

УДК 546.799

## КАМНЕЛИТАЯ МАТРИЦА НА ОСНОВЕ СПЛАВА БАЗАЛЬТА И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ.

### ЧАСТЬ I. СИСТЕМА БАЗАЛЬТ– $M_xO_y$ ( $M = Sr, Ln$ )

© 2024 г. К. В. Мартынов\*, В. В. Кулемин, Е. П. Красавина, И. А. Румер, Ю. М. Неволин, С. А. Кулюхин\*\*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4  
e-mail: \*mark0s@mail.ru, \*\*kulyukhin@ipc.rssi.ru

Получена 22.03.2023, после доработки 19.12.2023, принята к публикации 20.12.2023

Исследованы камнелитые матрицы, полученные в результате сплавления базальта и оксидов Sr, Ln (Ce, Nd, Gd). Установлено, что в результате сплавления базальта с SrO получаются матрицы, содержащие в качестве основных фаз стекло и клинопироксен. Стронций частично замещает кальций в клинопироксене, но большей частью обогащает расплав, контактирующий с кристаллизующимся клинопироксеном. При остывании этого расплава образуется стекло, содержащее до 31 мас% SrO. В результате сплавления базальта с оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ)  $M_xO_y$ :  $CeO_2$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ , взятых в массовом отношении 4 : 1 и 2 : 1, образуются КЛМ, главными постоянными фазами которых являются стекло и клинопироксен. Кроме того, из базальтового расплава при остывании может кристаллизоваться магнезиоферрит, а в зависимости от массового отношения базальта к  $M_xO_y$  могут кристаллизоваться фазы церианита  $CeO_2$  или бритолита  $Ca(Nd, Gd)_4(SiO_4)_3O$ .

**Ключевые слова:** каменное литье, оксид стронция, оксиды лантанидов

DOI: 10.31857/S0033831124010021

Развитие атомной энергетики и увеличение количества реакторов приводят к постоянному образованию и накоплению значительного количества радиоактивных отходов (РАО), различающихся как по радионуклидному составу, так и по уровню удельной активности. Особое внимание уделяется проблеме хранения и захоронения высокоактивных отходов (ВАО). ВАО содержат продукты деления (ПД) ядерного топлива (Cs, Sr, Tc и др.), активированные продукты коррозии материалов оборудования (Fe, Ni, Cr, Mn, Mo, Zr и др.), неизвлеченные компоненты топлива (U, Pu), а также долгоживущие высокотоксичные трансурановые элементы (ТУЭ) (Np, Am, Cm) [1]. В настоящее время в качестве матриц для иммобилизации ВАО используется алюмофосфатное и боросиликатное стекло [2–5], а также рассматриваются разные по составу керамики, включающие искусственные (ортофосфаты Zr, Synroc [6–8]) и природные минералы (пироклор, циркон и др.) [9–14]. Одним из перспективных материалов для иммобилизации ВАО является каменное литье, обладающее радиационной и коррозионной стойкостью, водостойкостью, термостойкостью в интервале 673–773 К, хорошей способностью к формованию [13, 14]. В работах [15, 16] приведены данные по включению различных компонентов РАО в состав ряда горных пород, в работах [17–22] — по включению оксидов Ce, Nd и La, как имитаторов

актининов, в гранитные матрицы, в работе [16] — по включению до ~5–7 мас%  $PuO_2$ .

В работе [19] исследовано сплавление  $CeO_2$  с гранитом, компонентный состав которого (в пересчете на оксиды) был следующим, мас%:  $Na_2O$  3.55,  $MgO$  3.74,  $Al_2O_3$  17.03,  $SiO_2$  59.28,  $K_2O$  1.83,  $Fe_2O_3$  6.37,  $CaO$  6.74,  $TiO_2$  0.76,  $SrO$  0.07,  $Rb_2O$  0.01,  $Cr_2O_3$  0.13,  $BaO$  0.04,  $P_2O_5$  0.31,  $ZrO_2$  0.02,  $MnO$  0.11,  $ZnO$  0.01. Основными фазами были калиевый полевой шпат ( $KAlSi_3O_8$ ), кварц и магнезиоферрит. Было установлено, что при плавлении смеси гранита и  $CeO_2$  (5–20 мас%) при температуре 1573 К в течение 1 ч образуется КЛМ, состав которой зависит от содержания  $CeO_2$  в исходной смеси. Расплавленный гранит, содержащий фазы стекла и магнезиоферрита, включает в себя до 8 мас%  $CeO_2$ , при этом избыточное количество Ce остается в виде церианита  $CeO_2$ . Максимальная растворимость  $CeO_2$  в стекломинеральной матрице близка к величине, полученной для  $PuO_2$  (~5–7 мас%) [16]. Скорость выщелачивания  $Ce^{4+}$  из стекломинеральной матрицы через 3 дня составила  $\sim 3.89 \times 10^{-7}$  г/(м<sup>2</sup>·сут).

В работах [17, 18] исследовано сплавление  $Nd_2O_3$  с гранитом при температуре 1273 и 1773 К в течение 1 ч на воздухе. В работе [18]  $Nd_2O_3$  сплавливали с гранитом, компонентный состав которого (в пересчете на оксиды) был следующим, мас%:  $Na_2O$  2.35,  $MgO$  0.09,  $Al_2O_3$  15.01,  $SiO_2$  73.73,  $K_2O$  4.64,  $Fe_2O_3$  2.85,  $CaO$  0.47,

TiO<sub>2</sub> 0.14, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.03, Rb<sub>2</sub>O 0.05, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.16, ZnO 0.03, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.16, ZrO<sub>2</sub> 0.11, MnO 0.08, SO<sub>3</sub> 0.08, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.02, ThO<sub>2</sub> 0.01, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.01. Основными фазами были калиевый полевой шпат (Na, K)AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и кварц. При температуре выше 1173 К полевой шпат распадается с образованием SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые могут сформировать в дальнейшем фазу стекла. Авторами установлено, что при плавлении под действием СВЧ-излучения смеси гранита и Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2–16 мас%) при температуре 1273 К в течение 1 ч образуется КЛМ, состав которой зависит от содержания Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходной смеси. Фаза стекла включает в себя до 6 мас% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом избыточное количество Nd образует фазу Nd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

В работе [17] исследовано сплавление Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с гранитом, компонентный состав которого (в пересчете на оксиды) был следующим, мас%: Na<sub>2</sub>O 0.58, MgO 0.07, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.10, SiO<sub>2</sub> 71.59, K<sub>2</sub>O 10.23, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.85, CaO 2.37, TiO<sub>2</sub> 0.26, SrO 0.09, Rb<sub>2</sub>O 0.06, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.22, BaO 0.25, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.13, SO<sub>3</sub> 0.09. Основными фазами были калиевый полевой шпат (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) и анортит (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). В результате изучения было установлено, что при плавлении смеси гранита и Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10–40 мас%) при температуре 1773 К в течение 1 ч образуется КЛМ, состав которой зависит от содержания Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходной смеси. Фаза стекла включает в себя до 19 мас% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом избыточное количество Nd образует фазу Nd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Таким образом, из данных работ [17, 18] следует, что чем выше температура процесса плавления, тем больше количество Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, локализованного в фазе стекла. При этом, независимо от состава гранита и условий плавления, избыточное количество Nd образует фазу Nd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

В работе [20] показано, что загрузка La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в базальтовое стекло может быть увеличена до ~46 мас%. Однако когда содержание La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигает 56 мас%, происходит выпадение в осадок фазы апатита (бритолита) CaLa<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O. Структура стекла сохраняется только при низких загрузках La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при содержании La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выше 26 мас% она разрушается.

Рентгенографический анализ и результаты SEM-EDX, проведенные для стеклокерамических фаз на основе базальта, содержащих Nd, Ce и La (имитаторы Am, Np и U), показали, что растворимость оксидов Ln в базальтовых стеклах была не ниже 36 мас% [21]. В то же время при концентрации Ln, моделирующих поведение актинидов, выше 38 мас% происходит выделение кристаллической фазы оксиапатита (бритолита). Показано, что все образцы имеют хорошую стойкость к выщелачиванию, при этом скорости выщелачивания Nd, Ce и La на 4 порядка ниже, чем скорости выщелачивания Si и Na.

В работах [15, 16, 23] изучалась возможность использования природного базальта в качестве флюса при остекловывании РАО. В частности, была разработана стеклокерамика на основе базальта. В зависимости от состава РАО основными кристаллическими

фазами в стеклокерамике могут быть авгит, шпинели, магнезиоферрит, магнетит, герцинит, псевдобрукит, повеллит, фторапатит и др. Так называемые «боробазальтовые» стеклокерамики представляют собой продукты остекловывания РАО с горными породами и борсодержащими добавками [16, 23]. Они включают сложный набор кристаллических фаз (пироксены, фельдшпатоиды, гематит и др.).

Преимущества применения каменного литья связаны с тем, что, в отличие от исходных горных пород, оно более однородно и практически не содержит газовых включений. При этом в результате сплавления базальта с оксидами металлов возможно образование стеклокерамических матриц, перспективных для долговременной иммобилизации ВАО. В качестве имитаторов актинидов в состоянии окисления 3+ и 4+ часто исследуется поведение таких лантанидов, как Ce, Nd и Gd. В связи с вышесказанным целью данной работы состояла в изучении фазообразования в камнелитых матрицах, полученных в результате сплавления базальта и оксидов Sr, Ln (Ce, Nd, Gd).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали SrO, CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки х.ч. Камнелитые матрицы получали сплавлением порошкообразного базальта с порошкообразными оксидами Sr, Ln (Ln = Ce, Nd, Gd).

Компонентный состав (в пересчете на оксиды) базальта, используемого в работе, следующий, мас%: Na<sub>2</sub>O 2.15, MgO 7.85, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.17, SiO<sub>2</sub> 51.3, K<sub>2</sub>O 0.85, CaO 10.12, TiO<sub>2</sub> 1.85, MnO 0.18, FeO 11.46, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.005. Порошок базальта содержал 0.9, 6.1, 45.9 и 47.1% частиц с размерами >1, 1.0–0.5, 0.5–0.1 и <0.1 мм соответственно.

Исходную смесь для сплавления готовили следующим образом. Куски базальта измельчали до порошкообразного состояния с помощью щековой мельницы. С целью выяснения возможности включения в камнелитые матрицы (КЛМ) максимального количества радионуклидов для сплавления готовили исходные порошкообразные смеси, в которых массовое отношение базальта к оксиду металла составляло 4 : 1 и 2 : 1, т.е. содержание оксидов металлов менялось от 20 до 33 мас%.

Плавление проводили в корундовых тиглях на воздухе при медленном нагревании до температуры 1623 К с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Нагревание проводили в муфельной печи марки ЭКПС (Россия). После полного охлаждения из образовавшейся камнелитой матрицы вырезали образцы для проведения физико-химических исследований.

Элементный состав камнелитых матриц, полученных сплавлением базальта с оксидами металлов, изучали методом рентгеноспектрального микроанализа [24, 25]. Элементный состав представлен в форме содержания компонентов (оксидов),

приведенных в сумме к 100%, или в виде кристаллохимических формул. Содержание кислорода рассчитывалось по стехиометрии.

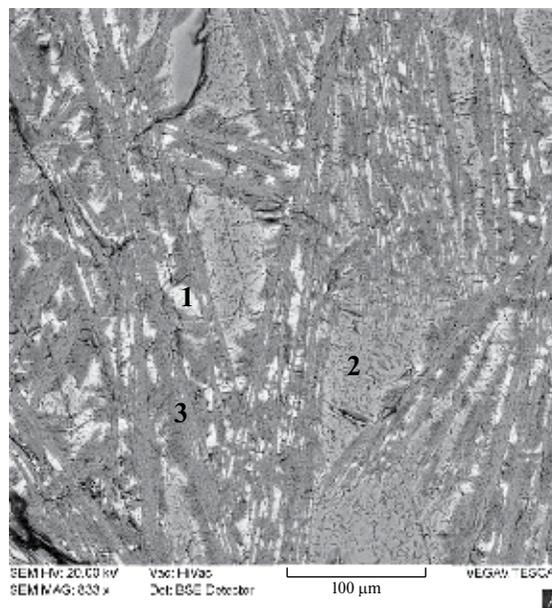
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведено СЭМ-изображение КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с SrO при 1623 К на воздухе в течение 5 ч при исходном массовом отношении базальт/SrO, равном 2 : 1, а в табл. 1 — элементный состав фаз соответствующей матрицы в пересчете на оксиды.

Как видно из рис. 1, в процессе остывания расплава базальта происходит кристаллизация клинопироксена (фаза 3). Кристаллохимическая формула клинопироксена, рассчитанная по результатам РСМА (табл. 1), может быть представлена как  $Mg_{0.27}Ca_{0.25}Sr_{0.45}Fe_{0.24}Ti_{0.02}Al_{0.72}Si_{1.83}O_6$ . Содержание стронция в клинопироксене, которое отражают приведенная формула и табл. 1 (19 мас% SrO), а также натрия и калия, вероятно, завышено из-за захвата при анализе участков соседнего стекла. Содержание стронция, который изоморфно замещает кальций, в клинопироксене ниже, чем в первичном расплаве, из которого образуется большая часть стекла II образца (фаза 2), содержащего 21 мас% SrO. Излишек стронция при кристаллизации клинопироксена вытесняется в расплав, находящийся в контакте с кристаллами, и обогащает его до содержания SrO 31 мас%, которое фиксируется в стекле I (фаза 1), образуящемся из этого расплава и находящемся в интерстициях кристаллов.

В наших исследованиях с  $CeO_2$  состав базальта отличается от состава гранита, исследованного в работе [19]. Главное отличие заключается в том, что базальт, используемый в работе, содержит большие количества оксидов Mg, Ca, Fe и Ti, но уступает по содержанию  $Cr_2O_3$  и  $K_2O$ , а также не содержит оксидов Zr, Zn и Sr. Из-за различия составов гранита и базальта при сплавлении последнего с  $CeO_2$  возможно образование фаз, отличающихся по своему составу от установленных в работе [19].

На рис. 2 и 3 приведены СЭМ-изображения КЛМ, полученных в результате сплавления базальта



**Рис. 1.** СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах КЛМ, полученной при сплавлении базальта с SrO в массовом отношении 2 : 1 при 1623 К в течение 5 ч на воздухе. 1 — стекло I (обогащенное стронцием), 2 — стекло II, 3 — клинопироксен.

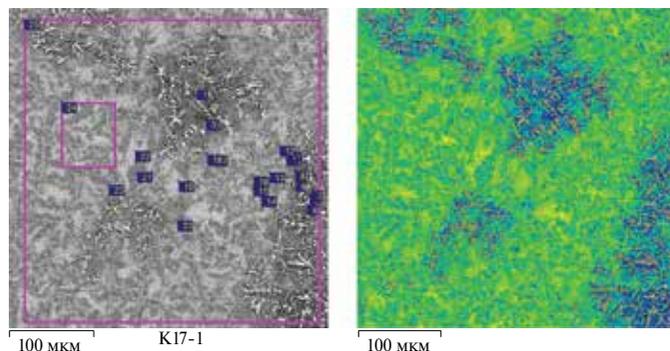
с  $CeO_2$ , взятых в массовом отношении 4 : 1 (рис. 2) и 2 : 1 (рис. 3), при 1623 К на воздухе в течение 5 ч, а в табл. 2 — элементный усредненный состав главных фаз этих матриц в пересчете на оксиды.

В результате сплавления базальта с  $CeO_2$  образуются КЛМ, фазовый состав которых зависит от исходного массового отношения базальта и  $CeO_2$ . Так, при массовом отношении базальта и  $CeO_2$ , равном 4 : 1, образуются КЛМ, основными фазами которых являются (рис. 2) клинопироксен  $Mg_{0.64}Ca_{0.71}Fe_{0.32}Ce_{0.10}Ti_{0.05}Al_{0.44}Si_{1.68}O_6$  и стекло, содержащее 15 мас%  $Ce_2O_3$  (табл. 2). В отдельных участках видно выпадение очень мелких кристаллов церианита и магний-железистой шпинели (магнезиоферрита), происходившее при остывании расплава в результате его пересыщения. В данных участках стекло обеднено тяжелыми металлами, в том числе церием. Это отражается

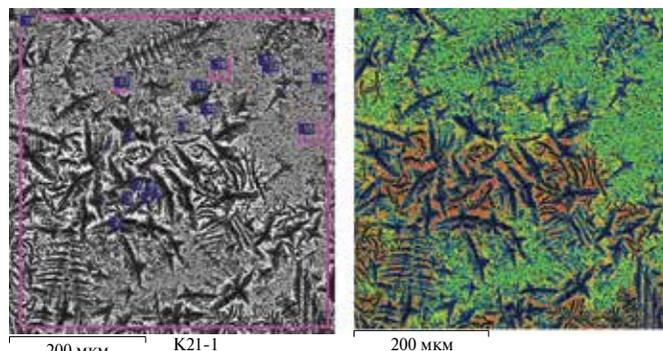
**Таблица 1.** Элементный состав фаз КЛМ, полученной в результате сплавления базальта с SrO в массовом отношении 2 : 1 в пересчете на оксиды, приведенный в сумме к 100%

Фаза	Оксид (мас%)								
	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>	FeO	SrO
Стекло I	2.53	3.54	4.42	41.13	1.08	7.09	1.74	7.42	31.06
Стекло II	1.90	4.90	11.20	43.80	1.10	7.10	1.40	7.30	21.30
Клинопироксен	1.20*	4.40	15.10	45.30	0.90*	5.80	0.80	7.20	19.30*

\* Содержания завышены из-за захвата стекла при анализе.



**Рис. 2.** СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с  $\text{CeO}_2$ , взятых в массовом отношении 4 : 1 (малиновый — церианит, красный — магнетиоферрит, желтый — стекло, зеленый — клинопироксен, синий — стекло, обедненное церием).



**Рис. 3.** СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с  $\text{CeO}_2$ , взятых в массовом отношении 2 : 1 (красный — стекло I, зеленый — стекло II, синий — клинопироксен).

изменением цвета или яркости участков на СЭМ-изображениях (рис. 2). Таким образом, церий распределяется между кристаллическим оксидом, стеклом и клинопироксеном. Массовое отношение содержания  $\text{CeO}_2$  в стекле и клинопироксене равно приблизительно 2 : 1. Магнетиоферрит практически не содержит церия. Валовое содержание  $\text{CeO}_2$  в образце составляет около 14.5 мас% (табл. 2).

При массовом отношении базальта и  $\text{CeO}_2$ , равном 2 : 1, образуются КЛМ, содержащие 2 основные фазы (рис. 3): клинопироксен  $\text{Mg}_{0.46}\text{Ca}_{0.51}\text{Fe}_{0.34}\text{Ce}_{0.19}\text{Ti}_{0.04}\text{Al}_{0.58}\text{Si}_{1.68}\text{O}_6$ , который образует дендритовидные кристаллы, и стекло, содержащее 17 мас%  $\text{CeO}_2$  (табл. 2). При кристаллизации

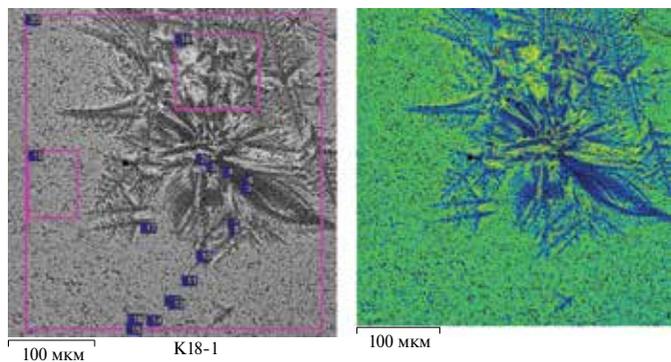
клинопироксен вытесняет церий в расплав, из которого при охлаждении в результате пересыщения выпадает небольшое количество кристаллов церианита, а основная часть превращается в обогащенное церием стекло I, содержащее 26.5 мас%  $\text{CeO}_2$  (табл. 2).

Содержание церия в клинопироксене, отраженное в представленной выше кристаллохимической формуле и в табл. 2, вероятно, завышено из-за захвата соседних, богатых церием фаз (церианита и стекла I) при анализе его мелких дендритовидных кристаллов. Об этом говорит и цвет (яркость) клинопироксена на СЭМ-изображениях (рис. 3). Скорее всего, как и для описанной выше КЛМ, оно примерно вдвое ниже. Таким образом, церий в порядке

**Таблица 2.** Элементный состав КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с  $\text{CeO}_2$ , взятых в массовом отношении 4 : 1 и 2 : 1, в пересчете на оксиды, приведенный в сумме к 100%

Фаза		Оксид (мас%)										
		$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{FeO}$	$\text{CeO}_2$
Базальт : $\text{CeO}_2 = 4 : 1$ (рис. 2)												
Стекло	Среднее	2.38	2.82	14.36	52.24	0.92	5.18	1.94	0.08	0.19	3.86	16.04
	Стандартное отклонение	0.46	0.56	1.09	3.27	0.25	1.00	0.47	0.02	0.12	0.31	3.41
Клинопироксен	Среднее	0.76	10.81	9.47	42.67	0.27	16.67	1.66	0.28	0.24	9.71	7.45
	Стандартное отклонение	0.13	0.81	1.17	3.00	0.13	1.01	0.30	0.11	0.11	1.10	1.84
Валовый состав матрицы		1.79	5.42	11.90	45.36	0.76	8.40	1.47	0.56	0.14	9.74	14.47
Базальт : $\text{CeO}_2 = 2 : 1$ (рис. 3)												
Стекло I	Среднее	1.86	3.22	13.08	43.67	0.65	5.29	1.40	0.07	—	4.26	26.48
	Стандартное отклонение	0.16	0.32	0.80	0.75	0.11	0.41	0.35	0.09	—	0.71	2.12
Стекло II	Среднее	1.62	5.99	12.92	42.96	0.66	8.16	1.62	0.35	—	8.68	17.04
	Стандартное отклонение	0.30	0.72	0.65	1.34	0.11	1.46	0.34	0.23	—	1.29	2.78
Клинопироксен	Среднее	1.34*	7.63	12.09	41.57	0.64*	11.85	1.38	0.28	—	10.00	13.22*
	Стандартное отклонение	0.34	0.85	0.31	1.86	0.08	1.27	0.26	0.14	—	0.92	1.50
Валовый состав матрицы		1.83	5.52	13.45	42.74	0.68	8.04	0.94	0.70	—	8.27	17.82

\* Содержания завышены из-за захвата стекла при анализе.



**Рис. 4.** СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , взятого в массовом отношении 4 : 1 (красный — Nd-содержащая кристаллическая фаза, желтый — стекло I (обогащенное неодимом), зеленый — стекло II, синий — клинопироксен).

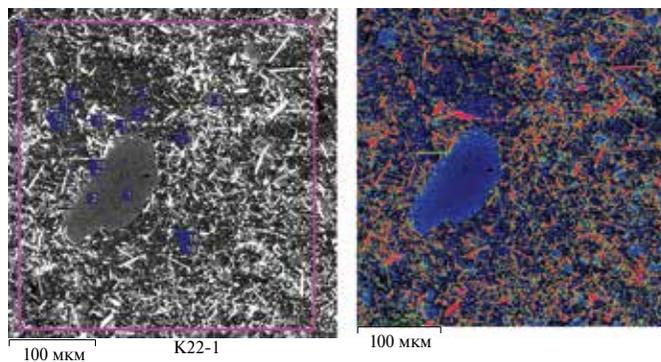
возрастания содержания распределяется между клинопироксеном, стеклом II, стеклом I и церианитом. Две последние фазы присутствуют в КЛМ в подчиненном количестве. Валовое содержание  $\text{CeO}_2$  в образце составляет около 18 мас% (табл. 2).

В наших исследованиях с  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  состав базальта заметно отличается от состава гранитов, исследованных в работах [17, 18]. Главное отличие заключается в том, что базальт содержит большие количества оксидов Mg, Ca, Fe и Ti, но уступает гранитам по содержанию оксидов Si, K и Sr. В результате разницы в составе гранитов и базальта при сплавлении последнего с  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  возможно образование фаз, отличающихся по своему составу от установленных в работах [17, 18].

На рис. 4–7 приведены СЭМ-изображения КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$ ), взятыми в массовом отношении 4 : 1 (рис. 4 и 6) и 2 : 1 (рис. 5 и 7), при 1623 К на воздухе в течение 5 ч, а в табл. 3 и 4 — элементный состав фаз этих матриц в пересчете на оксиды.

В результате сплавления базальта с  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  образуются КЛМ, на фазовый состав которых влияет исходное массовое отношение базальта и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . При массовом отношении базальта и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , равном 4 : 1, образуются КЛМ, главными фазами которых являются клинопироксен в форме дендритовидных кристаллов, содержащий изоморфную примесь неодима ( $\text{Mg}_{0.51}\text{Ca}_{0.49}\text{Fe}_{0.34}\text{Nd}_{0.21}\text{Ti}_{0.04}\text{Al}_{0.49}\text{Si}_{1.72}\text{O}_6$ ) и стекло (рис. 4). Стекло I находится в интерстициях кристаллов клинопироксена, обогащенного неодимом до 30 мас%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (табл. 3). В нем наблюдаются редкие, очень мелкие кристаллы Nd-содержащей фазы (рис. 4). Большая часть стекла КЛМ (стекло II) содержит 18.5 мас%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , что соответствует валовому составу образца (табл. 3).

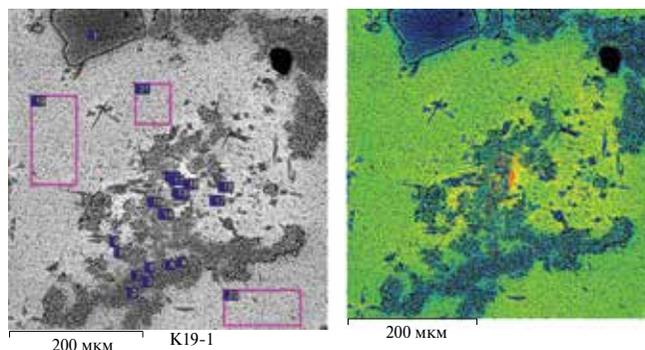
При массовом отношении базальта и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , равном 2 : 1, образуются КЛМ с большим количеством мелких игольчатых кристаллов Ca-Nd бритолиита (рис. 5). Его элементный состав (табл. 4) соответствует кристаллохимической формуле  $\text{Ca}_{1.03}\text{Nd}_{4.43}\text{Si}_{2.54}\text{O}_{13}$ ,



**Рис. 5.** СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , взятых в массовом отношении 2 : 1 (красный — Ca-Nd бритолиит, синий — Sr-шпинель и магнезиоферрит, фиолетовый — клинопироксен и стекло).

близкой к  $\text{CaNd}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ . На долю бритолиита, содержащего 77 мас%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , приходится большая часть неодима, добавленного в КЛМ. Остаток неодима распределяется между стеклом, содержащим 13 мас%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , и клинопироксеном  $\text{Mg}_{0.59}\text{Ca}_{0.49}\text{Fe}_{0.21}\text{Nd}_{0.11}\text{Ti}_{0.06}\text{Al}_{0.54}\text{Si}_{1.77}\text{O}_6$ , содержащим не более 8 мас%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (табл. 4). Кроме описанных выше, в образце КЛМ присутствуют новообразованные изометричные кристаллы магнезиоферрита, образовавшиеся при остывании базальтового расплава, и оплавленное реликтовое зерно Sr-шпинели, не расплавившееся при температуре эксперимента (рис. 5). Обе шпинели практически не содержат неодима.

При сплавлении базальта с  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  образуются КЛМ, на фазовый состав которых также влияет исходное массовое отношение базальта и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . При массовом отношении базальта и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , равном 4 : 1, главными фазами КЛМ являются стекло, содержащее 19 мас%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (табл. 4), и не содержащий гадолиния магнезиоферрит, образующий агрегат мелких изометричных кристаллов (рис. 6). В сильно подчиненном количестве в КЛМ присутствуют мелкие игольчатые кристаллы клинопироксена



**Рис. 6.** СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , взятых в массовом отношении 4 : 1 (малиновый — Gd-содержащая кристаллическая фаза, желто-зеленый — стекло, синий — Sr-шпинель, магнезиоферрит, клинопироксен).

$Mg_{0.63}Ca_{0.56}Fe_{0.28}Gd_{0.21}Ti_{0.04}Al_{0.44}Si_{1.69}O_6$ , которые содержат не более 15 мас%  $Gd_2O_3$  (табл. 4). Вместе с магнезиоферритом кристаллизуется небольшое количество мелкой Gd-содержащей фазы. В образце КЛМ присутствуют крупные, не расплавившиеся зерна Cr-шпинели (рис. 6). Гадолиний в основном сосредоточен в фазах стекла и в меньшем количестве — клинопироксена и Gd-содержащей кристаллической фазы, в то время как фазы шпинели его практически не содержат.

При массовом отношении базальта и  $Gd_2O_3$ , равном 2 : 1, фазовый состав КЛМ аналогичен образцу с неодимом (рис. 7). Игольчатые кристаллы Ca-Gd бритолита  $Ca_{0.87}Gd_{3.96}Si_{3.00}O_{13}$  содержат 75 мас%  $Gd_2O_3$  (табл. 5) и концентрируют большую часть гадолиния КЛМ. Стекло и клинопироксен  $Mg_{0.62}Ca_{0.51}Fe_{0.23}Al_{0.55}Gd_{0.12}Ti_{0.06}Si_{1.72}O_6$  содержат 8 и 9 мас%  $Gd_2O_3$  соответственно (табл. 5). Изометричные кристаллы магнезиоферрита (рис. 7) гадолиния не содержат.

Таким образом, редкоземельные элементы в КЛМ на основе плавного базальта при их относительно небольшом (менее 20 мас% оксидов) содержании концентрируются в стекле и в меньшем количестве — в клинопироксене в качестве изоморфной примеси. Собственные кристаллические фазы они образуют

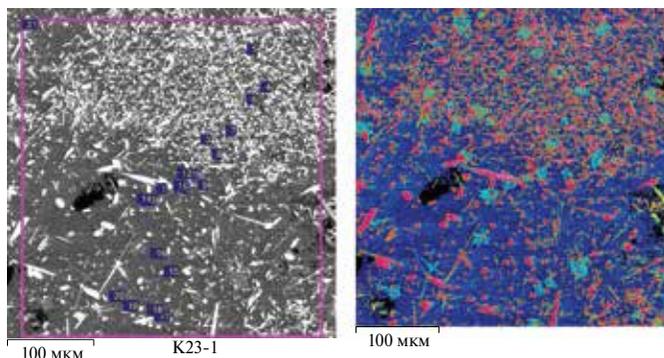


Рис. 7. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с  $Gd_2O_3$ , взятых в массовом отношении 2 : 1 (малиновый — Ca-Gd бритолит, голубой — магнезиоферрит, синий — клинопироксен, фиолетовый — стекло).

очень ограниченно. При увеличении общего содержания оксидов в КЛМ до 30 мас% церий локально сильно обогащает стекло, одновременно частично кристаллизуясь в форме церианита, а неодим и гадолиний образуют кристаллы бритолита. Одновременно с этим содержание РЗЭ в стекле уменьшается даже по сравнению с образцами КЛМ, имеющими меньшее валовое содержание оксидов РЗЭ.

Таблица 3. Элементный состав КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с  $Nd_2O_3$ , взятых в массовом отношении 4 : 1 и 2 : 1, в пересчете на оксиды, приведенный в сумме к 100%

Фаза		Оксид (мас%)									
		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>	FeO	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Базальт : $Nd_2O_3 = 4 : 1$ (рис. 4)											
Стекло I		2.54	3.52	9.63	43.49	0.85	3.62	1.33	0.31	4.49	30.21*
Стекло II	Среднее	1.95	6.44	10.61	43.01	0.64	8.31	1.53	0.29	8.77	18.45
	Стандартное отклонение	0.22	0.35	0.60	1.56	0.11	0.29	0.20	0.12	0.44	0.76
Клинопироксен	Среднее	1.47*	8.43	10.11	41.97	0.57*	11.28	1.36	0.32	10.01	14.47*
	Стандартное отклонение	0.35	0.79	0.46	1.52	0.16	0.90	0.27	0.18	0.45	0.58
Валовый состав матрицы		2.20	6.45	10.22	42.43	0.69	8.70	1.43	0.27	9.09	18.53
Базальт : $Nd_2O_3 = 2 : 1$ (рис. 5)											
Ca-Nd бритолит	Среднее	0.46*	0.33*	0.38*	15.82	0.02*	5.94	0.09*	—	0.13*	76.83
	Стандартное отклонение	—	—	0.25	2.42	0.01	0.32	—	—	—	1.24
Стекло	Среднее	2.92	3.31	16.39	51.81	1.14	4.88	2.51	—	4.03	13.01
	Стандартное отклонение	0.35	0.52	0.88	2.25	0.15	0.36	0.30	—	0.56	1.97
Клинопироксен	Среднее	1.38*	10.50	11.87	46.33	0.70*	11.94	1.98	0.17	6.72	8.41*
	Стандартное отклонение	0.27	3.31	0.44	1.34	0.24	1.84	0.14	—	1.34	1.57
Валовый состав матрицы		2.11	6.53	11.64	36.67	0.56	5.84	0.90	2.44	8.79	24.49

\*Содержания завышены из-за захвата соседних фаз при анализе.

**Таблица 4.** Элементный состав КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с  $Gd_2O_3$ , взятых в массовом отношении 4 : 1 и 2 : 1, в пересчете на оксиды, приведенный в сумме к 100%

Фаза		Оксид (мас%)									
		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>	FeO	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Базальт : $Gd_2O_3 = 4 : 1$ (рис. 6)											
Стекло	Среднее	2.12	5.27	10.83	45.23	0.90	8.65	1.51	0.48	5.85	19.16
	Стандартное отклонение	0.47	0.72	0.80	2.28	0.19	0.70	0.26	0.55	1.01	1.02
Клинопироксен	Среднее	1.22*	10.19	9.16	41.10	0.41*	12.68	1.41	0.25	8.14	15.43*
	Стандартное отклонение	0.32	0.41	0.75	3.98	0.13	0.25	0.24	0.23	1.37	0.08
Базальт : $Gd_2O_3 = 2 : 1$ (рис. 7)											
Са-Gd бритоцит	Среднее	0.06*	0.69*	—	18.73	0.02*	5.07	0.13*	0.30*	0.44*	74.56
	Стандартное отклонение	0.06	0.58	—	1.43	—	0.19	—	0.07	0.09	2.01
Стекло	Среднее	2.89	3.56	17.58	54.72	1.21	5.94	2.19	0.06	3.73	8.10
	Стандартное отклонение	0.44	0.42	0.81	4.33	0.29	0.74	0.70	0.04	1.00	2.81
Клинопироксен	Среднее	1.16*	10.74	12.09	44.35	0.58*	12.18	1.89	0.17	7.20	9.65*
	Стандартное отклонение	0.04	0.47	0.52	1.50	0.11	0.87	0.40	0.10	0.51	0.27
Валовый состав матрицы		1.78	5.88	12.23	39.08	0.69	6.56	1.58	0.05	6.38	25.77

\*Содержания завышены из-за захвата соседних фаз при анализе.

В заключение необходимо отметить, что в результате сплавления базальта с оксидами Sr, Ln образуются стекломинеральные матрицы, представляющие интерес для изучения возможности иммобилизации как продуктов деления (Sr, Ln), так и актинидов. В перспективе каменное литье может не только быть использовано с успехом в качестве материалов контейнеров для хранения остеклованных ВАО, но и заменить стекло в процессах иммобилизации ВАО. Однако, учитывая высокое тепловыделение  $^{90}Sr$ , при переходе от имитационных экспериментов к опытам с весовыми количествами радиоактивного стронция необходимы предварительные теплофизические расчеты по оценке температуры матрицы для различных количеств стронция. Поэтому количество  $^{90}Sr$ , которое реально может быть иммобилизовано в каменном литье, может оказаться значительно меньше, поскольку условия хранения матриц определяются в первую очередь температурой поверхности пеналов и контейнеров. Проведение теплофизических расчетов может составить цель отдельного исследования.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

РСМА на СЭМ Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy 450 проводили в Институте экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН (г. Черноголовка).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов С.С. Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная, гидrolитическая и радиационная устойчивость: Дис. ... к.х.н. М.: ГЕОХИ РАН, 2018. 127 с.
2. Блохин П.А., Дорофеев А.Н., Линге И.И., Меркулов И.А., Сеелев И.Н., Тихомиров Д.В., Уткин С.С., Ханперская А.В. // Радиоактивные отходы. 2019. № 2 (7). С. 49.
3. Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Prusakov I.L., Kadyko M.I., Averin A. A., Nikonov B.S. // J. Non-Cryst. Solids. 2019. Vol. 512. P. 81.
4. Pyo J.Y., Lee Ch.W., Park H. S., Yang J.H., Um W., Heo J. // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 493. P. 1.
5. Юдинцев С.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 5. С. 403–430. <https://doi.org/10.31857/S0033831121050014>
6. Vance E.R. // MRS Bull. 1994. Vol. 19. N 12. P. 28–32. <https://doi.org/10.1557/S0883769400048661>.

7. Yang D., Xia Y., Wen J., Liang J., Mu P., Wang Z., Li Y., Wang Y. // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 693. P. 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.227>
8. Shu X., Fan L., Hou C., Duan T., Wu Y., Chi F., Ma D., Lu X. // *Adv. Appl. Ceram.* 2017. Vol. 116. P. 272–277. <https://doi.org/10.1080/17436753.2017.1295647>
9. *Materials for Nuclear Waste Immobilization* / Eds M.I. Ojovan, N.C. Hyatt. Basel: MDPI, 2019. 220 p.
10. Стефановский С.В., Юдинцев С.В. // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. № 9. С. 962.
11. Yudin S., Stefanovsky S., Nikonov B., Stefanovsky O., Nickolskii M., Skvortsov M. // *J. Nucl. Mater.* 2019. Vol. 517. P. 371.
12. Zhang Y.X., Liu S.L., OuYang S.L., Zhang X.F., Zhao Z.W., Jia X., Du Y.S., Deng L., Li B.W. // *Mater. Chem. Phys.* 2020. Vol. 252. Article 123061. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123061>
13. Крапухин В.Б., Кулемин В.В., Красавина Е.П., Лавриков В.А., Кулюхин С.А., Велешко И.Е., Велешко А.Н. // *Экологические системы и приборы.* 2014. № 1. С. 4.
14. 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: 14.11.2023)
15. Ершов Б.Г., Минаев А.А., Попов И.Б., Юрик Т.К., Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Ровный С.И., Гужавин В.И. // *Вопр. радиац. безопасности.* 2005. № 1. С. 13.
16. Matyunin Yu.I., Alexeev O.A., Ananina T.N. // *Global 2001 Int. Conf. on Back End of the Fuel Cycle: From Research to Solutions.* Paris, 2001. CD-ROM.
17. Huang X., Shu X., Li L., Chen S., Lu X., Liao B., Xie Y., Chen S., Dong F. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023. Vol. 332. P. 105–117. <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08657-8>
18. Lu X., Chen S., Shu X., Hou Ch., Tan H. // *Philos. Mag. Lett.* 2018. V. 98. N 4. P. 155–160. <https://doi.org/10.1080/09500839.2018.1511068>
19. Li L., Shu X., Tang H., Chen S., Huang W., Wei G., Shao D., Xie Y., Lu X. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021. Vol. 328. P. 795–803. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07691-2>
20. Tong Q., Huo J., Zhang X., Cui Z., Zhu Y. // *Materials.* 2021. Vol. 14. Article 4709. <https://doi.org/10.3390/ma14164709>
21. Tong Q., Song Liu S., Huo J., Zhang X., Zhu Y., Zhang A. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2023. Vol. 600. Article 122043. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122043>
22. He Y., Shu X., Li L., Wen M., Wei G., Lu Y., Xie Y., Dong F., Chen Sh., Zhang K., Lu X. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2023. Vol. 600. Article 122039. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122039>
23. Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Попов И.Б., Ершов Б.Г. // *Радиохимия.* 2009. Т. 51. С. 63–66.
24. Martynov K.V., Kulemin V.V., Gorbacheva M.P., Kulyukhin S.A. // *Ann. Nucl. Energy.* 2021. Vol. 163. Article 108555. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108555>
25. Kulemin V.V., Martynov K.V., Krasavina E. P., Rumer I. A., Kulyukhin S.A. // *Radiochemistry.* 2022. Vol. 64. N 2. P. 157–162. <https://doi.org/10.1134/S1066362222020060>

## STONE-CAST MATRIX BASED ON AN ALLOY OF BASALT AND METAL OXIDES.

### PART I. SYSTEM BASALT–M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M = Sr, Ln)

K. V. Martynov\*, V. V. Kulemin, E. P. Krasavina, I. A. Rumer, Yu. M. Nevolin, and S. A. Kulyukhin\*\*

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr., 31, kopr. 4, Moscow, 119071 Russia  
e-mail: \*mark0s@mail.ru, \*\*kulyukhin@ipc.rssi.ru*

Received March 22, 2023; revised December 19, 2023; accepted December 20, 2023

**Abstract**—This work examines stone-cast matrices (SCM) obtained by fusing basalt and Sr, Ln (Ce, Nd, Gd) oxides. It has been established that, as a result of the fusion of basalt with SrO, matrices are obtained containing glass and clinopyroxene as the main phases. Strontium partially replaces calcium in clinopyroxene, but mostly enriches the melt in contact with crystallizing clinopyroxene. When this melt cools, glass is formed containing up to 31 wt% SrO. As a result of the alloying of basalt with oxides of rare earth elements (REE) M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>: CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, taken in a mass ratio of 4 : 1 and 2 : 1, SCM are formed, the main permanent phases of which are glass and clinopyroxene. In addition, magnesioferrite can crystallize from a basaltic melt upon cooling, and, depending on the mass ratio of basalt to M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, phases of cerianite CeO<sub>2</sub> or britholite Ca(Nd,Gd)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O can crystallize.

**Keywords:** stone casting, strontium oxide, lanthanide oxides