

УДК 546.799

УРАНСОДЕРЖАЩИЕ КАМНЕЛИТЫЕ МАТРИЦЫ

© 2024 г. К. В. Мартынов*, В. В. Кулемин, Е. П. Красавина, И. А. Румер, Г. В. Костикова, 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 13.11.2023, после доработки 19.12.2023, принята к публикации 20.12.2023

В работе исследованы камнелитые матрицы (КЛМ), полученные в результате сплавления базальта как с урансодержащим перлитом марки М150, так и с U_3O_8 при температуре 1623 К на воздухе в течение 5 ч. В результате сплавления базальта с перлитом марки М150, не содержащим урана, получают матрицы, содержащие в качестве основных фаз стекло и шпинель. При сплавлении базальта и урансодержащего перлита марки М150 образуются КЛМ, основными фазами которых являются две разные по составу Сг-шпинели, урансодержащее стекло и дендритовидные алюмосиликатные кристаллы. При сплавлении базальта и U_3O_8 , взятых в исходном массовом отношении 1 : 1, образуется КЛМ, основными фазами которой являются UO_3 , CaU_3O_{10} , $(Al, Cr, Fe)_2U_2O_9$, плагиоклаз и урансодержащее стекло. Исследована скорость выщелачивания урана из сплава базальта с урансодержащим перлитом М150, содержащего ~7.2 мас% U, и КЛМ, полученной сплавлением базальта с U_3O_8 и содержащей ~42.5 мас% U, в H_2O после 28 сут контакта при 298 К.

Ключевые слова: каменное литье, триурана октаоксид, перлит, выщелачивание

DOI: 10.31857/S0033831124010039

В работах [1–11] изучалась возможность использования природного базальта в качестве матрицы для иммобилизации актинидов. В работе [3] приведены данные по включению различных компонентов жидких высокоактивных отходов (ВАО), главным образом актинидов, в состав ряда горных пород. В работе [4] показана возможность включения в камнелитые матрицы до ~5–7 мас% PuO_2 . В зависимости от состава РАО основными кристаллическими фазами в стеклокерамике могут быть авгит, шпинели, магнезиоферрит, магнетит, герцинит, псевдобрукит, повеллит, фторапатит и др.

В работах [12–14] изучено распределение U в камнелитых матрицах, полученных в результате сплавления базальта и коллекторов на основе Al_2O_3 и SiO_2 , содержащих U.

Предварительно в работе [12] показано, что в результате сплавления порошкообразных базальта и Al_2O_3 , не содержащей UO_3 , образуются фазы шпинели, обогащенной Mg, Al, Сг и Fe, ильменита, основного плагиоклаза (битовнита) и К-Na алюмосиликатного стекла.

В то же время в результате сплавления базальта и Al_2O_3 , содержащего U, получились камнелитые матрицы (КЛМ), основными фазами которых являются шпинель, плагиоклаз и урансодержащее стекло. Соотношения и размер кристаллов этих фаз отличаются от аналогичной КЛМ без урана [12]. В наиболее концентрированной форме (97 мас% UO_3) уран

выделился в виде оксидной кристаллической фазы, локализованной на не растворившемся в расплаве фрагменте коллектора Al_2O_3 . Помимо локализации на фазе коллектора Al_2O_3 ураном также заметно обогащена фаза титансодержащего сложного оксида, предположительно ильменита. Она содержит до 62 мас% UO_3 . В фазе стекла уран распределен неравномерно, и его содержание находится в диапазоне от ~5 до ~10 мас% UO_3 .

При сплавлении порошкообразных базальта и SiO_2 образуется камнелитая матрица, основными фазами которой являются фаза шпинели, обогащенная Сг и Fe, фаза Mg-Са алюможелезосиликатного стекла, обогащенного К, Na и Ti, а также фаза кварца, практически не содержащая примесных ионов [13].

С другой стороны, в результате сплавления базальта с SiO_2 , содержащим U, образуются КЛМ, основными фазами которых являются не расплавленные фрагменты SiO_2 , обрамленные дендритовидными кристаллами, и базальтовое стекло с включениями новообразованных кристаллов шпинели. На границе включений SiO_2 присутствуют дендритовидные кристаллы. Также в системе присутствуют два типа стекла: тип I — стекло, образовавшееся из расплава при кристаллизации дендритовидных кристаллов; тип II — базальтовое стекло. При этом в дендритовидных кристаллах урана меньше, чем в фазе базальтового стекла. Фаза шпинели вообще не содержит урана.

Помимо Al_2O_3 и силикагеля в качестве коллекторов могут выступать другие материалы, такие как перлит, в состав которого может входить до 75 мас% SiO_2 и 15 мас% Al_2O_3 . Сплавление базальта с перлитом может быть использовано при решении проблемы иммобилизации перлита насыпных фильтров, применяемых для осветления растворов в процессах гидрометаллургической переработки ОЯТ [15–17]. В данном случае использованный перлит может содержать не только не растворимые примеси и осадки («белые включения», молибдат циркония, остатки оболочек ТВЭЛов и т.д.), но и небольшие количества растворимых соединений актинидов и продуктов деления (ПД), которые остаются в порах перлита. Кроме того, перлитные суспензии представляют опасность с точки зрения взрывопожаробезопасности [16]. В связи с этим изучение сплава перлита, содержащего актиниды и ПД, с базальтом представляет актуальную проблему. В качестве исследуемого элемента был выбран уран, который встречается в различных количествах практически во всех видах РАО, образованных при переработке ОЯТ [18]. В дальнейшем предполагается расширить перечень радионуклидов.

С учетом вышесказанного представляло интерес изучить распределение урана в КЛМ, полученных в результате сплавления базальта и урансодержащего перлита, а также сравнить полученные данные с данными по распределению урана в КЛМ, полученных сплавлением базальта непосредственно с чистым оксидом урана U_3O_8 . Кроме того, необходимо было изучить устойчивость полученных матриц к выщелачиванию урана. Это и составило цель данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки х.ч., дистиллированную воду и перлитовый песок (ПП) марки М150, содержащий 85% гранул размером более 0.16 мм (далее — ПП). Основные компоненты ПП следующие (мас%): SiO_2 (65–75), Al_2O_3 (10–16), K_2O (до 5), Na_2O (до 4), Fe_2O_3 (от долей до 3), MgO (от долей до 1), CaO (до 2), H_2O (2–6). ПП использовали в экспериментах без какой-либо механической обработки.

Импрегнирование гранулированного ПП проводили методом пропитки матриц водными растворами $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с последующим модифицированием прекурсоров. Объем раствора составлял ~50% свободного объема ПП. Количество $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в водном растворе соответствовало его содержанию в гранулированном ПП, равному 30 мас%. Модифицирование прекурсоров проводили путем их нагревания на воздухе в течение 5 ч при температуре 973 К. Во всех исследованных композитах и прекурсорах содержание урана составляло ~14.3 мас%.

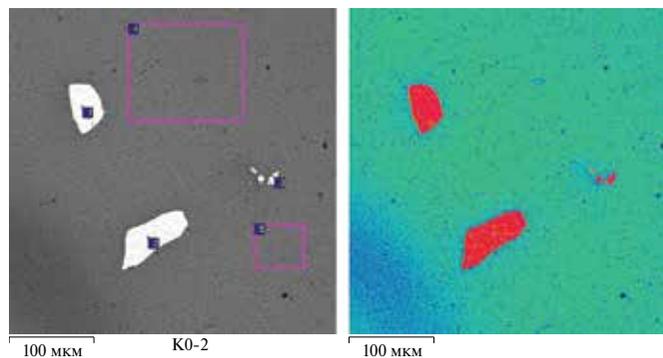


Рис. 1. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с ПП, взятых в массовом отношении 1 : 1 (красный — шпинель, зеленый — стекло).

Октаоксид триурана U_3O_8 получали прокаливанием $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 1073 К на воздухе в течение 8 ч.

В работе исследованы КЛМ, полученные сплавлением порошкообразного базальта с ПП, как чистым, так и содержащим уран, а также с порошкообразным U_3O_8 .

Компонентный состав (в пересчете на оксиды) базальта, используемого в работе, следующий, мас%: Na_2O 2.15, MgO 7.85, Al_2O_3 13.17, SiO_2 51.3, K_2O 0.85, CaO 10.12, TiO_2 1.85, MnO 0.18, FeO 11.46, Cr_2O_3 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. Готовили для сплавления порошкообразные исходные смеси, в которых массовое отношение базальта к ПП (или U_3O_8) равнялось 1 : 1. Содержание оксидов металлов менялось от ~7.2 до 50 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 ПП, содержащим уран и без него, и U_3O_8 изучали методом рентгено-спектрального микроанализа [12, 13]. Элементный состав представлен в форме содержания компонентов (оксидов), приведенных в сумме к 100%, или в виде кристаллохимических формул. Содержание кислорода рассчитывали по стехиометрии.

Порошковые рентгенограммы модифицированных прекурсоров ПП, содержащих U(VI), получали на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS фирмы Malvern Panalytical (Нидерланды) при

следующих параметрах: излучение CuK_α (длина волны 1.5418 Å), Ni фильтр, 40 кВ, 15 мА. Для каждого образца порошковые рентгенограммы снимали по 3 раза при скорости сканирования 0.27 с^{-1} и шаге сканирования 2θ , равном 0.011 град.

Эксперименты по выщелачиванию урана из КЛМ, полученных сплавлением урансодержащего ПП или U_3O_8 с базальтом, в H_2O проводили при температуре 298 К в течение 28 и 56 сут в соответствии со стандартом [19]. Для КЛМ, полученных сплавлением урансодержащего перлита с базальтом, образцы, взятые для изучения выщелачивания, имели следующие характеристики: открытая поверхность $\sim 1.89 \text{ см}^2$, масса $\sim 0.67 \text{ г}$, удельное содержание урана $\sim 72 \text{ мг/г}$. Для КЛМ, полученных сплавлением базальта с U_3O_8 , образцы имели следующие характеристики: открытая поверхность $\sim 2.66 \text{ см}^2$, масса $\sim 0.80 \text{ г}$, удельное содержание урана $\sim 425 \text{ мг/г}$.

Содержание урана в выщелатах ($V = 30 \text{ мл}$) определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Agilent 7500ce (Agilent Technologies, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с ПП, не содержащим урана, при 1623 К на воздухе в течение 5 ч, а в табл. 1 — элементные составы соответствующих матриц в пересчете на оксиды. При сплавлении базальта и перлита в массовом соотношении 1:1, как и при сплавлении базальта с Al_2O_3 [12] и SiO_2 [13], образуется матрица, содержащая фазы шпинели и стекла (рис. 1).

Фазы шпинели обогащены Mg, Cr, Mn и Fe по отношению к фазе стекла. В то же время фаза стекла обогащена Na, Al, Si, K, Ca и Ti. Плавление базальта и перлита приводит к частичному растворению в расплаве Fe—Cr шпинели I, содержащейся в базальте. При остывании расплава образуется Na—K алюмосиликатное стекло и Cr—Fe шпинель II.

Таким образом, в результате сплавления порошкообразных базальта и перлита образуются

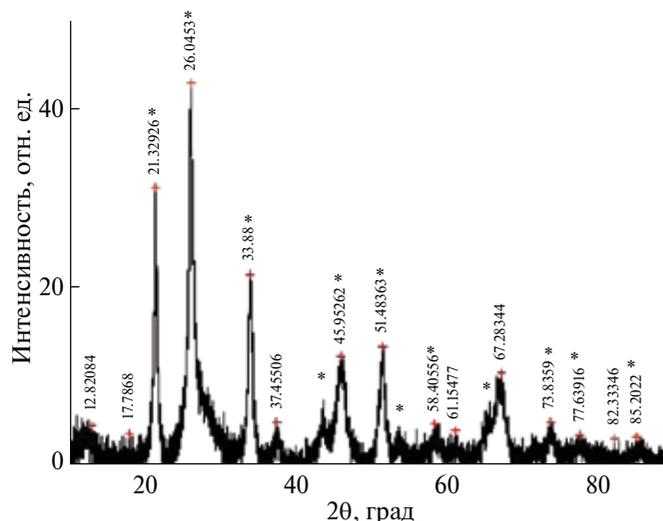


Рис. 2. Порошковая рентгенограмма матрицы ПП марки М150, содержащего 30 мас% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, после термической обработки на воздухе при 973 К в течение 5 ч (звездочкой обозначены рефлексы UO_3 [20]).

новообразованная фаза шпинели, обогащенная Cr и Fe, а также фаза Na—K алюмосиликатного стекла, обогащенного Ca и Ti.

В работах [12–14] отмечено, что при сплавлении базальта с нитратом U(VI) наблюдается сильное газовыделение, в результате которого происходит образование пористой матрицы с большими кавернами. В то же время показано, что при сплавлении базальта с Al_2O_3 или SiO_2 , содержащими соединения U(VI), происходит образование монолитной матрицы. С учетом результатов работ [12–14] для сплавления с базальтом нами были использованы матрицы на основе ПП марки М150, содержащего соли U(VI).

Исследование порошковых дифрактограмм ПП марки М150, содержащего 30 мас% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, после прокалывания на воздухе в течение 5 ч при 973 К показало, что уран в составе матриц находится в виде UO_3 (рис. 2) [20].

На рис. 3 приведено СЭМ-изображение КЛМ, полученной в результате сплавления базальта

Таблица 1. Элементный состав КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с ПП в массовом отношении 1 : 1, в пересчете на оксиды

Фаза	Номер на рис. 1	Оксид (мас%)										
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Сумма
Шпинель I	1	0.25	13.91	6.15	0.48	0.01	0.12	0.18	44.16	0.90	29.60	95.76
	2	—	14.44	7.03	0.21	0.05	—	0.55	41.83	0.69	32.51	97.31
Шпинель II	3	0.50	14.28	6.87	7.49	0.35	0.23	0.69	20.69	0.85	45.43	97.36
Стекло	4	2.74	3.75	12.89	61.45	2.75	6.15	1.19	0.04	0.13	6.01	97.10
	5	2.78	3.81	13.15	62.97	2.56	6.21	1.11	0.10	0.17	6.19	99.05

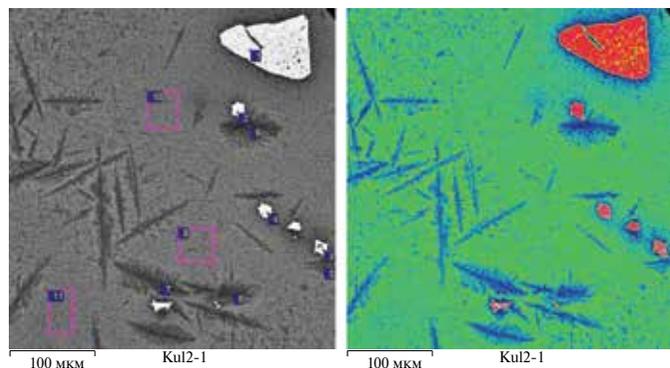


Рис. 3. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с урансодержащим ПП, взятых в массовом отношении 1 : 1 (красный — Cr–Fe шпинель, зеленый — стекло, синий — дендритовидные кристаллы).

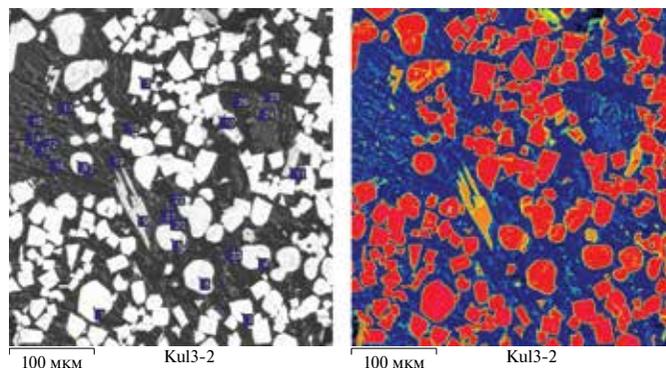


Рис. 4. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах сплава базальта с U_3O_8 в массовом отношении 1 : 1 (красный — UO_3 и CaU_3O_{10} , оранжевый — $(Al, Cr, Fe)_2U_2O_9$, синий — титаномагнетит, фиолетовый — плагиоклаз, периклаз и стекло).

с урансодержащим ПП при 1623 К на воздухе в течение 5 ч, а в табл. 2 — элементный состав соответствующей матрицы в пересчете на оксиды.

В результате сплавления базальта с урансодержащим ПП образуются КЛМ, основными фазами которых являются новообразованная Cr–Fe шпинель II, стекло и дендритовидные кристаллы. Реликтовая Fe–Cr шпинель I также сохранилась в КЛМ. Относительно минералогической принадлежности дендритовидных кристаллов и их состава что-то конкретное сказать затруднительно, кроме того, что это алюмосиликат, обогащенный Mg относительно стекла.

Фаза Cr–Fe шпинели II практически не содержит урана. Уран сконцентрирован в фазах стекла и дендритовидных кристаллов. Фазы стекла и дендритовидных кристаллов помимо Al и Si также обогащены

относительно фазы шпинели по Na, K, Ca и Ti. Повышенное содержание урана в алюмосиликатных кристаллах может быть также вызвано эффектом захвата стекла в зону возбуждения образца электронным пучком при РСМА из-за их небольшого размера.

Высокое содержание урана в фазах стекла и дендритовидных кристаллов обусловлено тем фактом, что уран в систему вносили в виде ПП-14.3 мас% U, в котором наблюдается высокое содержание SiO_2 и Al_2O_3 относительно других окислов. Поскольку в дендритовидных кристаллах урана меньше, чем в фазе стекла, можно сделать вывод, что при образовании дендритовидных кристаллов уран отжимается в расплав и обогащает стекло.

С целью выяснения возможности включения максимального количества радионуклидов была

Таблица 2. Элементный состав КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с ПП, содержащего уран, в массовом отношении 1 : 1, в пересчете на оксиды

Фаза	Номер на рис. 3	Оксид (мас%)											
		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	FeO	UO_3	Сумма
Шпинель I	1	0.06	16.37	6.5	0.12	0.06	0.16	0.19	39.72	0.44	32.02	0.14	96.13
	2	0	12.29	5.05	0.17	0.11	0.02	0.75	16.31	0.87	51.58	0.27	87.66
Шпинель II	3	0.27	14.65	5.95	0.42	0.03	0.17	0.81	18.23	0.67	52.82	0.05	94.59
	4	0	16.08	6.42	0.23	0.02	0.13	0.72	16.42	0.52	53.34	0	94.65
Стекло	8	2.06	5.13	12.78	55.15	1.64	7.06	1.43	0.08	0.28	7.03	6.3	98.94
	10	2.24	5.18	12.46	54.97	1.67	6.96	1.17	0	0.13	7.07	5.61	97.86
	11	2.5	4.84	13.02	55.22	1.8	7.07	1.54	0.03	0.22	7.03	5.46	98.72
Дендритовидные кристаллы	6	1.71	9.06	11.49	54.17	1.66	7.93	1.09	0.16	0	6.38	3.77	97.63
	7	1.69	10.21	12.13	56.59	1.55	7.93	0.98	0.18	0.16	6.35	4.13	101.9
	9	1.94	11.04	11.33	55.03	1.6	6.83	1.16	0.29	0.26	6.14	3.47	99.08
Смесь кристаллов и стекла	5	2.54	6.95	12.71	58.2	1.9	7.32	1.07	0	0.13	6.19	5.45	102.63

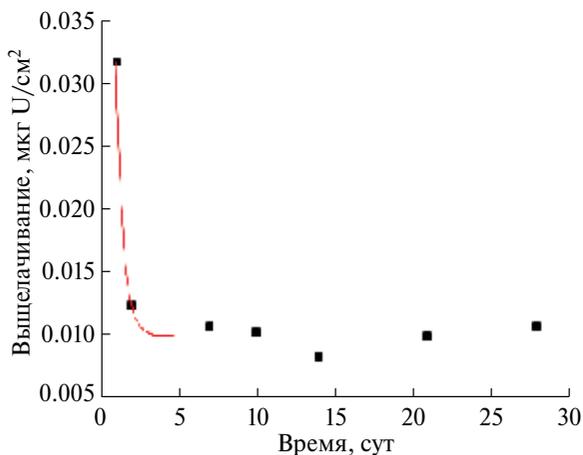


Рис. 5. Кривая выщелачивания урана из КЛ–ПП-7.2 мас% U в воду при 298 К.

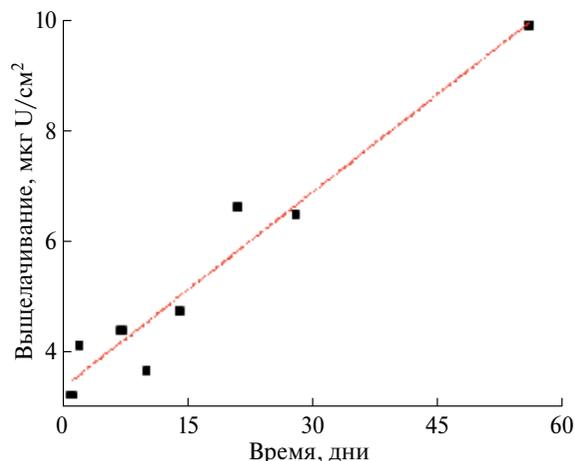


Рис. 6. Кривая выщелачивания урана из КЛМ, полученной в результате сплавления базальта с U₃O₈, взятых в массовом отношении 1 : 1, в воду при 298 К.

синтезирована КЛМ путем сплавления базальта с U₃O₈, взятых в массовом отношении 1 : 1. На рис. 4 приведено СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с U₃O₈ при 1623 К на воздухе в течение 5 ч, а в табл. 3 — элементный состав фаз синтезированной матрицы в пересчете на оксиды.

В результате сплавления базальта и U₃O₈ получились КЛМ, основными фазами которых являются кристаллические соединения урана, образующие крупные изометрические или пластинчатые зерна, занимающие не менее 60% образца, плагиоклаз и ураносодержащее стекло (рис. 4). Также в матрице в небольших количествах присутствуют Ti-содержащий магнетит и Mg-содержащая фаза, вероятно, периклаз. Их зерна слишком мелкие для выполнения анализа без значительного захвата соседних фаз.

В наиболее концентрированной форме уран выделился в виде оксидной кристаллической фазы UO₃, а также соединений Mg_{0.15}Ca_{0.93}Fe_{0.09}U_{2.90}O₁₀ и Mg_{0.08}Fe_{0.72}Al_{0.27}Cr_{0.86}Ti_{0.14}U_{2.08}O₉, близких по составу к CaU₃O₁₀ и (Al,Cr,Fe)₂U₂O₉. Две последние кристаллические фазы содержат 92 и 80 мас% UO₃ соответственно (табл. 3). Количество стекла, содержащего 21 мас% UO₃, в образце КЛМ невелико. Плагиоклаз представлен лабрадором Na_{0.30}Ca_{0.63}Al_{1.50}Si_{2.41}O₈ и не содержит урана. Титаномагнетит и периклаз также стерильны по отношению к урану.

Таким образом, в результате сплавления базальта и U₃O₈ в массовом соотношении 1 : 1 получена наиболее закристаллизованная КЛМ, основными ураносодержащими фазами которой являются кристаллические соединения урана (UO₃, CaU₃O₁₀ и (Al,Cr,Fe)₂U₂O₉), составляющие не

Таблица 3. Элементный состав КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с U₃O₈, взятых в массовом отношении 1 : 1, в пересчете на оксиды, приведенные в сумме к 100%

Фаза		Оксид (мас%)										
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	UO ₃
CaU ₃ O ₁₀	Среднее	0.11*	0.69*	0.12*	0.10*	0.17*	5.75	0.28*	—	0.12*	0.68*	91.97
	Стандартное отклонение	0.01	0.17	—	0.05	0.13	0.44	0.11	—	0.01	0.21	4.40
(Al, Cr, Fe) ₂ U ₂ O ₉	Среднее	0.09*	0.43*	1.88	—	—	0.12*	1.46	8.79	0.05*	6.94	80.25
	Стандартное отклонение	—	0.02	0.06	—	—	—	0.18	0.64	0.01	0.44	2.98
Плагиоклаз	Среднее	3.33	0.71*	27.75	52.49	0.25*	12.83	0.18*	0.11*	0.10	1.66*	0.59
	Стандартное отклонение	0.36	0.72	2.39	1.91	0.10	1.03	0.08	0.17	0.12	0.24	0.83
Стекло	Среднее	2.29	2.96	12.81	50.02	1.42	4.42	1.59	0.16	0.25	3.17	20.90
	Стандартное отклонение	0.13	0.37	1.60	2.47	0.21	0.12	0.85	0.08	0.35	1.17	5.37

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

менее 60% образца и содержащие соответственно 100, 92 и 80 мас% UO_3 , а также стекло, содержащее 21 мас% UO_3 . Кристаллические фазы — плагиоклаз, титаномагнетит и периклаз, слагающие не более 30% образца, урана не содержат.

С целью практического применения полученных матриц представляло интерес изучить выщелачивание урана в воду из КЛМ, полученных сплавлением базальта как с ПП-14.3 мас% U, так и с U_3O_8 .

На рис. 5 и 6 приведены кривые выщелачивания урана из КЛМ—ПП-7.2 мас% U и КЛМ-43 мас% U в воду при 298 К в течение 28 и 56 сут. Замена воды, контактирующей с образцом КЛМ, проводилась через 1, 2, 7, 10, 14, 21, 28 и 56 сут.

Как видно из рис. 5, количество урана, выщелачиваемое водой с 1 см^2 образца КЛМ—ПП-7.2 мас% U, сильно понижается на 2-е сутки и практически не меняется после 3 суток контакта воды с образцом КЛМ.

Скорость выщелачивания U из образца (R , г/(см²·сут)) за определенный интервал времени рассчитывали по формуле

$$R = a/(\bar{A}_0 S_\tau), \quad (1)$$

где a — количество радионуклида в водном контактном растворе, отобранном по истечении n -го периода выщелачивания, мкг; \bar{A}_0 — удельное содержание радионуклида в образце КЛМ, мкг/г; S — площадь открытой поверхности образца КЛМ, см²; τ — продолжительность периода выщелачивания, сут.

В результате проведенных исследований установлено, что через 28 сут контакта КЛМ—ПП-7.2 мас% U с H_2O при 298 К скорость выщелачивания урана из исследованных образцов составляет $\sim 2.0 \cdot 10^{-8}$ г/(см²·сут), что на полтора десятичных порядка ниже значений, которые предъявляются к матричным материалам для захоронения кондиционированных ВАО [21].

На рис. 6 приведена кривая выщелачивания урана из КЛМ-43 мас% U в воду при 298 К в течение 56 сут. Как видно из рис. 6, количество урана, выщелачиваемое водой с 1 см^2 образца, постоянно увеличивается в течение 56 сут контакта воды с образцом КЛМ. Постоянное увеличение количества выщелачиваемого урана связано, по-видимому, с растворимостью соединений UO_3 , $\text{CaU}_3\text{O}_{10}$ и $(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{U}_2\text{O}_9$, представляющих главные фазы КЛМ (рис. 4, табл. 3). Несмотря на низкую растворимость данных соединений урана, полученная КЛМ, содержащая ~ 43 мас% U, не может быть рекомендована для захоронения ВАО [21]. С другой стороны, снижение содержания U_3O_8 в исходной смеси с базальтом, возможно, позволит получить стекломинеральные матрицы, которые отвечают требованиям захоронения ВАО [21]. Однако это требует дополнительных исследований.

В заключение необходимо отметить, что в результате сплавления базальта с урансодержащим

перлитом образуются стекломинеральные матрицы, представляющие интерес для изучения возможности иммобилизации радионуклидов. 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. Кроме того, сплавление перлита с базальтом позволит произвести локализацию использованного перлита насыпных фильтров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Анализ выщелатов на содержание урана методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Agilent 7500ce (Agilent Technologies, США) проводили в центре коллективного пользования физическими методами исследования в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

РСМА на СЭМ TescanVega 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 статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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).
3. 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.
4. Matyunin Yu.I., Alexeev O.A., Ananina T.N. // Global 2001 Int. Confer. on Back End of the Fuel Cycle: From Research to Solutions. Paris, 2001. CD-ROM.
5. Huang X., Shu X., Li L., Chen S., Lu X., Liao B., Xie Y., Chen S., Dong F. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2023. V. 332. P. 105–117. <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08657-8>
6. 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>
7. Li L., Shu X., Tang H., Chen S., Huang W., Wei G., Shao D., Xie Y., Lu X. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. V. 328. P. 795–803. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07691-2>

8. Tong Q., Huo J., Zhang X., Cui Z., Zhu Y. // *Materials*. 2021. V. 14. Article 4709. <https://doi.org/10.3390/ma14164709>
9. 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>
10. 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>
11. Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Попов И.Б., Ершов Б.Г. // *Радиохимия*. 2009. Т. 51. С. 63–66.
12. 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>
13. 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>
14. Кулюхин С.А., Кулемин В.В., Мартынов К.В., Красавина Е.П., Горбачева М.П., Румер И.А., Крапухин В.Б. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2020. № 4. С. 35–43.
15. Патент РФ № 2256966. 2003.
16. Соколов И.П., Шарафутдинов Р.Б. Введение в обеспечение взрывобезопасности объектов ядерного топливного цикла: Труды НТЦ ЯРБ. Ч. 1: Специфика взрывоопасности ОЯТЦ. М.: НТЦ ЯРБ, 2019. 200 с.
17. Chou Y.-S., Singh B., Chen Y.-S., Yen S.-C. // *Nucl. Eng. Technol.* 2022. Vol. 54. P. 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.07.021>
18. Praveena N., Jena Hr., Bera S., Kumar R., Jha S. N., Bhattacharyya D. // *Prog. Nucl. Energy*. 2021. Vol. 131. Article 103579. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103579>
19. ГОСТ Р 52126–2003: Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России, 2003. 8 с.
20. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-012-0043, UO₃.
21. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15). Введены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25 июня 2015 г. № 242.

URANIUM-CONTAINING STONE-CAST MATRICES

K. V. Martynov*, V. V. Kulemin, E. P. Krasavina, I. A. Rumer, G. V. Kostikova,
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 November 13, 2023; revised December 19, 2023; accepted December 20, 2023

Abstract—This work examines stone-cast matrices (SCM) obtained by fusing basalt with both uranium-containing pearlite grade M150 and U₃O₈ at a temperature of 1623 K in air for 5 h. As a result of fusing basalt with uranium-free M150 grade pearlite, matrices are obtained containing glass and spinel as the main phases. When basalt and uranium-containing pearlite of grade M150 are fused, SCMs are formed, the main phases of which are two Cr-spinels of different compositions, uranium-containing glass, and dendritic aluminosilicate crystals. When basalt and U₃O₈ taken in the initial mass ratio of 1:1 are alloyed, SCM is formed, the main phases of which are UO₃, CaU₃O₁₀, (Al, Cr, Fe)₂U₂O₉, plagioclase, and uranium-containing glass. The rate of uranium leaching from a basalt alloy with uranium-containing pearlite M150 containing ~7.2 wt% U and SCM obtained by fusing basalt with U₃O₈ and containing ~42.5 wt% U, in H₂O after 28 days of contact at 298 K was studied.

Keywords: stone casting, triuranium octoxide, perlite, leaching