

УДК 546.799

© 2020

## ИММОБИЛИЗАЦИЯ УРАНА В КАМНЕЛИТЫХ МАТРИЦАХ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТА И УРАНСОДЕРЖАЩИХ $Al_2O_3$ И $SiO_2$

*С.А. Кулюхин, В.В. Кулемин, К.В. Мартынов, Е.П. Красавина,  
М.П. Горбачёва, И.А. Румер, В.Б. Крапухин  
Россия, г. Москва, Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

Исследована возможность иммобилизации урана в камнелитых матрицах, полученных в результате сплавления базальта и урансодержащих коллекторов на основе  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Установлено, что в результате сплавления базальта с  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  получают матрицы, содержащие в качестве основных фаз следующие: шпинель, плагиоклаз и стекло для  $Al_2O_3$  и  $CaSiO_3$ ,  $SiO_2$ , стекло, отдельные фрагменты шпинели и дендритовидные кристаллы для  $SiO_2$ . Рентгенофазовый анализ  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , содержащих 30 масс. %  $UO_2(NO_3)_2$ , показал, что после их термической обработки на воздухе в течение 5 ч при температуре 973 К уран в их составе находится только в виде  $UO_3$ . Получены данные по выщелачиванию урана в  $H_2O$  из  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  после их термической обработки, а также после их сплавления с базальтом.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: КАМЕННОЕ ЛИТЬЁ, ОКСИД АЛЮМИНИЯ, СИЛИКАГЕЛЬ, УРАН, ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

Все перспективы развития атомной энергетики полностью зависят от решения вопросов, связанных со следующими основными проблемами: безопасной эксплуатацией АЭС, безопасным обращением с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) и безопасным обращением с радиоактивными отходами (РАО). Учитывая высокую экологическую опасность РАО, в настоящее время сохраняет актуальность проблема их хранения и захоронения, при этом особое внимание уделяется высокоактивным отходам (ВАО). В качестве одного из перспективных материалов для изготовления контейнеров для остеклованных ВАО рассматривается каменное литьё (КЛ), обладающее радиационной и коррозионной стойкостью, водостойкостью, высокими прочностными характеристиками, устойчивостью к воздействию агрессивных сред, хорошей способностью к формованию [1–6]. К сожалению, различие в коэффициентах термического расширения стекла и каменного литья приводит при остывании контейнера, заполненного жидким стеклом, к растрескиванию как стеклоблока, так и камнелитого контейнера из-за возникновения напряжений на участках

соприкосновения стекла и материала контейнера [1]. В работе [1] для решения данной проблемы предложено использовать на внутренней поверхности камнелитого контейнера гарнизаж из базальтовой ваты.

Размещение готового стеклянного блока с ВАО в камнелитом контейнере также сталкивается с рядом сложностей, связанных с невозможностью достижения точного совпадения форм стеклоблока и контейнера. При этом следует учесть, что механическая обработка готового стеклоблока, содержащего ВАО, затруднительна. Поэтому, даже при соблюдении всех технологических процедур при упаковке остеклованных ВАО (подача контейнера в погрузочно-разгрузочную зону, стыковка с загрузочным устройством, заполнение контейнера, расстыковка, установка крышки и ее уплотнение, контроль герметичности уплотнения), между стеклоблоком и внутренней поверхностью контейнера неизбежно возникают пустоты вследствие несовпадения их форм или напряжений из-за несовпадения их коэффициентов термического расширения.

Для устранения вышеуказанных слож-

ностей при размещении остеклованных ВАО в камнелитем контейнере можно вместо стекла в качестве матрицы для хранения ВАО использовать каменное литьё. В этом случае при заливке тождественного материалу контейнера расплавленного минерального материала с температурой 1573 К во внутреннюю полость контейнера произойдет частичное плавление стенок контейнера, которое из-за быстрого снижения температуры КЛ на границе расплав-стенка контейнера не приведёт к полному разрушению стенок контейнера толщиной 25–30 мм. Одновременно при остывании произойдет прочное сцепление материала матрицы, содержащей РАО, со стенками контейнера. После снижения температуры внутри контейнера ниже температуры плавления КЛ сверху можно залить слой расплава чистого КЛ любой толщины, который после остывания герметизирует массив с РАО, в результате чего получается монолитный блок из КЛ, внутри которого помещены РАО.

Учитывая, что по своей природе КЛ близко к большинству горных базальтовых пород, можно предположить, что при длительном контакте контейнеров с горными породами не будет происходить коррозии поверхности контейнеров из-за разности физико-химических свойств материалов породы и контейнера.

Недостатком базальтоподобных матриц для иммобилизации РАО является низкая растворимость большинства компонентов радионуклидов в алюмосиликатных расплавах [7]. Этот недостаток можно устранить, если в качестве носителя радионуклидов использовать неорганические коллекторы, которые смешиваются с базальтовой шихтой и плавятся совместно. При этом часть радионуклидов растворяется в расплаве и после его охлаждения фиксируется в базальтовом стекле. Но большая часть радионуклидов образует собственные или смешанные с породобразующими компонентами фазы, которые распределяются равномерно в объёме базальтовой матрицы. В этом случае базальтовая камнелитая матрица служит физическим изолятором элементов РАО от внешней среды.

В связи с вышесказанным, цель данной работы состояла в изучении возможности иммобилизации радиоактивных элементов (на примере урана) в камнелитых матрицах, полу-

ченных в результате сплавления базальта и урансодержащих коллекторов на основе  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  марки "х.ч.", дистиллированную воду, гранулированные силикагель марки КСКГ (ГОСТ 3956–76) с размером гранул 1–3 мм и  $Al_2O_3$  (ТУ 2163-004-81279872-01) в виде шариков диаметром 3–8 мм.

Импрегнирование гранулированных  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  проводили методом пропитки матриц водными растворами  $UO_2(NO_3)_2$  с последующим модифицированием полученных прекурсоров. Объём раствора составлял ~50 % свободного объёма  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Количество  $UO_2(NO_3)_2$  в водном растворе соответствовало его содержанию в гранулированных  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , равному 30 масс. %, что составляло ~14,3 масс. % урана. Модифицирование прекурсоров проводили путем их нагревания на воздухе в течение 5 ч при температуре 973 К.

В работе исследованы камнелитые матрицы, полученные сплавлением порошкообразного базальта с урансодержащими  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ .

Приготовление исходной смеси для сплавления осуществляли следующим образом. Куски базальта, а также гранулы  $Al_2O_3$  измельчали до порошкообразного состояния с помощью щековой мельницы.  $SiO_2$  использовался в экспериментах без какой-либо механической обработки. Для сплавления готовили исходные смеси, в которых массовое отношение базальт : коллектор равнялось 1 : 1.

Плавление проводили на воздухе в корундовых тиглях при медленном нагревании до температуры 1623 К с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Скорость нагрева и охлаждения составляла 120 °С/ч. Нагревание проводили в муфельной печи марки "ЭКПС" (Россия). После охлаждения плава до комнатной температуры (298–303 К) из образовавшейся камнелитой матрицы вырезали образцы для проведения физико-химических исследований.

Элементный состав камнелитых матриц, полученных сплавлением базальта с урансодержащими  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , изучали методом

рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), который выполнялся на цифровом сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy 450 и детекторами вторичных и обратнорассеянных электронов для получения изображений. Анализ осуществлялся при ускоряющем напряжении на вольфрамовом катоде 20 кВ и токе поглощённых электронов на кобальте 0,3 нА. Угол отбора рентгеновского излучения составлял 35°, фокусное расстояние между образцом и детектором – 25 мм. Контроль правильности анализа для каждого образца производили путем сравнения со стандартными образцами. Расчёт результатов анализов проводился с помощью программы INCA Suite v. 4.15 из пакета программ The Microanalysis Suite Issue 18d + SP3. Элементный состав представлен в форме содержания компонентов (оксидов). Содержание кислорода рассчитывалось по стехиометрии.

Порошкообразные рентгенограммы модифицированных прекурсоров  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , содержащих соединения урана, получали на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS фирмы "Malvern Panalytical" (Netherlands) при следующих параметрах: излучение  $CuK\alpha$  (длина волны 1,542 Å), Ni фильтр, 40 кВ, 15 мА. Для каждого образца порошковые рентгенограммы снимали по 3 раза при скорости сканирования 0,27 с<sup>-1</sup> и шаге сканирования 2θ, равном 0,011 град.

Эксперименты по выщелачиванию урана в  $H_2O$  из камнелитых матриц, полученных сплавлением  $Al_2O_3$ -14,3%U и  $SiO_2$ -14,3%U с базальтом, проводили при температуре 298 К в течение 24 ч. Содержание урана в выщелатах определяли методом масс-спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре марки iCAP Qc ("Thermo Scientific", США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты по сплавлению базальта с чистым  $Al_2O_3$  показали, что в результате сплавления порошкообразных базальта и  $Al_2O_3$  образуются фазы шпинели, обогащённой Mg, Al, Cr и Fe (рис. 1: точки 1–4, 8, 10), основного плагиоклаза (битовнита) (рис. 1:

точки 5–7, 12) и K-Na алюмосиликатного стекла (рис. 1: точка 9). Компонентный состав фаз соответствующей матрицы в пересчёте на оксиды приведён в табл. 1.

При сплавлении базальта с чистым  $SiO_2$  образуются фазы кварца (рис. 2: точки 3, 8, 10, 11, 13), шпинели, обогащённой Mg, Al, Cr и Fe (рис. 2: точки 1, 2), и K-Na алюмосиликатного стекла (рис. 2: точки 4, 5, 9, 12, 14, 15). Компонентный состав фаз соответствующей матрицы в пересчёте на оксиды приведён в табл. 2.

Образование стекломинеральной матрицы в результате сплавления базальта как с  $Al_2O_3$ , так и с  $SiO_2$  представляло интерес для изучения возможности иммобилизации урана (как имитатора Np, Pu).

Предварительные эксперименты по сплавлению базальта с нитратом уранила показали, что в результате газовой выделения в процессе нагрева смеси происходит образование пористой матрицы с большими кавернами.

Известно, что прокаливание нитратов U, Np и Pu на воздухе при температуре выше 600 К приводит к образованию различных по составу оксидов, которые можно использовать в процессе сплавления с базальтом [8]. Однако в процессе высокотемпературного разложения нитратов образуются порошки с микро- и наноразмерными частицами, работа с которыми очень затруднена и требует сложного оборудования. Исходя из этого, наиболее подходящей последовательностью операций является следующая: 1) пропитка  $Al_2O_3$  или  $SiO_2$  водными растворами нитрата уранила (аналога Np, Pu); 2) прокаливание на воздухе в течение 5 ч при 973 К; 3) сплавление с порошкообразным базальтом на воздухе в течение 5 ч при 1623 К.

Исследование порошковых дифрактограмм  $Al_2O_3$ -14,3%U и  $SiO_2$ -14,3%U, прокалённых на воздухе в течение 5 ч при 973 К, показало, что уран в составе матриц находится в виде  $UO_3$  (рис. 3) [9].

На рис. 4 приведено СЭМ-изображение в обратнорассеянных электронах камнелитых матриц, полученных в результате сплавления базальта с урансодержащим  $Al_2O_3$  на воздухе в течение 5 ч при 1623 К. Элементный анализ (табл. 3) показал, что в результате сплавления базальта и  $Al_2O_3$ , содержащего уран, получи-

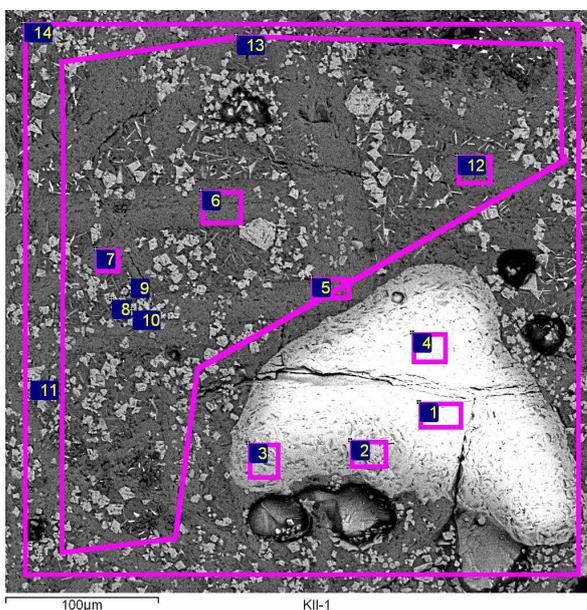


Рис. 1. СЭМ-изображение в обратнорассеянных электронах сплава базальта с  $Al_2O_3$  в массовом отношении 1 : 1

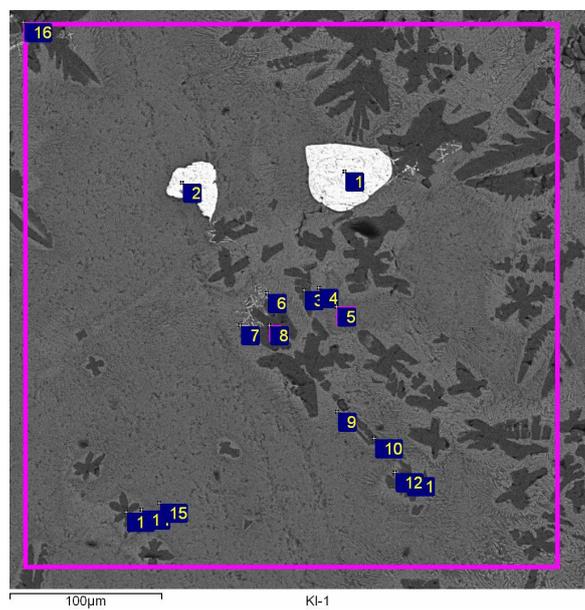


Рис. 2. СЭМ-изображение в обратнорассеянных электронах сплава базальта с  $SiO_2$  в массовом отношении 1 : 1

Таблица 1

Компонентный состав фаз и валовый (средний) компонентный состав участков камнелитых матриц, полученных в результате сплавления базальта с  $Al_2O_3$  (порошок) в массовом отношении 1 : 1, в пересчёте на оксиды

Фаза	Номер на рис. 2	Оксид (масс.%)										
		$Na_2O$	$MgO$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$K_2O$	$CaO$	$TiO_2$	$Cr_2O_3$	$MnO$	$FeO$	Сумма
Шпинель Ia	1	0,11	13,31	20,73		0,05	0,14	0,38	44,11	0,68	21,89	101,39
	4		14,55	22,87	0,11	0,07	0,03	0,37	40,43	0,84	21,66	100,93
Шпинель Ib	2		18,32	45,70	0,42	0,05	0,09	0,32	14,19	0,40	19,27	98,77
	3	0,02	17,93	45,91	0,22	0,01	0,13	0,27	10,70	0,45	20,68	96,30
Шпинель II	8	0,27	18,03	50,85	1,05	0,06	0,13	0,87	0,79	0,38	23,41	95,82
	10	0,02	18,40	51,18	0,60	0,09	0,07	0,85	0,90	0,46	23,98	96,54
	11	0,06	18,63	54,73	0,24	0,05	0,25	1,02	1,02	0,30	23,48	99,77
Плагиоклаз	5	2,29	0,52	29,49	49,39	0,30	14,79	0,66		0,02	1,30	98,77
	6	1,80	0,26	31,65	46,02	0,11	16,30	0,16	0,05		1,14	97,49
	7	1,89	0,31	31,63	45,66	0,20	15,95	0,11	0,07		1,19	97,01
	12	2,19	0,33	31,72	47,43	0,14	15,54	0,16		0,11	1,39	99,00
Стекло	9	2,32	2,38	20,78	53,30	1,54	4,53	2,22	0,14	0,27	5,31	92,78
Средний 1	13	2,29	3,45	30,04	44,89	0,78	8,13	1,54	0,18	0,06	6,11	97,49
Средний 2	14	1,90	6,24	31,52	36,20	0,65	6,19	1,09	5,17	0,07	9,77	98,80

Таблица 2

Компонентный состав фаз и валовый (средний) компонентный состав участков камнелитых матриц, полученных в результате сплавления базальта с SiO<sub>2</sub> в массовом отношении 1 : 1, в пересчёте на оксиды

Фаза	Номер на рис. 1	Оксид (масс.%)										
		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	Сумма
Шпинель	1	0,14	16,04	3,51	0,34	0,02		0,29	43,82	0,89	32,68	97,73
	2		15,66	2,66	0,43	0,10	0,16	0,38	45,34	0,33	31,30	96,35
Стекло	4	1,64	6,25	10,09	58,41	0,56	8,86	1,78	0,19	0,14	8,58	96,50
	5	3,12	3,45	7,90	69,43	0,86	5,24	1,30	0,22		7,33	98,86
	9	1,78	7,77	9,01	59,87	0,57	10,27	1,38	0,24	0,28	8,06	99,22
	12	1,56	8,06	9,41	61,28	0,59	9,68	1,42	0,07	0,05	8,24	100,36
	14	1,32	7,50	9,22	57,92	0,37	9,53	1,37	0,28		8,23	95,76
	15	1,87	3,62	7,79	69,36	0,69	5,22	1,14	0,36		7,41	97,47
Кварц	3	0,92	0,46	2,84	91,09	0,06	1,52	0,28		0,08	1,46	98,70
	8	0,60	0,03	1,30	97,01	0,04	0,30	0,38	0,03		0,29	99,98
	10	0,80	0,12	2,00	91,74		0,72	0,38	0,15		0,23	96,14
	11	0,82	0,52	2,32	87,36	0,13	1,16	0,39	0,02	0,05	1,33	94,1
	13	0,85	0,06	1,81	96,53	0,03	0,32	0,24			0,58	100,43

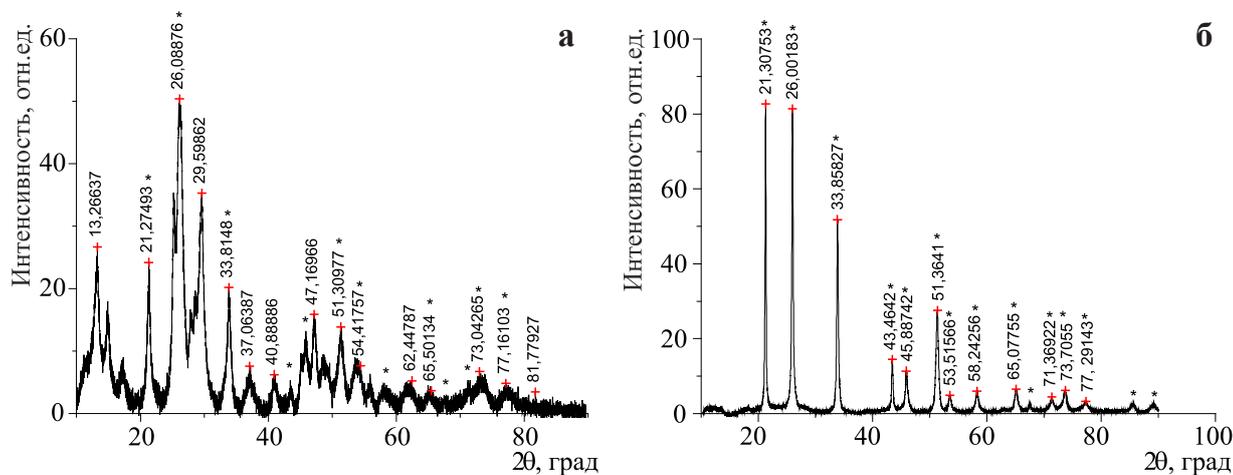


Рис. 3. Порошковые рентгенограммы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-14,3%U (а) и SiO<sub>2</sub>-14,3%U (б), полученных после термической обработки на воздухе в течение 5 ч при 973 К соответствующих прекурсоров (\* – рефлексы UO<sub>3</sub> [9])

лись камнелитые матрицы, основными фазами которых являются шпинель (рис. 4: точки 5, 8, 10, 13, 16, 17, 18), плагиоклаз (рис. 4: точки 2, 4, 9, 11, 12) и урансодержащее стекло (рис. 4: 2, 6,

14, 15). Соотношения и размер кристаллов этих фаз отличаются от аналогичной камнелитой матрицы без урана, описанной выше. Прежде всего, это отличие заключается в том, что размер

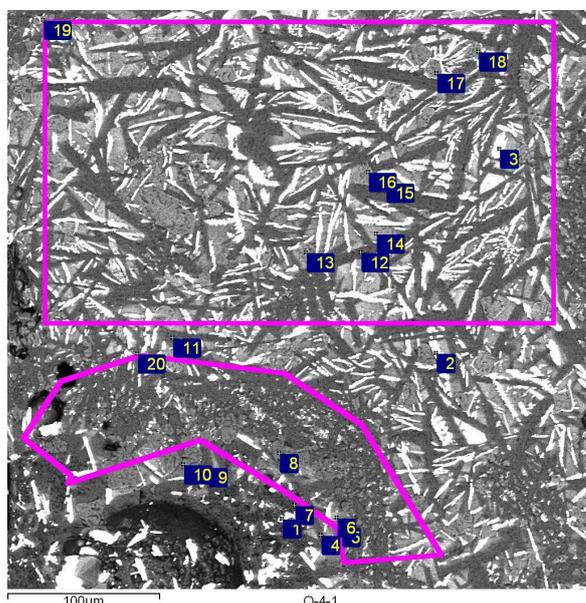


Рис. 4. СЭМ-изображение в обратнорассеянных электронах сплава базальта с уранодержащим  $Al_2O_3$  в массовом отношении 1 : 1

и количество кристаллов плагиоклаза в уранодержащей матрице оказались существенно меньше, а количество стекла, напротив, существенно больше, чем в безурановой матрице. Таким образом, добавление урана стабилизирует базальтовый расплав и подавляет рост главного лейкократового минерала – плагиоклаза.

Кроме урана, содержащегося в стекле, по образцу равномерно распределен уран в форме кристаллического оксида (рис. 4: точка 1), а также он связан с ильменитом (рис. 4: точка 3). В образце присутствуют также отдельные, не полностью растворившиеся в расплаве фрагменты  $Al_2O_3$  (рис. 4: точка 7).

В составе матрицы присутствуют фрагменты с различным содержанием урана. В наиболее концентрированной форме (97 масс. %  $UO_3$ ) уран выделился в виде оксидной кристаллической фазы, локализованной на не растворившемся в расплаве фрагменте коллектора  $Al_2O_3$ .

Помимо фазы коллектора  $Al_2O_3$  ураном также заметно обогащена фаза титансодержащего сложного оксида, предположительно

ильменита. Она содержит до 62 масс. %  $UO_3$  (точка 3).

В отличие от  $Al_2O_3$  и ильменита фазы новообразованной бесхромовой шпинели ( $Mg_{0.91}Al_{1.62}Fe_{0.55}O_8$ ) и основного плагиоклаза (битовнит,  $Na_{0.20}Ca_{0.72}Al_{1.66}Si_{2.28}O_8$ ) практически не содержат урана. Небольшие превышения содержания урана в этих фазах связаны с захватом в зону анализа уранодержащих фаз (стекла и ильменита).

В фазе стекла уран распределён неравномерно, и его содержание находится приблизительно в диапазоне от 5 до 10 масс. %  $UO_3$ .

На рис. 5 приведено СЭМ-изображение камнелитой матрицы, полученной в результате сплавления базальта с  $SiO_2$ , содержащим уран, на воздухе в течение 5 ч при 1623 К. В результате сплавления базальта с уранодержащим  $SiO_2$  образуются камнелитые матрицы, основными фазами которых являются  $CaSiO_3$  (рис. 5: точки 1–3),  $SiO_2$  (рис. 5: точки 4–6) и уранодержащее стекло (рис. 5: 11–15). Кроме этого, присутствуют отдельные фрагменты шпинели (рис. 5: точки 16, 17), а также дендритовидные кристаллы (рис. 5: точки 8–10). Компонентный состав фаз соответствующей матрицы в пересчете на оксиды приведён в табл. 4.

Высокое содержание урана в фазах  $CaSiO_3$  и  $SiO_2$  обусловлено тем фактом, что уран в систему вносили в виде  $SiO_2-14,3\%U$ , который не полностью растворился в расплаве базальта.

На границе кристаллов  $CaSiO_3$  и  $SiO_2$  присутствуют дендритовидные кристаллы. При этом они есть не только в кайме включения, но и распределены по стеклу, только там они мельче. Относительно их минералогической принадлежности и состава что-то конкретное сказать затруднительно.

Также в системе присутствуют два типа стекла: тип I – стекло, образовавшееся из расплава, обогащённого ураном при кристаллизации дендритовидных кристаллов; тип II – базальтовое стекло.

Поскольку в дендритовидных кристаллах урана явно меньше, чем в фазе стекла, можно сделать вывод, что при образовании дендритовидных кристаллов уран отжимается в расплав и обогащает стекло вокруг кристаллов по сравнению с его средним содержанием в базальтовом расплаве и стекле.

Таблица 3

Компонентный состав фаз и валовый (средний) компонентный состав участков камнелитых матриц, полученных в результате сплавления базальта с  $Al_2O_3$ , содержащего уран, в массовом отношении 1 : 1, в пересчёте на оксиды

Фаза	Номер на рис. 4	Оксид (масс.%)											Сумма
		$Na_2O$	$MgO$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$K_2O$	$CaO$	$TiO_2$	$Cr_2O_3$	$MnO$	$FeO$	$UO_3$	
Плагиоклаз	4	2,50	0,78	29,83	51,38	0,36	13,05	0,71			1,23	1,56	101,4
	9	1,83	0,16	30,47	45,49	0,25	15,48	0,10		0,03	0,87	0,46	95,14
	11	2,32	0,47	29,64	48,90	0,42	13,70	0,43			1,62	1,31	98,8
	12	2,42	0,36	30,82	49,22	0,12	14,97	0,36		0,05	0,61	0,25	99,18
Стекло	2	2,03	4,77	14,23	48,53	1,74	1,60	1,82		0,05	4,00	17,28	96,06
	6	2,13	2,36	16,70	57,22	2,43	2,54	2,49	0,18	0,15	2,45	4,85	93,51
	14	2,08	6,12	17,78	59,09	1,83	3,38	1,52	0,07	0,30	1,81	6,00	99,98
	15	2,45	3,19	13,76	59,63	1,75	3,61	2,68		0,19	2,63	9,46	99,34
Шпинель	5	0,27	19,35	52,83	0,18		0,16	0,60	0,58	0,29	20,66		94,91
	8		18,08	51,25	0,34	0,04	0,11	0,60	0,20	0,17	20,9	0,26	91,97
	10	0,21	23,02	58,77	1,32	0,10		0,57	0,35	0,35	21,89	0,37	106,95
	13	0,11	24,63	46,91	0,41			0,57	0,26	0,53	25,89	0,38	99,69
	16	0,22	25,14	50,43	0,32		0,08	0,56	0,38	0,44	26,43		104,01
	17	0,50	21,51	44,55	0,73		0,32	0,53	0,13	0,42	26,37	0,15	95,21
	18	0,11	23,61	46,01	1,36	0,12	0,16	0,88	0,15	0,11	25,55	4,13	102,19
$Al_2O_3$	7	0,71	0,27	77,62	18,37		4,57	0,15			3,86		105,55
$UO_3$	1	0,34	0,18	6,40	2,70		0,34	0,09			0,70	97,00	107,84
$UO_3$ + ильменит	3	0,33	1,37	4,33	12,21	0,12	0,44	5,30	0,28	0,19	10,52	61,90	96,98
Средний 1	19	2,36	3,54	22,68	44,25	0,90	7,41	1,45	0,03		5,64	11,18	97,01
Средний 2	20	1,38	5,29	33,71	34,91	0,29	8,68	0,72	0,12	0,22	6,91	4,15	99,00

Фаза шпинели вообще не содержит урана.

С целью практического применения полученных матриц представляло интерес изучение выщелачивания урана из образцов в воду и сравнение их с данными для выщелачивания урана из  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ .

В результате проведённых исследований установлено, что через 24 ч контакта КЛ- $Al_2O_3$ -14,3%U и КЛ- $SiO_2$ -14,3%U с  $H_2O$  при 298 К величина выщелачивания урана из исследованных образцов равняется  $\sim 7,7 \cdot 10^{-6}$  г U/(г·сут) и  $\sim 2,5 \cdot 10^{-7}$  г U/(г·сут), соответственно. При равных условиях через 24 ч контакта  $Al_2O_3$ -

14,3%U и  $SiO_2$ -14,3%U с  $H_2O$  при 298 К величина выщелачивания урана из исследованных образцов равняется  $\sim 1,3 \cdot 10^{-4}$  г U/(г·сут) и  $\sim 7,3 \cdot 10^{-4}$  г U/(г·сут), соответственно. Степень выщелачивания урана в воду из камнелитой матрицы уменьшается более чем в 15 раз для системы с  $Al_2O_3$  и на три порядка для системы с  $SiO_2$ , в результате сплавления базальта с  $Al_2O_3$ -14,3%U и  $SiO_2$ -14,3%U. Резкое уменьшение степени выщелачивания U из камнелитой матрицы может быть объяснено следующими причинами. Во-первых, камнелитая матрица имеет меньшую пористость по сравнению с

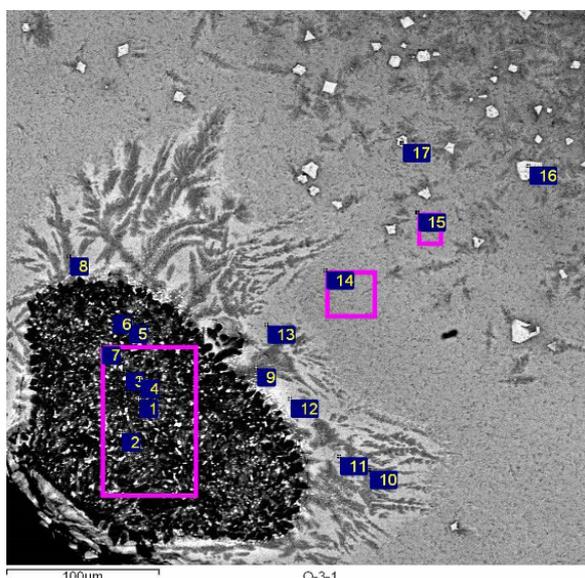


Рис. 5. СЭМ-изображение в обратнорассеянных электронах сплава базальта с урансодержащим  $\text{SiO}_2$  в массовом отношении 1 : 1

$\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Снижение размеров пор приводит к большему затруднению проникновения молекул воды во внутренние поры и, следовательно, к центрам кристаллизации урана. Во-вторых, в отличие от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , в которых уран находится в виде  $\text{UO}_3$ , в камнелитой матрице уран может входить в состав минералов, имеющих меньшую растворимость в воде по сравнению с  $\text{UO}_3$  (0,001–0,002 г/л при 373–923 К [10]),  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,009 г/л при 298 К [11]) и другими гидратами  $\text{UO}_3$ . Вероятно, существуют и другие причины снижения степени выщелачивания урана в воду при переходе от  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –14,3%U и  $\text{SiO}_2$ –14,3%U к камнелитым матрицам, полученным в результате их сплавления с базальтом.

В заключение необходимо отметить, что в результате сплавления базальта с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{SiO}_2$ , содержащими радиоактивные элементы, могут быть получены матрицы для долговременного хранения ВАО. В перспективе камненное литьё может быть использовано с успехом не только в качестве материалов контейнеров для хранения остеклованных ВАО, но и заменить стекло в процессах иммобилизации ВАО.

*Рентгенофазовый анализ проведён на порошковом дифрактометре AERIS фирмы "Malvern Panalytical" (Netherlands) Центра коллективного пользования физическими методами исследования в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук (ИФХЭ РАН).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крапухин В.Б., Кулемин В.В., Красавина Е.П. и др. Использование камнелитых контейнеров для хранения остеклованных радиоактивных отходов // Экологические системы и приборы. – 2014. – № 1. – С. 4–11.
2. Косинская А.В., Затуловский С.С. Камнелитые материалы для получения коррозионно- и радиационно-стойких изделий // Литейное производство. – 2001. – № 10. – С. 21–22.
3. Лебедева Г.А., Озерова Г.П. Камненное литьё как радиационностойкий материал // Строительные материалы. – 1998. – № 5. – С. 14–15.
4. Евсеев В.И., Байрон В.Г., Вагин В.В., Крылов В.С. Двухслойные контейнеры для длительного хранения и захоронения радиоактивных отходов. – сайт "Союз литейщиков Санкт-Петербурга". – <http://souzlit.pro/58.html> (дата посещения: 23.07.2020)
5. Ершов Б.Г., Минаев А.А., Попов И.Б. и др. Сравнение физико-химических свойств матриц для иммобилизации радиоактивных отходов (РАО) и технологических процессов их получения // Вопросы радиац безопасности. – 2005. – № 1. – С. 13–23.
6. Озерова Г.П., Лебедева Г.А., Черанев А.И. Радиационная стойкость основных горных пород и камненного литья на их основе // Геология и полезные ископаемые Карелии. – 2003. – № 6. – С. 114–116.
7. Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. – М.: "Университетская книга", 2017. – 238 с.
8. Волков Ю.Ф. Кристаллическая структура и свойства комплексных нитратов и карбонатов урана, нептуния, плутония и америция: Дисс... канд. хим. наук. – Димитровград: НИИАР им. В.И.Ленина, 1983. – 124 с.
9. JCPDS-Inter. Centre for Diffraction Data.

Таблица 4

Компонентный состав фаз и валовый (средний) компонентный состав участков камнелитых матриц, полученных в результате сплавления базальта с  $\text{SiO}_2$ , содержащего уран, в массовом отношении 1 : 1, в пересчёте на оксиды

Фаза	Номер на рис. 5	Оксид (масс.%)											Сумма
		$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{FeO}$	$\text{UO}_3$	
$\text{CaSiO}_3$	1		0,39	0,19	38,45		4,67		0,04	0,02	0,65	56,64	101,04
	2	0,27	0,63	0,98	53,35		2,17	0,21	0,11		2,00	13,65	73,36
	3	0,72	4,30	4,39	72,04	0,25	4,36	0,86	0,21	0,13	3,31	5,70	96,27
$\text{SiO}_2$	4	0,10	0,40	0,57	93,62			0,09	0,19		1,57	1,75	98,3
	5	0,11	0,22	0,60	65,43	0,13	0,37	0,08			0,50	7,48	74,93
	6	0,25	0,12	0,54	69,56		0,14	0,02	0,01		0,21	1,03	71,9
Дендрито-видные кристаллы	8	1,60	4,55	8,14	57,69	0,89	4,70	1,08		0,17	6,35	8,07	93,26
	9	1,13	11,92	6,47	51,95	0,46	12,51	0,71	0,06	0,21	7,78	2,58	95,79
	10	1,61	9,93	8,25	61,75	0,57	7,56	1,15		0,08	7,60	6,87	105,37
Стекло I	11	1,98	1,93	8,49	58,91	1,10	4,78	1,27		0,13	6,40	10,95	95,94
	12	2,43	1,83	9,52	57,61	0,89	4,88	1,41		0,16	5,14	14,47	98,33
	13	1,98	2,83	8,33	59,11	1,14	5,44	0,93	0,07	0,09	7,28	9,16	96,36
Стекло II	14	2,27	4,43	8,59	55,72	1,01	6,63	1,16	0,27	0,05	7,00	8,89	96,01
	15	1,91	4,93	9,73	55,75	0,69	7,68	1,32		0,21	7,29	8,85	98,35
Шпинель	16		18,62	4,79	0,59		0,19	0,83	14,03	0,52	55,95		95,56
	17	0,35	11,83	3,83	1,94	0,06	0,29	1,30	5,39	0,31	64,27		89,57
Среднее	7	0,30	0,95	1,46	86,29	0,18	1,48	0,30		0,21	1,67	7,25	100,09

PDF 01-012-0043,  $\text{UO}_3$

10. Hala J., Miyamoto H. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 84. Solubility of Inorganic Actinide Compounds // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2019. – V. 36. – No. 4. – P. 1417–1736.

11. Gayer K.H., Leider H. The Solubility of Uranium Trioxide,  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in Solutions of Sodium Hydroxide and Perchloric Acid at 25° // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. – No. 6. – P. 1448–1450.