

---

---

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ БОРОПОЛЛУЦИТОВ С ПРИМЕСЯМИ Ва

© 2021 г. Е. С. Деркачева\*

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург,  
199034 Россия*

*\*e-mail: derkachevael@gmail.com*

Поступила в редакцию 27.09.20 г.

После доработки 05.07.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Исследованы процессы фазообразования борополлуцита  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ , полученного различными методами синтеза. Синтезированы и охарактеризованы образцы борополлуцита  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ , с примесями Ва, с целью моделирования процесса деления радиоактивного изотопа  $^{137}\text{Cs}$ . В этих образцах борополлуцит формируется в составах  $(1 - y)\text{Cs} \cdot y\text{Ba}16.65\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 66.65\text{Si}_2\text{O}_6$ , где  $y = 0.66, 1.66, 3.33, 6.66, 9.99$  при  $800^\circ\text{C}$ , при  $700^\circ\text{C}$  образуется  $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$ , что впервые обнаружено и для борополлуцита  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ .

**Ключевые слова:** борополлуцит, фазообразование, синтез, борополлуцит, допированный Ва

**DOI:** 10.31857/S0132665121060081

### ВВЕДЕНИЕ

Высокоактивные отходы (ВАО), содержащие тепловыделяющие радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , образуются в результате переработки ядерного топлива (фракция Cs–Sr) при эксплуатации атомных электростанций. На рубеже XX–XI вв. возросла доля энергии, производимой атомными электростанциями, проблема захоронения отходов отработавшего ядерного топлива встала особенно остро. Одним из перспективных направлений является долговременная изоляция от биосферы таких отходов посредством мультиметрического захоронения в глубинных геологических хранилищах после перевода их в устойчивую форму [1].

Для экологически безопасного захоронения отходов наиболее приемлемой формой считаются материалы, близкие по своим свойствам к минералам вмещающих горных пород. В [2] было показано возможность использования пористых матриц для отверждения жидких РАО с применением направленной кристаллизации минералоподобных алюмосиликатных фаз прогнозируемых структурных типов. В результате проведенных исследований по отверждению растворов, содержащих Cs получены алюмосиликатные фазы прогнозируемых структурных типов фельдшпатоидов – поллуцита и Cs содержащего нефелина.

Во второй половине XX в. впервые было предложено включать оксиды продуктов деления в стекловидную матрицу. Стекло – нестехиометрическое соединение, при нагревании способно растворять, а при последующем охлаждении прочно удерживать сложную смесь продуктов деления. Получаемый продукт может обладать высокой химической и радиационной стойкостью, является изотропным и непористым. Под дей-

ствием высокой температуры, обусловленной радиоактивным распадом, наблюдается явление расстекловывания, обусловленное термодинамической нестойкостью стекла. Расстекловывание ухудшает первоначальные свойства продукта, в частности возрастает скорость его выщелачивания.

Остекловывание считают наиболее подходящим методом отверждения жидких радиоактивных отходов. Перспективность использования стекла в качестве иммобилизирующей матрицы обусловлена: высокой способностью включать в свой состав элементы независимо от заряда и размера их атомов; стойкостью к радиационному повреждению благодаря тому, что их собственный беспорядок допускает большое число атомных перемещений; относительной легкостью и дешевизной изготовления, поскольку не требует сложного оборудования; отработанностью технологии производства, литья, формовки и отжига [3, 4].

В России в последние годы отверждают и компактируют жидкие высокоактивные РАО на трех АЭС (Ленинградской, Калининской и Балаковской) и на специальной установке ПО “Маяк” в Челябинской области. В компактной остеклованной (битумированной, цементированной) форме такие отходы легче хранить, надежнее можно обеспечить их изоляцию на длительное время. Также хотелось бы отметить, что остекловывание ядерных отходов уменьшает, причем в несколько раз, их объем, следовательно, экономит дорогостоящее место в хранилищах [5]. Стоимость захоронения очень высока: даже в его самом простом, так называемом приповерхностном варианте, применяемом только для низко- и среднеактивных короткоживущих ядерных отходов, например, во Франции в 34 приповерхностном хранилище Де-Ля-Обь стоимость хранения одного кубометра отходов составляет 2200 евро. Стекло, наряду с другими материалами для захоронения (например, керамика) менее чувствительно к изменению состава в потоках отходов. Для иммобилизации ядерных отходов в основном применяются два вида стекол – боросиликатные и фосфатные. Боросиликатное стекло допускает изменения в содержании Fe, Al, Mn, Ca и Ni в 2–3 раза без значительного снижения выщелачиваемости. Для разных радионуклидов оптимальными являются различные формы отверждения. В отношении цезия лучшими характеристиками обладает стекло с высоким содержанием кремнезема. В частности, в последнее время для фиксации радионуклидов цезия ( $^{134}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$ ) предложены и синтезированы так называемые “двухслойные” матричные материалы на основе боросиликатов и полевых шпатов.

Из радионуклидов цезия наибольшее значение имеет  $^{137}\text{Cs}$ , характеризующийся большим выходом в реакциях деления и сроками жизни ( $T_{1/2} = 30.2$  г.) и токсичностью. Он считается одним из наиболее значимых радионуклидов продуктов ядерного деления. Цезий-137 – бета-излучатель со средней энергией бета-частиц 170.8 кэВ. Его дочерний радионуклид  $^{137}\text{mBa}$  имеет период полураспада 2.55 мин и испускает при распаде гамма-кванты с энергией 661.6 кэВ.

По сравнению со стеклами, кристаллические боросиликаты и, в особенности, Cs- и Ba-содержащие фазы, которые могут образовываться в процессе иммобилизации, изучены слабо. Боросиликаты лейцитового строения [6–9] обнаружены в 1970–1980 гг. при поиске материалов с низким термическим расширением и с тех пор интерес к ним не ослабевает.

С целью синтеза возможных продуктов, образующихся при делении  $^{137}\text{Cs}$ , и принимая во внимание склонность структур типа лейцита-поллуцита к разнообразным катионным замещениям, осуществлена попытка получения Ba-замещенного борополлуцита и изучено фазообразование этих фаз при замещении Cs–Ba в сопоставлении с борополлуцитом  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец чистого борополлуцита  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$  был получен методом твердофазного синтеза и кристаллизацией из стекла. Также были синтезированы прекурсоры для получения стекол в системе  $(1 - y)\text{Cs} \cdot y\text{Ba} \cdot 16.65\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 66.65\text{Si}_2\text{O}_6$ . Использовали реактивы  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (“хч”),  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3$  (все “чда”) и  $\text{SiO}_2$  (“хч”). Принимая во внимание высокую гигроскопичность карбонатов щелочных металлов, участвующих во взаимодействии, реактивы до взвешивания были просушены в шахтной печи для удаления из них воды пно (2–4 ч. при температуре  $600^\circ\text{C}$ ). Для учета содержания  $\text{H}_2\text{O}$  в реактиве  $\text{SiO}_2$  использовали коэффициент потерь при прокаливании.

Для варки стекол  $(1 - y)\text{Cs} \cdot y\text{Ba} \cdot 16.65\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 66.65\text{Si}_2\text{O}_6$  ( $y = 0.66, 1.66, 3.33, 6.66, 9.99$ ) использовали полученные после твердофазного синтеза спрессованные таблетки. Таблетки помещали в платиновый тигель, который ставили в предварительно разогретую до нужной температуры печь (температура плавления):  $1250\text{--}1450^\circ\text{C}$  (выдержка 0.5–1 ч). Вещество плавил и расплав выливали на холодную стальную пластину для закаливания, он быстро остывал на воздухе. Термообработку стекол проводили в интервале температур  $650\text{--}1000^\circ\text{C}$ , время выдержки варьировалось от 0.5 до 80 ч.

Дифракционные данные были получены на дифрактометре Rigaku Ultima IV ( $\text{CuK}_\alpha$ ) и BRUKER ( $\text{CuK}_\alpha$ ). Интервал углов  $2\theta$   $5^\circ\text{--}75^\circ$ , шаг  $0.01^\circ\text{--}0.03^\circ$ , экспозиция в точке 1–5 с. Для учета систематических ошибок, обусловленных геометрией дифрактометра, использовали внутренний стандарт (германий или кремний). Для вычисления параметров элементарной ячейки использовались программы Unit Cell и программа расчета параметров в программном комплексе PDWin 4.0 [10], основанные на МНК.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования процесса синтеза и фазообразования боролейцитовой фазы образца состава  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ , отбирали образцы с различными выдержками. Образцы  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ , полученные методом твердофазного синтеза, подвергали термообработке при температурах  $600\text{--}700^\circ\text{C}$ , время выдержки варьировали от 1 до 72 ч. При  $600^\circ\text{C}$  на дифрактограммах образцов состава  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$  наблюдаются пики только  $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$  (рис. 1, нижняя дифрактограмма). С увеличением температуры до  $700^\circ\text{C}$  и времени выдержки до 72 ч начинают появляться пики кубического борополлуцита  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$  (рис. 1, верхняя дифрактограмма).

Для исследования фазообразования образца стекла состава  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ , температуру и время выдержки выбирали с учетом данных об образовании метастабильной фазы, которые приведены в статье [11]. Ее формирование начинается при температуре  $725^\circ\text{C}$  и времени выдержки примерно 20 мин. Следующими этапами термообработки были выбраны температура  $750^\circ\text{C}$  и время выдержки 1 ч. Относительно образцов с другими временами выдержки его можно назвать аморфным. Пики метастабильной фазы едва заметны. По-видимому, образец с такой термообработкой можно считать однофазным, т.к. кроме следов новой фазы  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$  ничего не наблюдается. С увеличением времени выдержки количество метастабильной фазы заметно увеличивается. В образце  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$   $750^\circ\text{C}/2$  ч метастабильной фазы становится существенно больше. Он является гомогенным по отношению к данной метастабильной фазе  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ . Дифракционные картины приведены на рис. 2. Относительно данной фазы, образец  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$   $750^\circ\text{C}/3$  ч, также является гомогенным. Он мало отличается от предыдущего, но, по-видимому, здесь начинают появляться пики борополлуцитовой фазы. В статье [11] детально описан переход метастабильной фазы в фазу борополлуцита. При более длительном времени выдержки метастабильная фаза должна полностью перейти в борополлуцит. В образце после термообработки  $750^\circ\text{C}/5$  ч, количество метастабильной фа-

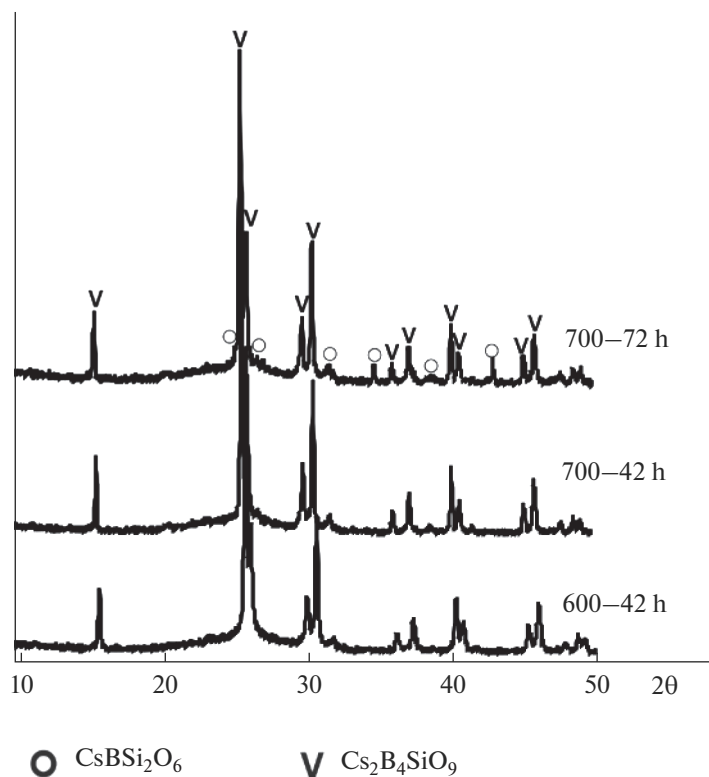
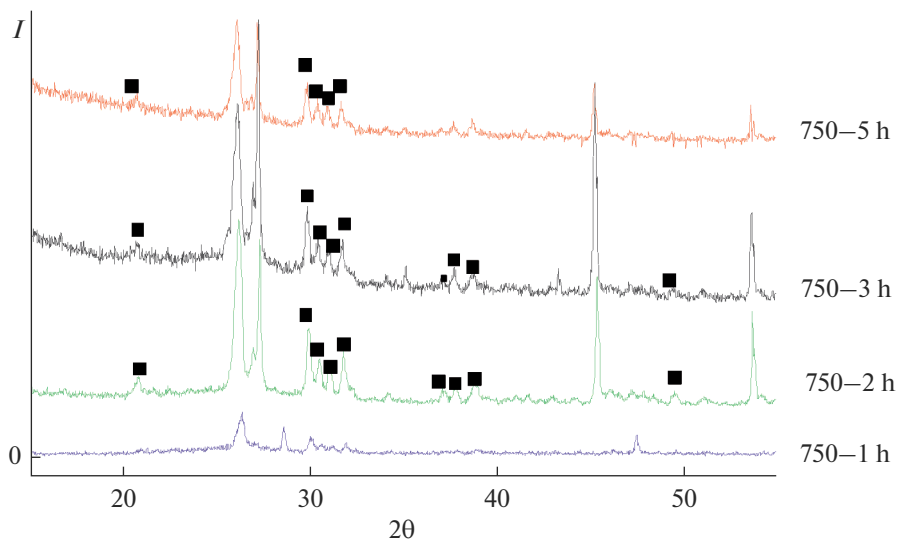


Рис. 1. Фазообразование борополлуцита  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ .

зы сильно уменьшается и заметнее начинают расти пики борополлуцита. Сравнение дифракционных данных представлено на рис. 2. С увеличением времени выдержки количество метастабильной фазы заметно увеличивается и постепенно появляются пики борополлуцитовой фазы. Впоследствии метастабильная фаза полностью переходит в борополлуцит. Авторы [11] предположили, что данная фаза кристаллизуется в орторомбической сингонии, в одной из 3-х пространственных групп  $Pmc2_1$ ,  $Pma2$ ,  $Pmma$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 6.592(3)$ ,  $b = 11.825$ ,  $c = 12.620(6)$  Å,  $V = 944$  Å<sup>3</sup>. В данной работе метастабильная фаза была проиндцирована в пр.гр.  $P2_12_12_1$ ,  $P222_1$ ,  $P2_12_12$ . Для  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$  750°C/2 ч,  $a = 13.23(1)$ ,  $b = 11.79(1)$ ,  $c = 12.623(9)$  Å.

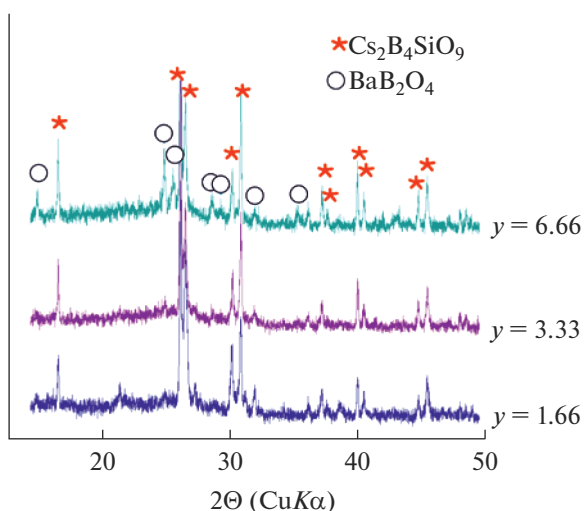
Видно, что при температуре 750°C в пределах нескольких часов данная метастабильная модификация является относительно устойчивой. При термообработке больше 4 ч ее количество уменьшается, и в небольшом количестве начинают расти пики борополлуцита.

В частном разрезе  $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 - \text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  системы  $\text{Cs}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  получены 5 составов  $(1 - y)\text{Cs} \cdot y\text{Ba} \cdot 16.65\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 66.6\text{SiO}_6$  ( $y = 0.66, 1.66, 3.33, 6.66, 9.99$ ) методом кристаллизации из стекла: обжиг проводили при 700–800°C. При 700°C в образцах при малом содержании Ba ( $y = 0.66, 1.66$  и  $3.33$ ) кристаллизуется  $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$  (рис. 3,  $y = 1.66, 3.33$ ). При малом времени выдержки (8–40 ч) эта фаза плохо окристаллизована. При увеличении времени выдержки до 48 ч пики  $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$  становятся более отчетливыми, как и в других образцах системы (рис. 1),  $\text{CsBSi}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{CsBSi}_3\text{O}_8$  [12].



**Рис. 2.** Сравнение дифракционных данных образца CsBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> после разных термообработок. ■ значок, показывающий пики метастабильной фазы.

При повышении температуры до 800°C в образцах с  $y = 0.66, 1.66$  и  $3.33$  видны только пики кубической формы CsBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (рис. 4). По-видимому, атомы Ва входят в структуру в виде изоморфной примеси, по сути это допирование. В образцах с большим содержанием Ва (составы Cs<sub>0.4</sub>Ba<sub>0.3</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и Cs<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.2</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) при температуре 700°C (рис. 3) наряду с Cs<sub>2</sub>B<sub>4</sub>SiO<sub>9</sub> присутствуют следы бората бария β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; при 800°C



**Рис. 3.** Дифракционные данные образцов  $(1 - y)\text{Cs}:y\text{Ba}:16.65\text{B}_2\text{O}_3:66.6\text{Si}_2\text{O}_6$  после термообработки 700°C/40 ч.

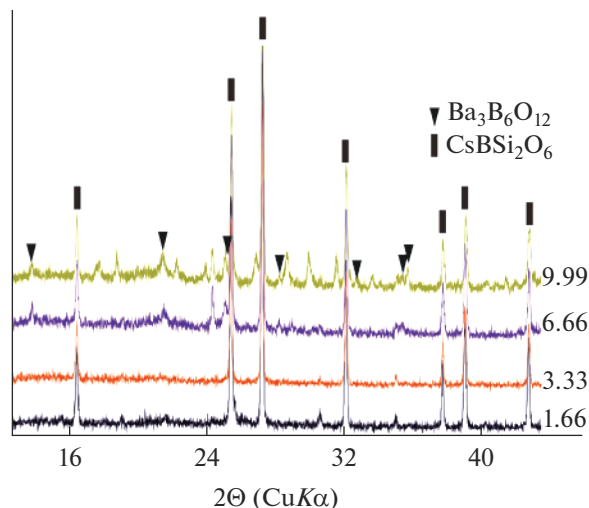


Рис. 4. Дифракционные данные образцов  $(1 - y)\text{Cs}\cdot y\text{Ba}\cdot 16.65\text{B}_2\text{O}_3\cdot 66.6\text{Si}_2\text{O}_6$  после термообработки  $800^\circ\text{C}/87$  ч.

кристаллизуется кубическая форма  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$  в смеси с  $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  (рис. 3,  $y = 6.66, 9.99$ ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фазообразования борополлуцита показало, что при твердофазном синтезе при  $600^\circ\text{C}$  сначала образуется  $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{SiO}_9$  и рентгеноаморфная фаза. С дальнейшим увеличением температуры появляется кубический борополлуцит. Определен температурный и временной интервал существования метастабильной фазы  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ . При  $750^\circ\text{C}$  в пределах нескольких ч данная метастабильная модификация является относительно устойчивой.

Синтезированы 5 составов  $(1 - y)\text{Cs}\cdot y\text{Ba}\cdot 16.65\text{B}_2\text{O}_3\cdot 66.6\text{Si}_2\text{O}_6$  ( $y = 0.66, 1.66, 3.33, 6.66, 9.99$ ) с целью изучения стабильности борополлуцитово фазы при замещении Cs—Ba и поиск фаз, образующихся при делении  $^{137}\text{Cs}$ . Образцы охарактеризованы при  $700$  и  $800^\circ\text{C}$ . Борополлуцит формируется в составах  $\text{Cs}_{1-x}\text{Ba}_{x/2}\text{BSi}_2\text{O}_6$  с  $x = 0-0.2$  при  $800^\circ\text{C}$ , при  $700^\circ\text{C}$  образуется  $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{SiO}_9$ .

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290092-5).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vasilieva Nataly G., Vereshagina Tatiana A.* Solidification of Cs-137 Bearing of Radioactive Waste in Cenosphere-Based Mineral-Like Hosts for Long-Term Disposal in Granitoids // *J. Siberian Federal University* 2015. V. 3. P. 346–358.
2. *Васильева Н.Г., Анишиц Н.Н., Шаранова О.М., Бурдин М.В., Анишиц А.Г.* Иммобилизация цезия и стронция в каркасных алюмосиликатах с использованием пористых стеклокерамических матриц на основе ценосфер энергетических зол // *Физ. хим. стекла.* 2005. Т. 31. № 5. С. 875–887.
3. *Cable M.* In. *Material Science and Technology, Glasses and Amorphous Materials* / Ed. J. Zarzycki // Weinheim: Wiley, VCH. 2006. V. 9. P. 3–85.
4. *Ewing R.C., Webert W.J., Clinard F.W.* Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactivity waste // *Progr. Nucl. Energy.* 1995. V. 29. № 2. P. 63–121.
5. [http://profbeckman.narod.ru/RH0.files/27\\_3.pdf](http://profbeckman.narod.ru/RH0.files/27_3.pdf)

6. *Richerson D.W.* Synthesis and Thermal Expansion of Polycrystallin Cesium Minerals / Ed. by D. W. Richerdson, F. A. Hummel // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. V. 55. № 5. P. 269–273.
7. *Bayer G.* Thermal expansion of new leucite – type compounds // Naturwissenschaften. 1973. Bd. 60. № 1. P. 102–103.
8. *Voldan J.* Crystallization of a three-component compounds in the system  $K_2O-B_2O_3-SiO_2$  // Silikaty (Praque). 1979. V. 23. P. 133–141.
9. *Voldan J.* Crystallization of  $Rb_2O-B_2O_3-SiO_2$  // Silikaty (Praque). 1981. V. 25. P. 165–167.
10. *Фундаменский В.С., Фирсова В.А.* Программный комплекс PDWin–4.0 ОАО НПО “Буревестник” / Под ред. В.С. Фундаменский, В.А.Фирсова. СПб, 2003.
11. *Hubner R.* Crystallization of cesium borosilicate glkasses with approximate boroleucite composition // Z. Kristallogr. 2002. Bd. 27. P. 223–232.
12. *Krzhizhanovskaya M.G.* Phase Formation and Thermal Stability in Cs, Ba-borosilicate system // Abstr. 1st Europ. Mineral. Conf. 2012. V. 1. P. 650.