}^{3+}$ . В некоторых образцах, особенно с большим содержанием шлака, средние значения КЧ несколько выше (8,5-9,0). Это, а также проявление, хотя и слабое, второй координационной сферы указывает на распределение Sm между стеклом и кристаллической фазой, вероятно типа бритолита.

Гафний присутствует в четырехвалентной форме и распределяется между стеклофазой и кристаллическими фазами, в основном, кубическим твердым раствором на основе  $\text{HfO}_2$ . Среднее расстояние Hf—O и координационное число в первой сфере - 2.06-2.07 Å и 5.8, соответственно, что отличается от таковых в моноклинном  $\text{HfO}_2$  (2.15 Å and 7). Вторая координационная сфера гафния практически не проявлена.

В плавленном шлаке уран присутствует в шестивалентной форме в виде ионов уранила (расстояние  $\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}$   $1.96 \pm 0.01$ ,  $\text{U}-\text{O}_{\text{eq}}$   $2.32 \pm 0.02$  Å) в составе ураната кальция и стеклофазы и в четырехвалентной форме в составе кубического твердого раствора на основе  $\text{UO}_2$  со средним расстоянием в первой координационной сфере  $2.32 \pm 0.02$  Å. В шлаковых продуктах, остеклованных с натрий-дисиликатным и натрий-тетраборатным флюсами, U(IV) входит в твердый раствор на основе  $\text{UO}_2$ , а U(VI) – в стеклофазу и в незначительном количестве в  $\text{CaUO}_4$ . Расстояния U—O в первой координационной сфере являются суперпозициями расстояний в соответствующих фазах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При остекловывании шлаков, образующихся при сжигании твердых РАО, в присутствии натрий-дисиликатного и натрий-тетраборатного флюсов образуются стеклокристаллические материалы, в которых содержание кристаллической составляющей возрастает с увеличением содержания шлака. Образуются стеклокристаллические материалы с кристаллами размером от нано-уровня до десятков микрон с высокой химической устойчивостью. Отжиг повышает степень кристалличности материалов.

2. Механизм взаимодействия между имитатором РАО и бурой примерно соответствует простому растворению компонентов РАО в натрий-тетраборатном расплаве: содержание кристаллической составляющей шлака уменьшается с увеличением содержания буры, в то время как в безборных алюмосиликатных расплавах имеет место изменение соотношения кристаллических фаз в пользу нефелина, кристаллизующегося из расплава.

3. Процесс остекловывания в шихтных смесях из имитатора шлака и натрий-дисиликатного или натрий-тетраборатного флюса протекает через образование промежуточных фаз, главным образом, силикофосфатов, способных инкорпорировать самарий, рассматриваемый как имитатор трехвалентных актинидов. Реакции в шихтах в целом завершаются до температур  $\sim 1000$  °С, но для гомогенизации требуются более высокие температуры.

4. Материалы, полученные при остекловывании искусственного шлака, допированного  $\text{HfO}_2$  как имитатора четырехвалентных актинидов, в присутствии натрий-дисиликатного или натрий-тетраборатного флюса образованы стеклом и фазами алюмосиликатов, силикофосфатов и оксидов железа (магнетита, гематита). В материалах, содержащих 85 масс.% шлака преобладает алюмосиликатная фаза типа нефелина, а в плавленном шлаке (без флюса) нефелин и Na/Al-замещенный нагельшмидтит присутствуют в примерно равных количествах.

5. В остеклованном урансодержащем шлаке присутствуют стеклофаза и некоторое количество фазы типа ураната кальция. В стекломатериалах, полученных с использованием натрий-дисиликатного флюса основными фазами являются стекло, нефелин и нагельшмидтит, количества которых убывают при разбавлении шлака флюсом. При использовании в качестве флюса тетрабората натрия образцы состоят в основном из стеклофазы, в которой распределены кристаллы гематита и/или кубического оксида типа  $\text{UO}_2$ .

6. В остеклованных шлаках самарий присутствует в трехвалентном состоянии в виде ионов  $\text{Sm}^{3+}$ , окруженных 6-8 ионами кислорода, находящимися на расстоянии 2,26-2,40 Å от ионов  $\text{Sm}^{3+}$ . В некоторых образцах, особенно с большим содержанием шлака, средние значения КЧ несколько выше (8,5-9,0). Это, а также проявление, хотя и слабое, второй координационной сферы указывает на распределение Sm между стеклом и кристаллической фазой, вероятно типа бритолита.

7. Гафний присутствует в четырехвалентной форме и распределяется между стеклофазой и кристаллическими фазами, в основном, кубическим твердым раствором на основе  $\text{HfO}_2$ . Среднее расстояние  $\text{Hf—O}$  и координационное число в первой сфере - 2.06-2.07 Å и 5.8, соответственно, что отличается от таковых в моноклинном  $\text{HfO}_2$  (2.15 Å and 7). Вторая координационная сфера гафния практически не проявлена.

8. В плавленном шлаке уран присутствует в шестивалентной форме в виде ионов уранила (расстояние  $\text{U—O}_{\text{ax}}$   $1.96 \pm 0.01$ ,  $\text{U—O}_{\text{eq}}$   $2.32 \pm 0.02$  Å) в составе ураната кальция и стеклофазы и в четырехвалентной форме в составе кубического твердого раствора на основе  $\text{UO}_2$  со средним расстоянием в первой координационной сфере  $2.32 \pm 0.02$  Å. В шлаковых продуктах, остеклованных с натрийдисиликатным и натрийтетраборатным флюсами,  $\text{U(IV)}$  входит в твердый раствор на основе  $\text{UO}_2$ , а  $\text{U(VI)}$  – в стеклофазу и в незначительном количестве в  $\text{CaUO}_4$ . Расстояния  $\text{U—O}$  в первой координационной сфере являются суперпозициями расстояний в соответствующих фазах.

9. Материалы, полученные с натрий-дисиликатным флюсом и содержащие более 50 масс.% шлака, и материалы, полученные с натрий-тетраборатным флюсом и содержащие более 75 масс.% шлака, обладают высокой химической устойчивостью и могут рассматриваться как перспективные материалы для иммобилизации шлаков печей сжигания РАО.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010). Санитарные правила и нормативы СП 2.6.1.2612-10. – (<http://www.base.garant.ru/12177986/>).
2. Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации [Текст]: федер. закон от 11 июля 2011 г. № 190-ФЗ // Рос. газета. – 2011. – 15 июля. – С. 8.
3. Nuclear Waste Forms [Text] / S.V. Stefanovsky, S.V. Yudinsev, R. Giere, G.R. Lump-kin // Energy, Waste and the Environment: A Geological Perspective. Geological Society, London. – 2004. – Special Publication. – V. 236. – P. 37-63.
4. Nuclear Waste Materials Handbook (Test Methods). USDOE Technical Information Cen-ter, Washington, DC, Report DOE/TIC-11400, 1981.
5. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT) [Text] // ASTM Standard, P. 1285-94, ASTM, Philadelphia, PA, 1994.
6. Дмитриев, С.А. Обращение с радиоактивными отходами: учеб. пособие для студен-тов [Текст] / С.А. Дмитриев, С.В. Стефановский. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000, 125 с.
7. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчиво-сти отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. Госстандарт России. М., 2003.
8. Iron-Phosphate Based Chemically-Bonded Phosphate Ceramics for Mixed Waste Stabili-zation [Text] / A.S. Wagh, D. Singh, S.Y. Jeong, A.S. Aloy // Proc. Waste Management '97, March 2-7, 1997. Tucson, AZ, 1997, CD-ROM.
9. Magnesium Potassium Phosphate Matrices for Immobilization of High-Level Liquid Wastes [Text] / S.E. Vinokurov, Yu.M. Kulyako, O.M. Slyunchev, [etc.] // Radiochemistry. – 2009. – V. 51. – № 1. – P. 65-72.
10. Лавринович, Ю.Г. Обращение с отходами неводных методов переработки отрабо-тавшего ядерного топлива [Текст] / Ю.Г. Лавринович, А.В. Бычков // Димитровград. – НИИАР. – 2012. – 111 с.
11. Opimization of Lanthanide Borosilicate Frit Compositions for the Immobilization of Actinides Using a Plackett-Burman / Simplex Algorithm Design [Text] / M.G. Mesko, T.F. Meaker, W.G. Ramsey, [etc.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1997. – V. 465. – P. 105-110.
12. Стекла для радиоактивных отходов [Текст] / И.А. Соболев, М.И. Ожован, Т.Д. Щербатова, О.Г. Батюхнова. – М.: Энергоатомиздат. – 1999. – 240 с.
13. Lutze, W. Silicate Glasses [Text] / W. Lutze // Radioactive Waste Forms for the Future. – Amsterdam: Elsevier. – 1988. – P. 1-159.
14. Donald, I.W. The Immobilization of High Level Radioactive Wastes Using Ceramics and Glasses[Text] / I.W. Donald, B.L. Metcalfe, R.N. Taylor // J. Mater. Sci. – 1997. – V. 32. – P. 5851-5887.

15. Immobilisation of Radioactive Waste in Glasses, Glass Composite Materials and Ceramics [Text] / W.E. Lee, M.I. Ojovan, M.C. Stennett, N.C. Hyatt // *Adv. Appl. Ceram.* – 2006. – V.105. – P. 3-12.

16. Ojovan, M.I. Glasses for Nuclear Waste Immobilization [Text] / M.I. Ojovan, O.G. Batyukhnova // *Waste Management '07 Conf.* Feb. 27, March 3, 2007, Tucson, AZ, 2007, CD-ROM.

17. Елагин, Ю.П. Остекловывание радиоактивных отходов [Текст] / Ю.П. Елагин // *Атом. техн. за рубеж.* – 2012. – № 8. – С. 3-8.

18. Вашмана, А.А. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами [Текст] / А.А. Вашмана, А.С. Полякова. – М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. – 1997. – 172 с.

19. Sales, B.C. Lead-Iron Phosphate Glass [Text] / B.C. Sales, L.A. Boatner // *Radioactive Waste Forms for the Future.* – Amsterdam, Elsevier. – 1988. – P. 193-231.

20. A Structural Basis for the Corrosion Resistance of Lead-Iron-Phosphate Glasses: An X-Ray Absorption Spectroscopy Study [Text] / G.N. Greaves, S.J. Gurman, L.F. Cladden, [etc.] // *Phil. Mag.* – 1988. – V. 58. – № 3. – P. 271-283.

21. Structural Features of Lead Iron Phosphate Glasses [Text] / S.T. Reis, D.L.A. Faria, J.R. Martinelli, W.M. Pontuschka, [etc.] // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V. 304. – P. 188-194.

22. Day, D.E. Chemically Durable Iron Phosphate Wasteforms [Text] / D.E. Day, Z. Wu., C.S. Ray, P. Hrma // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – V. 241. – P. 1-12.

23. Properties and Structure of Vitrified Iron Phosphate Nuclear Wasteforms [Text] / G.K. Marasinghe, M. Karabulut, C.S. Ray, [etc.] // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – V. 263&264. – P. 146-154.

24. Chemically Durable Iron Phosphate Glasses for Vitrifying Sodium Bearing Waste (SBW) Using Conventional and Cold Crucible Induction Melting (CCIM) Techniques [Text] / C.W. Kim, C.S. Ray, D. Zhu, [etc.] // *J. Nucl. Mater.* – 2003. – V. 322. – P. 152-164.

25. Kim, C.W. Immobilization of Hanford LAW in Iron Phosphate Glass [Text] / C.W. Kim, D.E. Day // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2003. – V. 331. – P. 20-31.

26. Iron Phosphate Glass as Potential Waste Matrix for High-Level Radioactive Waste [Text] / T. Fukui, T. Ishinomori, Y. Endo, M. Sazarashi, S. Ono, K. Suzuki // *Waste Management '03 Conf.* Feb. 23-27, 2003, Tucson, AZ. 2007, CD-ROM.

27. Bingham, P.A. Sulphate Incorporation and Glass Formation in Phosphate Systems for Nuclear and Toxic Waste Immobilization [Text] / P.A. Bingham, R.J. Hand // *Mater. Res. Bull.* – 2008. – V. 43. – P. 1679-1693.

28. Сравнение некоторых свойств фосфатных и силикатных стекол, предназначенных для остекловывания алюмосодержащих радиоактивных отходов [Текст] / С.Н. Озиранер, А.А. Минаев, Д.Г. Кузнецов, Н.П. Прохорова // *Исследования в области обезвреживания жидких, твердых и газообразных радиоактивных отходов, и дезактивации загрязненных поверхностей* // *Материалы IV научно-технической конференции СЭВ*, Москва 22-23 декабря 1976, М. Атомиздат, 1978, С. 94-102.

29. Brezhneva, N.E. Vitrification of High Sodium-Aluminum Wastes: Composition Ranges and Properties [Text] / N.E. Brezhneva, A.A. Minaev, S.N.

Oziraner // Scientific Basis for Nuclear Waste Management, V. 1, Edited by G.J. McCarthy. Plenum Press: New York and London, 1979, P. 43-50.

30. Vitrification of Low and Intermediate Level Waste: Technology and Glass Performance [Text] / F.A. Lifanov, I.A. Sobolev, S.A. Dmitriev, [etc.] // Waste Management '04 Conference. Feb-ruary 29 – March 4, 2004, Tucson, AZ. 2004, CD-ROM, P. WM-4010.

31. CCIM Technology for Treatment of LILW and HLW [Text] / V.V. Lebedev, D.Y. Sun-tsov, S.Y. Shvetsov, [etc.] // Waste Management 2010 Conf., March 7-11, 2010, Phoenix, AZ. 2010, CD-ROM, ID 10209.

32. Лебедев, В.В. Применение технологии ИПХТ для переработки радиоактивных от-ходов: Опыт МосНПО «Радон» [Текст] / В.В. Лебедев, С.В. Стефановский // Вопр. радиац. без-оп. – 2011. – № 2. – С. 16-34.

33. The Disposal of Fission Products in Glass (Уотсон, Дерхэм, Эрлбак и Рэй. Удаление продуктов деления в стекле) [Text] / L.C. Watson, R.W. Durham, W.E. Erlebach, H.K. Rae // Тру-ды Второй Международной конференции по Мирному Исползованию Атомной Энергии. М., 1959, С. 187-196.

34. Defense Waste Processing Facility Operating Experience [Text] / M.N. Norton, H.B. Shah, M.E. Stone, [etc.] // Waste Management '02 Conf., Feb. 24-28, 2002. Tucson, AZ, 2002, CD-ROM.

35. A Complete History of the High-Level Waste Plant at the West Valley Demonstration Project [Text] / L.L. Petkus, J. Paul, P.J. Valenti, H. Houston, [etc.] // Waste Management '03 Conf. Feb. 23-27, 2003, Tucson, AZ, 2003, CD-ROM, ID 244.

36. Advanced Joule-Heated Melter Design to Reduce Hanford Waste Treatment Plant Oper-ating Cost [Text] / E.C. Smith, T.A. Butler, B. Ciorneiu, [etc.] // Waste Management 2011 Conf., Feb. 27 – Mar. 3, 2011, Phoenix, AZ, 2011, CD-ROM, ID 11131.

37. Successful Hot Operation of the German Vitrification Plant VEK – Results and Experi-ences [Text] / J. Fleisch, W. Grunewald, G. Roth, [etc.] // Waste Management 2011 Conf. Feb. 27 – Mar. 3, 2011, Phoenix, AZ, 2011, CD-ROM, ID 11277.

38. French Industrial Vitrification Plant: 30 Years Old, Robust and Still Innovating [Text] / E. Chauvin, R.Do Quang, F. Drain, F.P. Mendes // Proc. Global 2009, Sept. 6-11, 2009, Paris, France, 2009, CD-ROM, P. 9076.

39. World Premiere Industrial Vitrification of High Level Liquid Waste Produced by Urani-um/Molybdenum Fuel Reprocessing in La Hague's Cold Crucible Melter [Text] / R. Didierlaurent, E. Chauvin, J.F. Hollebecque, [etc.] // Waste Management 2014 Conf., March 2-6, 2014, Phoenix, AZ, 2014, CD-ROM, ID 14035.

40. Лопух, Д.Б. Обоснование новой Российской концепции построения установки остекловывания радиоактивных отходов методом индукционной плавки в холодных тиглях [Текст] / Д.Б. Лопух // Вопр. радиац. безоп. – 2009. – № 2. – С. 26-32.

41. Sugilal, G. Cold Crucible Induction Melting Technology for Vitrification of High Level Waste: Development and Status in India [Text] / G. Sugilal, P.B.S. Sengar //

Waste Management 2008 Conf., Feb. 24-28, 2008, Phoenix, AZ, 2008, CD-ROM, ID 8005.

42. Feasibility Evaluation and Retrofit Plan for Cold Crucible Induction Melter Deployment in the Defense Waste Processing Facility [Text] / A.B. Barnes, D.C. Iverson, B.J. Adkins, E. Tchermitcheff // Waste Management 2008 Conf., Feb. 24-28, 2008, Phoenix, AZ, 2008, CD-ROM, ID 8118.

43. Hatch, L.P. Ultimate Disposal of Radioactive Wastes [Text] / L.P. Hatch // Amer. Scient. – 1953. – V. 41. – P. 410-421.

44. McCarthy, G.J. Ceramic Nuclear Waste Forms: I. Crystal Chemistry and Phase Formation 28 [Text] / G.J. McCarthy, M.T. Davidson // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1975. – V. 54. – P. 782-786.

45. Harker, A.B. Tailored Ceramics [Text] / A.B. Harker // Radioactive Waste Forms for the Future. Amsterdam, Elsevier, 1988, P. 335-392.

46. Synroc Radioactive Waste Forms for the Future. Lutze W. and Ewing R. C. [Text] / A.E. Ringwood, S.E. Kesson, K.D. Reeve, [etc.] // North-Holland, Amsterdam, 1988, P. 233-334.

47. Subramanian, M.A. Oxide Pyrochlores – A Review [Text] / M.A. Subramanian, G. Ara-vamudan, G.V. Subba Rao // Prog. Solid State Chem. – 1983. – V. 15. – P. 55-143.

48. Chakoumakos, B.C. Crystal Chemical Constraints on the Formation of Actinide Pyrochlore [Text] / B.C. Chakoumakos, R.C. Ewing // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1985. – V. 44. – P. 641-646.

49. Ewing, R.C. Nuclear Waste Disposal – Pyrochlore (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>): Nuclear Waste Form for the Immobilization of Plutonium and «Minor» Actinides [Text] / R.C. Ewing, W.J. Weber, J. Lian // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95. – P. 5949-5971.

50. Синтетические «муратаиты» как модулярные члены полисоматической серии пиро-хлор-муратаит [Текст] / В.С. Урусов, Н.И. Органова, О.В. Каримова и др. // Докл. Акад. Наук. – 2005. – Т. 401. – № 2. – С. 226-232.

51. Crystal Structure of Murataite Mu-5, a Member of the Murataite-Pyrochlore Polysomatic Series [Text] / S.V. Krivovichev, S.V. Yudintsev, V.S. Urusov, [etc.] // Minerals As Advanced Materials II, Krivovichev, S.V. (ed.), Springer, Heidelberg. – 2011. – P. 301-313.

52. Calciobetafite (New Mineral of the Pyrochlore Group) and Related Minerals from Campi Flegrei, Italy; Crystal Structures of Polymignite and Zirkelite: Comparison with Pyrochlore and Zirconolite F. Mazzi, R. Munno // Amer. Miner. – 1983. – V. 68. – P. 262-276.

53. Radiation Effects in Crystalline Ceramics for the Immobilization of High-Level Nuclear Waste and Plutonium [Text] / W.J. Weber, R.C. Ewing, C.I.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia // J. Mater. Res. – 1998. – V. 13. – P. 1434-1484.

54. Yudintsev, S.V. Actinide Host Phases as Radioactive Waste Forms [Text] / S.V. Yudintsev, S.V. Stefanovsky, R.C. Ewing // Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds, S.V. Krivovichev, P.C. Burns and I.G. Tananaev (eds.), Elsevier B.V., 2007, P. 457-490.

55. Materials Science of High Level Nuclear Waste Immobilization [Text] / W.J. Weber, A. Navrotsky, S. Stefanovsky, [etc.] // Mater. Res. Soc. – Bull. – 2009. – V. 34. – P. 46-53.

56. Стефановский, С.В. Проблемы выбора матрицы кюриевой фракции для контроли-руемого хранения с возможностью последующего извлечения накопленного плутония. II. Вмещающие фазы для кюрия [Текст] / С.В. Стефановский, А.А. Жеребцов, С.А. Дмитриев // Физ. хим. обраб. матер. – 2014. – № 3. – С. 44-85.

57. Уэллс, А. Структурная неорганическая химия. [Текст] / А.Уэллс // В 3-х тт. Пер. с англ. М.: Мир, 1987.

58. Стефановский, С.В. Радиационные эффекты в америцийсодержащей цирконатной керамике. [Текст] / С.В. Стефановский, С.В. Юдинцев, Б.Ф. Мясоедов // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 447. – № 6. – С. 644-647.

59. Thermal conductivity of the gadolinium calcium silicate apatites: effect of different point defect types [Text] / Z. Qu, T.D. Sparks, W. Pan, D.L. Clarke // Acta Mater. – 2011. – V. 59. – P. 3841-3850.

60. Silicate Apatites and oxyapatites [Text] / J. Ito. // Amer. Mineral. – 1968. – V. 53. – P. 890-907.

61. Мефодьева, М.П. Соединения трансурановых элементов. [Текст] / М.П. Мефодьева, Н.Н. Крот // М.: Атомиздат. – 1987. – 302 с.

62. Никифоров, А.С. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. [Текст] / А.С. Никифоров, В.В. Куличенко, М.И. Жихарев // М.: Энергоатомиздат. – 1985. – 184 с.

63. Павлушкин, Н.М. Основы технологии ситаллов. [Текст] / Н.М. Павлушкин // М. Стройиздат, – 1979. – 360 с.

64. Hayward, P.J. Glass-Ceramics [Text] / P.J. Hayward // Radioactive Waste Forms for the Future. Lutze W. and Ewing R. C. (Eds), North-Holland, Amsterdam, 1988, P. 427-493.

65. Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes. [Text] / D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, [etc.] // Nova Science Publishers, Inc.. New York. – 2009 – 445 p.

66. Обращение с жидкими радиоактивными отходами в рамках концепции замкнутого ядерного топливного цикла [Текст] / В.И. Власов, О.Л. Кедровский, А.С. Никифоров и др. // Back End of the Nuclear Fuel Cycle: Strategies and Options. Vienna: IAEA. – 1987. – P. 109-117.

67. Синтез и исследование плавеных минералоподобных форм радиоактивных отходов [Текст] / И.А. Соболев, С.В. Стефановский, Ф.А. Лифанов и др. // Физ. хим. обраб. матер. – 1994. – № 4-5. – С. 150-160.

68. High Level Liquid Waste Solidification Using a «Cold» Crucible Induction Melter [Text] / A.V. Demine, N.V. Krylova, P.P. Poluektov, [etc.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2001. – V. 663. – P. 27-33.

69. Glass-Ceramics in a Cold Crucible Melter: The Optimum Combination for Greater Waste Processing Efficiency [Text] / R.A. Day, J. Ferenczy, E. Drabarek, [etc.] // Waste Management '03 Conf., Feb. 23-27, 2003, Tucson, AZ, 2003. CD-ROM.

70. Cold Crucible Inductive Melting Technology – Application to Vitrification and Cerami-zation of High Level and Actinide Wastes [Text] / S.V. Stefanovsky, V.V. Lebedev, A.G. Ptashkin, [etc.] // Adv. Sci. Technol. – 2010. – V. 73. – P. 183-193.

71. Vance, E.R. Volatile Losses from Sphene Glass-Ceramic and Borosilicate Glass Melts [Text] / E.R. Vance, P.J. Hayward, R.F. Hamon // J. Amer. Ceram. Soc. – 1988. – V. 71. – P. 318-320.

72. Патент Великобритании N 2 133 607 A. 25.07.1984

73. Vance, E.R. Sol-Gel Production of Titanosilicate Glass-Ceramics for Nuclear Waste Im-mobilization [Text] / E.R. Vance // J. Mater. Sci. – 1986. – V. 21. – P. 1413-1416.

74. Crystallization of Titanosilicate Glasses for Nuclear Waste Immobilization [Text] / P.J. Hayward, E.R. Vance, C.D. Cann, D.C. Doern // J. Amer. Ceram. Soc. – 1989. – V. 72. – P. 579-586.

75. Study of Glass-Ceramic Waste Forms Prepared in System: CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [Text] / S.V. Ioudintsev, B.S. Nikonov, B.I. Omelianenko, [etc.] // Proc. Sixth Interna-tional Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Restoration ICEM'97, Sin-gapore, ASME, 1997, P. 323-330.

76. Study of Glass-Ceramic Waste Forms [Text] / S.V. Stefanovsky, S.V. Ioudintsev, B.S. Nikonov, [etc.] // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1998. – V. 506. – P. 269-272.

77. Lashtchenova, T.N. Titanium-Silicate-Based Glass-Crystalline Wasteforms. [Text] / T.N. Lashtchenova, S.V. Stefanovsky // Proc. Of XVIII International Congress On Glass. San-Francisco, 1998, CD ROM, ICG 666-P02-033.

78. Стеклокристаллические формы радиоактивных отходов, полученные методом ин-дукционного плавления в холодном тигле [Текст] / Т.Н. Лащенко, С.В. Стефановский, Б.С. Никонов и др. // Перспект. Матер. – 1998, – № 2. – С. 67-72.

79. Лащенко, Т.Н. Титанатно-силикатные стеклокристаллические материалы для им-мобилизации радиоактивных шлаков [Текст] / Т.Н. Лащенко, С.В. Стефановский // Перспект. Матер. – 1999. – № 5. – С. 94-102.

80. Лащенко, Т.Н. Влияние оксидов цезия, стронция и кобальта на фазовый состав и строение стеклокристаллических материалов на титано-силикатной основе для иммобилизации радиоактивных отходов [Текст] / Т.Н. Лащенко, С.В. Стефановский // Перспект. Матер. – 2000. – № 5. – С. 95-105.

81. Лащенко, Т.Н. Фазовый состав и структура материалов в кальций-титано-силикатной системе с добавками оксидов натрия, цезия и алюминия для иммобилизации радио-активных отходов [Текст] / Т.Н. Лащенко, С.В. Стефановский // Перспект. Матер. – 2000. – № 1. – С. 81-90.

82. Саидл, Я. Отверждение радиоактивных отходов путем вплавления в базальт [Текст] / Я. Саидл, Я. Ралкова // Атомная энергия. – 1966, – № 10. – С. 285-289.

83. Lebeau, M.-J. Incorporation of Simulated Nuclear Ashes in Basalt [Text] / M.-J. Lebeau, M. Girod // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1987. – V. 66. – P. 1640-1646.

84. Iron-Enriched Basalt for Containment of Nuclear Wastes [Text] / J.M. Welch, R.P. Schuman, C.W. Sill, [etc.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1982. – V. 6. – P. 23-30.

85. Влияние термического отжига на свойства боробазальтовых систем, содержащих компоненты радиоактивных отходов [Текст] / Д.Г. Кузнецов, В.В. Иванов, И.Б. Попов, Б.Г. Ершов // Радиохимия. – 2009. – Т.51. – С. 63-66.

86. Matyunin, Yu.I. Immobilization of Plutonium Dioxide into Borobasalt, Pyroxene and Andradite Compositions [Text] / Yu.I. Matyunin, O.A. Alexeev, T.N. Ananina // GLOBAL 2001 International Conference on «Back End of the Fuel Cycle: From Research to Solutions», Paris, 2001, CD-ROM.

87. Application of Cold Crucible Melting to NPP Waste Conditioning Using Basaltic Rocks [Text] / A.G. Ptashkin, I.A. Knyazev, O.A. Knyazev, [etc.] // 6th Int. Seminar on Primary and Secondary Side Water Chemistry of Nuclear Power Plants. – 16-19 May. – 2005. – Budapest, Hungary. – 2005. – CD-ROM. 5 p.

88. Phase Equilibria and Elements Partitioning in Zirconolite-Rich Region of Ca-Zr-Ti-Al-Gd-Si-O System [Text] / O.A. Knyazev, S.V. Stefanovsky, S.V. Ioudintsev, [etc.] // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1997. – V. 465. – P. 401-407.

89. Lashtchenova, T.N. Immobilization of Incinerator Ash in Synroc-Glass Material [Text] / T.N. Lashtchenova, S.V. Stefanovsky // Proc. IT3 Conf. Int. Conf. On Incineration and Thermal Treatment Technologies. May 11-15, 1998, Salt Lake City, 1998, P. 603-607.

90. Crystal forms in glass ceramics [Text] / R.A. Day, S. Moricca, M.W.A. Stewart, B.D. Begg, [etc.] // ICEM'05 The 10th Int. Conf. Environment Remediation and Radioactive Waste Management, Sept. 4-8, 2005, Glasgow, Scotland, 2005, ICEM05-1136. (нет названия публикации)

91. Glass Matrix/Pyrochlore Phase Composites for Nuclear Waste Encapsulation [Text] / A.A. Digeos, J.A. Valdez, K.E. Sikafus, [etc.] // J. Mater. Sci. – 2003. – V. 38. – P. 1597-1604.

92. Glass Forms for Alpha Waste Management [Text] / M.J. Kupfer, W.W. Schulz, C.W. Hobbick, J.E. Mendel // AIChE Symp. Ser. – 1976. – V. 72. – P. 90-97.

93. Development of a New Solidification Method for Wastes Contaminated by Plutonium Oxides [Text] / F. Komatsu, Y. Sawada, K. Ohtsuka, J. Ohuchi // Management of Alpha-Contaminated Wastes. – Vienna: IAEA. – 1981. – P. 325-337.

94. Komatsu, F. Microwave Solidification Treatment of Incinerated Ash Contaminated by Radioactive Materials [Text] / F. Komatsu, A. Takusagawa, T. Masaki // KOBE STEEL Eng. Rep. – 1983. – V. 33. – P. 1-5.

95. Palmer, C.R. Investigation of Vitreous and Crystalline Ceramic Materials for Immobilization of Alpha-Contaminated Residues [Text] / C.R. Palmer, G.B. Mellinger, J.M. Rusin. // Management of Alpha-Contaminated Wastes. – Vienna: – IAEA. – 1981. – P. 339-354.

96. Свойства плавленого шлака при термической переработке радиоактивных отходов на базе шахтной печи [Текст] / С.А. Дмитриев, Ф.А. Лифанов, С.В. Стефановский, И.А. Князев // Физ. хим. обраб. матер. – 1992. – № 1. – С. 68-70.

97. Characterization of Slag Product from Plasma Furnace for Unsorted Solid Radioactive Waste Treatment [Text] / S.A. Dmitriev, S.V. Stefanovsky, I.A. Knyazev, F.A. Lifanov // Mater. Res. Symp. Proc. – 1995. – V. 353. – P. 1323-1332.

98. Eschenbach, R.C. Glassy Slag from Rotary Hearth Vitrification [Text] / R.C. Eschenbach, C.G. Whitworth, W.S. Paulson // ACS Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII, Sept. 18-20, 1995, Atlanta, GA, 1995. CP95-12.

99. Womack, R.K. Using the Centrifugal Method for the Plasma-Arc Vitrification of Waste [Text] / R.K. Womack // JOM. – 1999. – № 10. – P. 14-16.

100. Slag Characterization Results from the Plasma Hearth Process Radioactive Bench-Scale Test Program [Text] / K.P. Carney, F.S. Felicione, C.C. Dwight // Proc. 1997 Int. Conf. Incineration and Thermal Treatment Technologies. Oakland, USA, 1997, P. 83-87.

101. Lamar, D.A. Demonstration of Graphite Electrode DC Arc Furnace for Treatment of Department of Energy Mixed Waste [Text] / D.A. Lamar, C.J. Freeman // Ibid. – P. 491-497.

102. Characterization of Solidified Products Yielded by Plasma Melting Treatment of Simulated Non-Metallic Radioactive Wastes [Text] / M. Nakashima, T. Fukui, N. Nakashio, [etc.] // J. Nucl. Sci. Technol. – 2002. – V. 39. – P. 687-694.

103. Stoch, P. Mossbauer Spectroscopy Study of the Crystallization of Vitrified Waste Incineration Ashes [Text] / P. Stoch // J. Non-Cryst. Solids. – 2004. – V. 345&346. – P. 153-156.

104. Mizuno, T. Study on Dissolution Behavior of Molten Solidified Waste [Text] / T. Mizuno, T. Maeda, T. Banba // JAERI – Conf., 2005, № 7, P. 225-229.

105. Comparison of Glassy Slag Waste Forms Produced in Laboratory Crucibles and in a Bench-Scale Plasma Furnace [Text] / X. Feng, D. J. Wronkiewicz, N. R. Brown, [etc.] // American Chemical Society Special Symposium Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VI, Sept. 19-21, 1994, Atlanta, GA, 1994.

106. Glassy Slags As Novel Waste Forms For Remediating Mixed Wastes with High Metal Contents/ X. Feng, D. J. Wronkiewicz, J. K. Bates, N. R. Brown, H. C. Buck, M. Gong, W. L. Ebert// ANL/CMT/CP-80571, Argonne National Laboratory, 1994. (что это)

107. Стефановский, С.В. Синтез, структура и свойства стекол и стеклокристаллических материалов на основе золы органических отходов [Текст] / С.В. Стефановский, Ф.А. Лифанов // Изв. АН СССР, Неорг. матер. – 1989. – Т.25. – № 3. – С. 502-506.

108. Лифанов, Ф.А. Фиксация в стекло радиоактивной золы [Текст] / Ф.А. Лифанов, С.В. Стефановский, И.А. Соколов // Glass'89. XV International Congress On Glass. Leningrad, 1989, Nauka, V. 3b, P. 202-205.

109. Лифанов, Ф.А. Силикатные стекла и стеклокерамика для иммобилизации радиоактивной золы с установки сжигания органических отходов [Текст] / Ф.А. Лифанов, С.В. Стефановский // Радиохимия. – 1990. – Т. 32. – № 3. – С 166-171.

110. Имобилизация радиоактивной золы в стекле [Текст] / Ф.А. Лифанов, С.В. Стефановский, О.Н. Цвешко, Т.Н. Лащенко // Физ. хим. стекла. – 1991. – Т.17. – № 5. – С. 810-815.

111. Исследование методом ИК спектроскопии структуры стекол, содержащих золу со-жженных радиоактивных отходов [Текст] / С.В. Стефановский, И.А. Иванов, А.Н. Гулин // Журн. прикл. спектр. – 1992. – Т. 57. – № 1-2. – С. 67-74.

112. Стефановский, С.В. Радиационные парамагнитные центры и структура силикатных стекол для иммобилизации золы сожженных радиоактивных отходов [Текст] / С.В. Стефановский, О.А. Труль // Журн. прикл. спектр. – 1992. – Т. 57. – № 3-4. – С. 322-326.

113. Stefanovsky, S. Glass forms for incinerator ash immobilization [Text] / S. Stefanovsky, F. Lifanov, I. Ivanov // XVI International Congress on Glass. – V. 3. – Madrid. – 1992. – P. 209-214.

114. Алой, А.С. Изучение стеклокристаллического материала на основе зольного остатка, имитирующего шлак плазменной шахтной печи для высокотемпературной переработки радиоактивных отходов [Текст] / А.С. Алой, С.А. Дмитриев, С.В. Стефановский // Препринт РИ-243 М., ЦНИИАтоминформ, 1995.

115. Стефановский, С.В. ЭПР ионов железа, марганца, меди и радиационных центров в многокомпонентных стеклах и стеклокристаллических материалах [Текст] / С.В. Стефановский // Журн. прикл. спектр. – 1995. – Т. 62. – № 6. – С. 150-156.

116. Incorporation of radioactive ashes into glass-like ceramic matrices [Text] / A.S. Aloy, B.S. Kuznetsov, T.I. Kolycheva, [etc.] // Proc. Fifth International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation ICEM '95. Berlin, Germany, 1995, P. 1117-1119.

117. Lashtchenova, T.N. Incorporation of Radon Incinerator Ash in Glass and Glass-Crystalline Materials [Text] / T.N. Lashtchenova, S.V. Stefanovsky, F.A. Lifanov // Waste Management '97 Proc. Int. Symp. Tucson, AZ, 1997, CD-ROM.

118. Алой, А.С. Изучение стеклокристаллического материала на основе зольного остатка, имитирующего шлак плазменной шахтной печи для высокотемпературной переработки радиоактивных отходов [Текст] / А.С. Алой, С.А. Дмитриев, С.В. Стефановский // Физ. хим. об-раб. матер. – 1997. – № 1. – С. 83-91.

119. Остекловывание зольного остатка печи сжигания с эвдиалитовым концентратом [Текст] / Т.Н. Лащенко, О.В. Толстова, С.В. Чижевская, С.В. Стефановский // Нелинейные явления в открытых системах. Сб. науч. тр. под ред. Л.Н. Лупичева. М.: Гос. ИФТП. – 2000. – вып. № 11. – С. 159-169.

120. Chernyshov, A.A. Structural materials science end-station at the Kurchatov synchrotron radiation source: Recent instrumentation upgrades and experimental results [Text] / A.A. Chernyshov, A.A. Veligzhanin, Y.V. Zubavichus // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A – 2009. – V. 603. – P. 95-105.

121. Ravel, B. ATHENA, ARTEMIS, NEPHEAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT [Text] / B. Ravel, M. Newville // *J. Synchrotron Rad.* – 2005. – V. 12, – 537-541.
122. Ankudinov, A.L. Relativistic spin-dependent X-ray absorption theory [Text] / A.L. Ankudinov, J.J. Rehr // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56. – 1712-1716.
123. Weber, W.J. Alpha Irradiation Effects in Ca<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> [Text] / W.J. Weber, R.B. Gregor // *Nucl. Instrum. Method B.* – 1990. – V. 46. – P. 160-164.
124. Apatitic Waste Forms: Process Overview [Text] / J. Carpena, F. Audubert, D. Bernache, [etc.] // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1998. – V. 506. – P. 543-549.
125. Boatner, L.A. Monazite [Text] / L.A. Boatner, B.C. Sales // *Radioactive Waste Forms for the Future*. Eds. W. Lutze and R.C. Ewing. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V. 1988. P. 495-564.
126. Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, and SiO<sub>2</sub> on Nepheline Formation in Borosilicate Glasses: Chemical and Physical Correlations [Text] / H. Li, P. Hrma, J.D. Vienna, [etc.] // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2003. – V. 331. – P. 202 – 216.
127. Остекловывание имитатора высокоактивных железоалюминатных отходов в хо-лодном тигле [Текст] / А.П. Кобелев, С.В. Стефановский, В.В. Лебедев и др. // *Атомная энергия.* – 2010. – Т. 108. – вып. 1. – С. 26-30.
128. Остекловывание имитатора отходов завода в Саванна Ривере (США) с высоким со-держанием железа и алюминия на стендовой и промышленной установках с холодным тиглем [Текст] / А.П. Кобелев, С.В. Стефановский, В.В. Лебедев и др. // *Атомная энергия.* – 2008. – Т.104. – вып. 5. – С. 291-295.
129. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соеди-нений [Текст] / К. Накамото // Пер. с англ. под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир. – 1966. – 411 с.
130. Wong J. Glass Structure by Spectroscopy [Text] / J. Wong, C.A. Angell//Marcel Dekker, Inc. New York – Basel. – 1976. – 863 p.
131. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры минералов [Текст] / И.И. Плюснина // М.: Издательство Московского университета. – 1977. – 175 с.
132. Инфракрасные спектры щелочных силикатов // Под ред. А.Г. Власова и В.А. Флоринской, Л.: Химия - 1970.
133. <http://rruff.info>.
134. Анфилогов, В.Н. Силикатные расплавы [Текст] / В.Н. Анфилогов, В.Н. Быков, А.А. Осипов // М.: Наука. – 2005. – 357 с.
135. Чеховский, В.Г. Интерпретация ИК спектров щелочноборатных стекол [Текст] / В.Г. Чеховский // *Физ. Хим. Стекла.* – 1985. – Т. 11. – № 1. – С. 24-32.
136. Колесова, В.А. Колебательные спектры и структура щелочноборатных стекол [Текст] / В.А. Колесова // *Физ. и хим. стекла.* – 1986. – Т. 12. – № 1. – С. 4-13.
137. Herman, C.C. Summary of Results for Expanded Macrobath [Text] / Variability Study, Report WSRC-TR-2001-00511. – 2001. – P. 280.
138. Veal, B.W. Actinides in Silicate Glasses [Text] / B.W. Veal, J.N. Mundy, D.J. Lam // *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, A.J. Freeman and G.H. Lander (eds), Else-vier Science Publishers, B.V., 1987, P. 271-309.

139. Hess, N.J. X-ray Absorption Fine Structure of Aged, Pu-Doped Glass and Ceramic Waste Forms [Text] / N.J. Hess, W.J. Weber, S.D. Conradson // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1998. – V. 506. – P. 169-176.

140. Valence State and Speciation of Uranium Ions in Borosilicate Glasses with a High Iron and Aluminum Content [Text] / S.V. Stefanovsky, A. A. Shiryaev, J.V. Zubavitchus, [etc.] // Glass Phys. Chem. – 2009. – V. 35. – № 2. – P. 141-148.

141. Structural Environments of Incompatible Elements in Silicate Glass / Melt Systems: II. UV, UV, and UVI [Text] / F. Farges, C.W. Ponader, G. Calas, G.E. Brown, Jr. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1992. – V. 56. – P. 4205-4220.

142. Johnson, L.H. Spent Fuel [Text] / L.H. Johnson, D.W. Shoesmith // Radioactive Waste Forms for the Future, W. Lutze and R.C. Ewing (eds), Elsevier Science Publishers B.V. – 1988. – P. 635-698.

143. X-ray Absorption Fine Structure of Samarium-Doped Borate Glasses [Text] / Y. Shimi-zugawa, N. Sawaguch, K. Kawamura, K. Hirao // J. Appl. Phys. – 1997. – V. 81. – P. 6657-6661.

144. Optical Properties and Valence State of Sm Ions in Aluminoborosilicate Glass Under  $\beta$ -Irradiation [Text] / E. Malchukova, B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – V. 353. – P. 2397-2402.

145. Calas, G. Coordination of iron in oxide glasses through high-resolution K-edge spectra: Information from the pre-edge [Text] / G. Calas, J. Petiau // Solid State Comm. – 1983. – V. 48. – № 7. – P. 625-629.

146. Binsted, N. Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy of silicate minerals and glasses. J. Phys. Colloques [Text] / N. Binsted, G.N. Greaves, C.M.B. Henderson // 1986. – V. 47. – № 8. – P. 837-840. <http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:19868160>.

147. On the coordination of iron ions in sodium borosilicate glasses: III. An EXAFS investigation [Text] / G. Licheri, G. Paschina, G. Piccaluga, [etc.] // J. Non-Cryst. Solids. – 1985. – V. 72. – P. 211-220.

148. Greaves, G.N. EXAFS and the structure of glass [Text] / G.N. Greaves // J. Non-Cryst. Solids. – 1985. – V. 71. – № 1-3. – P. 203-217.

149. EXAFS and NEXAFS studies of cation environments in oxide glasses [Text] / G.E. Brown, Jr., G.A. Waychunas, C.W. Ponader, [etc.] // J. Phys. Colloq. – 1986. – V. 47. – № 8. – P. C8-661–C8-668.

150. Уэллс, А. Структурная неорганическая химия. [Текст] / А. Уэллс // М.: Мир. – 1987. – Т.2. – 696 с.

151. On the local coordination of Fe in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-glass and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-glass ceramic systems containing Pb, Na and Si [Text] / F. Pinakidou, M. Katsikini, E.C. Paloura, // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – V. 353. – P. 2717-2733.

152. Миловский, А.В. Минералогия. [Текст] / А.В. Миловский, О.В. Кононов // М.: Изд-во МГУ. – 1982. – 312 с.

153. Griscom, D.L. Electron spin resonance in glass [Text] / D.L. Griscom // J. Non-Cryst. Solids. – 1980. – V. 40. – P. 211-272.

154. Клява, Я.Г. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел. [Текст] / Я.Г. Клява // Рига: Зинатне, 1988, 320 с.

155. Kurkjian, C.R. Co-ordination of Fe<sup>3+</sup> in glass [Text] / C.R. Kurkjian, E.A. Sigety // *Phys. Chem. Glasses.* – 1968. – V. 9. – P. 73-83.
156. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры силикатов. [Текст] / И.И. Плюснина // М.: Изд-во МГУ. – 1967. – 189 с.
157. M. Wilke, J. Dubrail, and S. Simon, XAFS of Hf in Silicate Glasses and Minerals, Helm-holtzzentrum Potsdam – Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Annual Report, Potsdam, Germany (2010), [http://photon-science.desy.de/annual\\_report/files/2010/20101092.pdf](http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2010/20101092.pdf). Электронный ресурс
158. XAFS of Pu and Hf LIII Edge in Lanthanide-Borosilicate Glass [Text] / A.A. Shiryaev, Ya.V. Zubavichus, S.V. Stefanovsky, [etc.] // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2009. – V. 1193. – P. 259-26.
159. Hafnium Environment in LaBS and ABS Glasses for Plutonium Immobilization [Text] / A.A. Shiryaev, Ya.V. Zubavichus, S.V. Stefanovsky, [etc.] // XXII International Congress on Glass, Sept. 20-25, Bahia, Brazil, 2010, Book of Abstracts, 2010, P. 114.
161. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides [Text] / R.D. Shannon // *Acta Cryst.* – A32. – 751-767 (1976).
162. Loopstra, B.O. The structure of some alkaline-earth metal uranates [Text] / B.O. Loopstra, H.M. Rietveld // *Acta Cryst. B.* – 1969. – V. 25. – P. 787-791.
163. Hess, N.J. X-ray Absorption Fine Structure of Aged, Pu-Doped Glass and Ceramic Waste Forms [Text] / N.J. Hess, W.J. Weber, S.D. Conradson // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1998. – V. 506. – P. 169-176.
164. Local Structure and Charge Distribution in the UO<sub>2</sub>-U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> System [Text] / S.D. Conradson, D. Manara, F. Wastin, [etc.] // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 6922-6935.
165. Valence State and Speciation of Uranium Ions in Borosilicate Glasses with a High Iron and Aluminum Content [Text] / S.V. Stefanovsky, A.A. Shiryaev, Y.V. Zubavichus, [etc.] // *Glass Phys. Chem.* – 2009. – V. 35. – № 2. – P. 141-148.
166. Cold Crucible Vitrification of the Savannah River Site SB2 HLW Surrogate at High Waste Loading [Text] / S.V. Stefanovsky, J.C. Marra, A.A. Shiryaev, Y.V. Zubavichus // *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A.* – 2009. – V. 50 (1). – P. 47-52.