

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

## НОВЫЕ ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩИЕ КВАРЦОИДНЫЕ СТЕКЛА

© 2022 г. Т. А. Цыганова<sup>1, 2, \*</sup>, М. А. Гирсова<sup>1</sup>, Л. Н. Куриленко<sup>1</sup>,  
Л. Ф. Дикая<sup>1</sup>, М. В. Старицын<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский Научный центр РАН, Университетская наб., 5,  
Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>3</sup>НИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”,  
ул. Шпалерная, 49, Санкт-Петербург, 191015 Россия

\*e-mail: Tsyganova2@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.05.22 г.

После доработки 03.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

Представлены сведения о новых цезийсодержащих кварцоидных стеклах, полученных в результате термообработки высококремнеземных пористых стекол, импрегнированных водными растворами  $\text{CsNO}_3$ . Установлено, что общее содержание цезия в синтезированных КС увеличивается (0.79–1.73 мас. % в пересчете на  $\text{Cs}_2\text{O}$ ) с повышением концентрации пропитывающего раствора нитрата цезия (0.3–0.6 моль/л) для выбранных условий синтеза и увеличением времени пропитки пористого стекла (1–3 суток).

**Ключевые слова:** двухфазные щелочноборосиликатные стекла, пористые стекла, кварцоидные стекла, импрегнирование, цезий

DOI: 10.31857/S0132665122600194

## ВВЕДЕНИЕ

Основным, широко используемым способом остекловывания радиоактивных отходов является метод варки боросиликатных стекол из фритты с введением в нее жидких или твердых солей радиоактивных элементов [1–3]. Эти продукты обычно плавятся при 1000–1200°C. Взаимодействие между фриттой и радиоактивными отходами в основном происходит на поверхности расплава стекла [4, 5]. Окончательная стеклянная упаковка получается после заливки расплавленного стекла в металлический контейнер и его охлаждения. Этот метод является дешевым по использованию исходных материалов, но довольно дорогим по энергозатратам. Более того, имеется существенный недостаток, заключающийся в высокой летучести некоторых щелочных элементов, в частности цезия, особенно в виде бората ( $\text{Cs}_2(\text{BO}_2)_2$ ,  $\text{NaCs}(\text{BO}_2)_2$ ,  $\text{CsBO}_2$ ), сульфата, фторида и хлорида [6–9], которые, как правило, уменьшают его растворимость в стеклах боросиликатного типа [10].

Альтернативой этому способу является метод импрегнирования высококремнеземного пористого стекла (ПС) жидкими радиоактивными материалами [11–14] с последующим спеканием до образования легкого компактного кварцоидного материала, в том числе использование технологии искрового плазменного спекания (Spark Plasma

Sintering (SPS)) [15, 16]. Такие кварцоиды обладают рядом уникальных свойств, таких как термическая, биологическая и химическая устойчивость, что позволяет надежно хранить экологически опасный материал даже в экстремальных условиях многие десятилетия [17–19].

Кроме того, существует область практического применения высокоактивных отходов в электронно-лучевых технологиях с применением источников гамма-излучения от изотопов  $\text{Co}^{60}$  и  $\text{Cs}^{137}$ . Возможность использования этих изотопов для обработки семян, фруктов и овощей, пищевых продуктов; в медицине для стерилизации, для облучения крови, для обработки воды и др., открывает широкие возможности для разработки и исследования новых материалов [20–24]. К таким материалам относятся цезийсодержащие кварцоидные стекла (КС), которые могут быть использованы в качестве источника радиоактивного облучения [3, 24]. В представляемой работе предложено получение новых КС, содержащих цезий, на основе высококремнеземных пористых стекол (ПС), легированных малыми добавками фтора и фосфора<sup>1</sup>. Высокая адсорбционная способность ПС по отношению к ионам металлов из водных растворов их солей позволяет применить метод импрегнирования ПС раствором соли цезия для получения стекла с высоким содержанием Cs и обеспечения изоляции его максимального количества благодаря специфичности ионов цезия к поверхности ПС.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В представляемой работе кварцоидные стекла были получены в результате сквозной кислотной проработки плоскопараллельных пластин (толщина 2 мм) двухфазного стекла состава (по анализу, мас. %)  $6.77\text{Na}_2\text{O}$ ,  $24.71\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $67.93\text{SiO}_2$ ,  $0.16[\text{F}]$ ,  $0.43\text{P}_2\text{O}_5$  с т.о.  $550^\circ\text{C}$  – 40 ч по известной методике<sup>1</sup>. Полученные ПС состава (по анализу, мас. %)  $0.17\text{Na}_2\text{O}\cdot 5.96\text{B}_2\text{O}_3\cdot 93.75\text{SiO}_2\cdot 0.07\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0.05\text{F}$  пропитывали водными и водно-аммиачными растворами  $\text{CsNO}_3$  с концентрацией 0.3–0.6 М в течение 1–3 суток. Выбор концентраций и состава пропитывающих растворов основывался на более ранних работах авторов [25], предложенных для импрегнирования стекол близкого состава. Пористые стекла, полученные в результате кислотной проработки и/или последующего импрегнирования в водных растворах обозначали как микропористые (МИП), импрегнированные в водно-аммиачных растворах – макропористые (МАП).

Пропитанные ПС затем были подвергнуты тепловой обработке в муфельной печи СНОЛ-3/10 до схлопывания пор. Режим термообработки образцов по многостадийному температурно-временному режиму от комнатной температуры до  $850^\circ\text{C}$  для получения образцов кварцоидных стекол (КС НФФ) был разработан с учетом данных [26].

Изучение морфологии образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Lira при низких ускоряющих напряжениях (4.0 кВ) для компенсации явления зарядки поверхности в процессе исследования. Измерения проводили с поверхности скола образцов (разрешающая способность прибора 2.8–3.2 нм). Содержание цезия в КС НФФ определяли методом пламенной фотометрии (спектрометр “iCE 3000 Series” производства Thermo Fisher Scientific, США). Погрешность определения цезия составляла  $\pm 3$  отн. %. Рентгено-фазовый анализ (РФА) образцов исследуемых стекол в виде мелкодисперсного порошка проводили при помощи многофункционального порошкового рентгеновского дифрактометра RIGAKU SmartLab 3 (рентгеновская трубка с медным анодом; излучение линии  $K_\alpha(\text{Cu})$ ; точность измерения  $\pm 0.001^\circ$ ). Экспериментальные

<sup>1</sup> Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 25–41.

**Таблица 1.** Оценка усадки ПС НФФ после термической обработки

Условия пропитки	Толщина, мм	Усадка, %
Без пропитки	1.79	12
Водно-аммиачный раствор без CsNO <sub>3</sub> – 3 сут	1.91	5
Водный раствор 0.3 М CsNO <sub>3</sub> – 1 сут	1.80	11
Водный раствор 0.3 М CsNO <sub>3</sub> – 3 сут	1.79	12
Водный раствор 0.6 М CsNO <sub>3</sub> – 3 сут	1.80	11

спектры были обработаны в программе Origin Lab 8.6 32Bit с использованием функции сглаживания графиков методом FFT Filter.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было изучено распределение цезия по толщине образцов. Измерены линейные профили концентрации цезия с шагом 25 мкм. Измерения проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) CamScan MX 2500S, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм<sup>2</sup> и разрешающей способностью 138 eV (для MnK<sub>α</sub>)). Измерения проводили во Всероссийском научно-исследовательском геологическом институте им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ). Образцы КС НФФ-Cs запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.9 ± 0.01 мм.

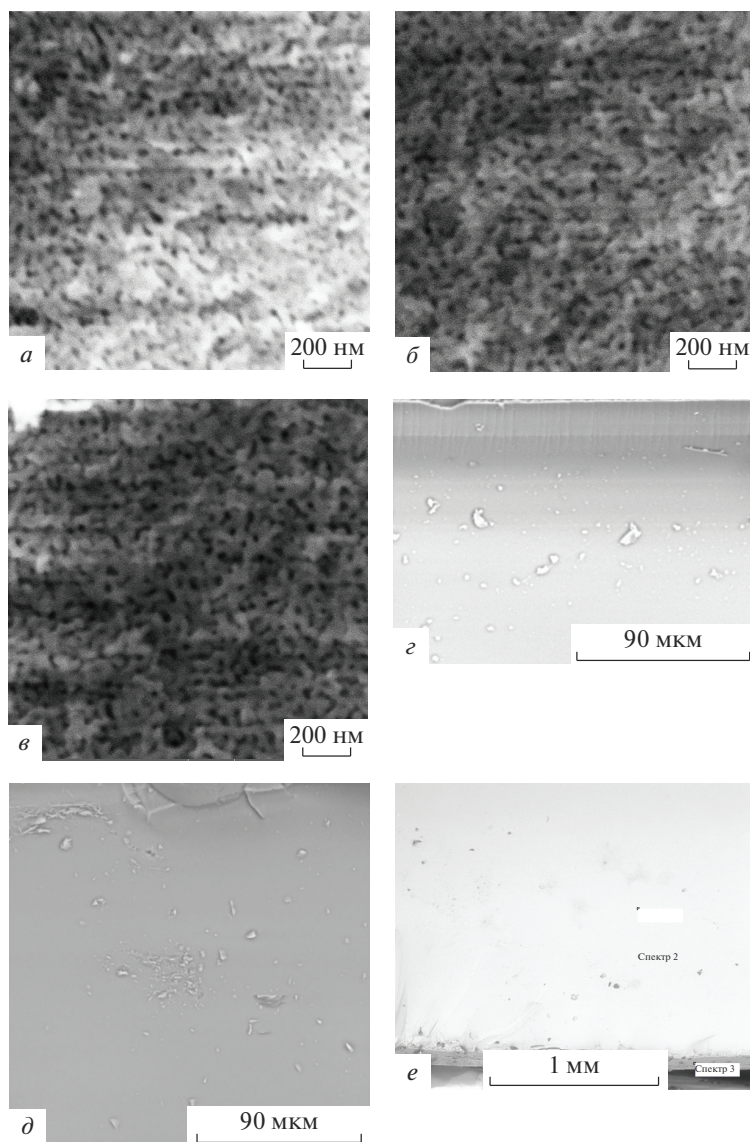
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты исследования морфологии некоторых образцов ПС НФФ, КС НФФ и КС НФФ.

На СЭМ снимках (рис. 1а–в) хорошо видна пористая структура образцов, причем для ПС, пропитанных в водно-аммиачном растворе нитрата цезия, она видна более четко. На основании данных СЭМ был оценен средний размер макропор, который соответствует размеру освободившихся ликвационных каналов, и находится в диапазоне 30–60 нм для МИП НФФ и 35–80 нм для МАП НФФ. СЭМ снимки спеченных кварцовидных стекол демонстрируют отсутствие пористой структуры (рис. 1г–е).

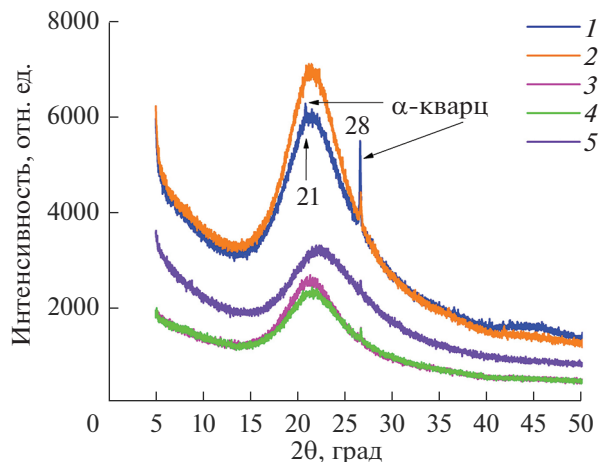
На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы исходного двухфазного стекла НФФ, ПС НФФ и КС НФФ. Наличие пика можно отнести к присутствию незначительного количества фазы α-кварца (карточка №000-83-2465, [27]), что соответствует результатам рентгено-дифракционного исследования образцов двухфазного и пористого стекол НФФ, проведенного авторами [28]. Наличие других кристаллических фаз этим методом не обнаружено. Следует отметить, что по данным [28] в ПС НФФ возможно присутствие микрокристаллических фаз типа ортофосфата натрия и Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

Установлено, что в процессе термообработки усадка образцов составляла 5–12% (табл. 1). Усадка определялась по изменению толщины образцов (погрешность измерения толщины образцов с помощью электронного штангенциркуля Dr. Iron составляла ±0.02 мм).



**Рис. 1.** СЭМ изображения: СЭМ изображение МИП НФФ после кислотной проработки исходного стекла НФФ в 4 М  $\text{HNO}_3$  (а), СЭМ изображение МАП НФФ после обработки ПС НФФ в водно-аммиачном растворе без  $\text{CsNO}_3$  в течение 3 сут (б), СЭМ изображение МИП НФФ-Сs после обработки ПС НФФ в водном растворе 0.6 М  $\text{CsNO}_3$  в течение 3 сут (в), СЭМ изображение КС НФФ (з), СЭМ изображение КС НФФ-Сs (водно-аммиачный раствор без  $\text{CsNO}_3$  – 3 сут) (д), СЭМ изображение КС НФФ-Сs (водный раствор 0.6 М  $\text{CsNO}_3$  – 3 сут) (е).

В табл. 2 приведены результаты химического анализа КС НФФ на содержание цезия (в пересчете на оксид). Приведенные данные общего содержания  $\text{Cs}_2\text{O}$  демонстрируют тенденцию увеличения его содержания с увеличением времени пропитки и концентрации пропитывающего раствора.



**Рис. 2.** Дифрактограммы стекол: исходного НФФ, ПС НФФ и КС НФФ (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ): 1 – НФФ исходное, 2 – ПС НФФ, 3 – КС НФФ-Cs (водно-аммиачный 0.6 М  $\text{CsNO}_3$  – 3 сут), 4 – КС НФФ-Cs (водный 0.6 М  $\text{CsNO}_3$  – 3 сут), 5 – КС НФФ-Cs (водный 0.3 М  $\text{CsNO}_3$  – 3 сут).

Кроме того, по данным ЭДС было оценено распределение цезия по толщине образцов, которые показали, что цезий неравномерно распределен по толщине образца с учетом погрешности измерения ( $\pm 0.19$  мас. %). Для образцов, обработанных в течение 3 суток, отмечена тенденция уменьшения содержания цезия от края пластины к центру. Установлено, что общее содержание цезия в синтезированных КС увеличивается (0.79–1.73 мас. %) с повышением концентрации пропитывающего раствора нитрата цезия для выбранных условий синтеза (концентрация водных растворов  $\text{CsNO}_3$  0.3–0.6 М) и увеличением времени пропитки ПС (1–3 сут.) (рис. 3). Следует отметить, что наблюдаемый разброс концентраций в поверхностном слое и в центральной части образцов связан, скорее всего, с особенностями спекания ПС, а именно с улетучиванием цезия в процессе высокотемпературного спекания и происходящими диффузионными процессами, в ходе которых происходит перенос цезия к поверхности образцов [29].

**Таблица 2.** Содержание  $\text{Cs}_2\text{O}$  в образцах КС НФФ

Условия пропитки	$\text{Cs}_2\text{O}$ , мас. %
Водный 0.3 М $\text{CsNO}_3$ – 1 сут	0.79
Водный 0.3 М $\text{CsNO}_3$ – 3 сут	0.87
Водный 0.6 М $\text{CsNO}_3$ – 1 сут	1.18
Водный 0.6 М $\text{CsNO}_3$ – 3 сут	1.73

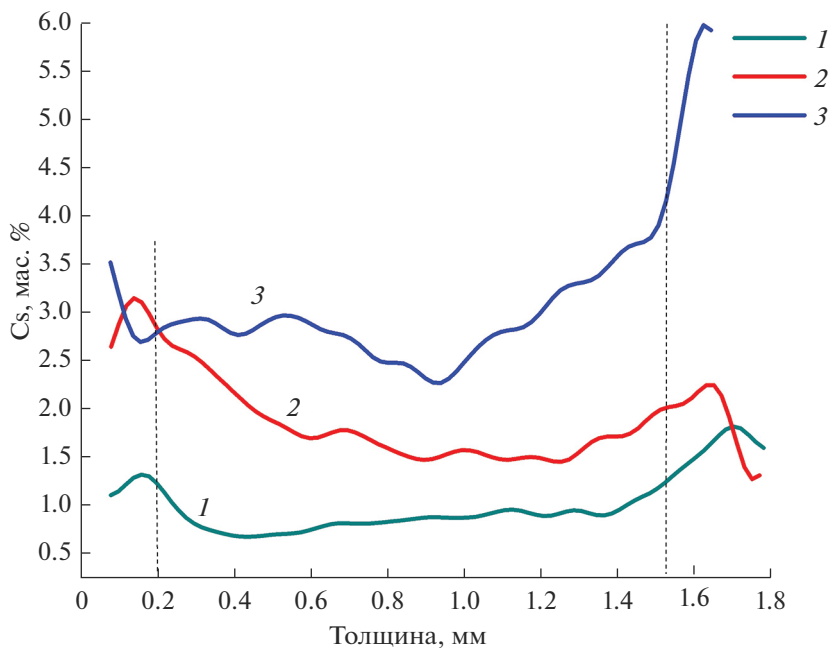


Рис. 3. Распределение Cs по толщине образцов КС НФФ-Cs по данным ЭДС: 1 – 0.3 М CsNO<sub>3</sub> – 1 сут, 2 – 0.3 М CsNO<sub>3</sub> – 3 сут, 3 – 0.6 М CsNO<sub>3</sub> – 3 сут.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы образцы новых кварцоидных стекол, содержащих цезий, методом пропитки высококремнеземных ПС в водных растворах CsNO<sub>3</sub>. Установлено, что общее содержание цезия в КС увеличивается (0.79–1.73 мас. % в пересчете на Cs<sub>2</sub>O) с повышением концентрации пропитывающего раствора нитрата цезия для выбранных условий синтеза (концентрация водных растворов CsNO<sub>3</sub> 0.3 до 0.6 М) и увеличением времени пропитки ПС (1–3 сут). Полученные результаты дают основание продолжить исследования для отработки оптимальных условий синтеза кварцоидных стекол, содержащих цезий, с учетом их практического приложения.

Экспериментальные исследования, связанные с изучением морфологии образцов, выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов” НИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей” при поддержке Министерства науки и высшего образования – соглашение № 13.ЦКП.21.0014 (075-11-2021-068), уникальный идентификационный номер RF – 2296.61321X0014.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № АААА-А19-119022290087-1 и № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)) .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Selvakumar J., Maity S., Rajasekaran S., Chitra, S., Paul B. Thermo-physical behavior of borosilicate glasses in the presence of high-level radioactive liquid waste constituents // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. V. 142. P. 2251–2261.

2. *Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peugeot S., Schuller S.* Radionuclides containment in nuclear glasses: an overview // *Radiochimica Acta*. 2017. V. 105. № 11. P. 927–959.
3. *Treleaven J., Gennery A., Marsh J., Norfolk D., Page L., Parker A., Saran F., Thurston J., Webb D.* Guidelines on the Use of Irradiated Blood Components prepared by the British Committee for Standards in Haematology Blood Transfusion Task Force // *British Journal of Haematology*. 2011. V. 152. № 1. P. 35–51.
4. *Xu K., Hrma P., Rice J.A., Schweiger M.J., Riley B.J., Overman N.R., Kruger A.A.* Conversion of nuclear waste to molten glass: cold-cap reactions in crucible tests // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. 99. P. 2964.
5. *Bibler N.E., Fellingner T.L., Marra S.L., O'Driscoll R.J., Ray J.W., Boyce W.T.* Tc-99 and Cs-137 Volatility from the DWPF Production Melter during Vitrification of the First Macrobatch at the Savannah River Site. Westinghouse Savannah River Company Aiken: 1999. S.C. 29808.
6. *Kamizono H., Kikkawa, S., Tashiro S., Nakamura H., Kanazawa H.* Air contamination by cesium in a canister containing nuclear waste glass // *J. Nucl. Mater.* 1987. V. 149. № 113.
7. *Parkinson B.G., Holland D., Smith M.E., Howes A.P., Scales C.R.* Effect of minor additions on structure and volatilization loss in simulated nuclear borosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. V. 353. P. 4076–4083.
8. *Asano M., Kou T., Yasue Y.* Mass spectrometric study of vaporization of cesium-containing borosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. V. 92. P. 245.
9. *Pletser D., Ohashi T., Yoshii Y., Lee W.E.* Temperature dependent volatilisation behaviour of Cs from two commercial adsorbents used at Fukushima measured using novel experimental apparatus // *Progress in Nuclear Energy*. 2018. V. 109. P. 214–222.
10. *Parkinson B.G., Holland D., Smith M.E., Howes A.P., Scales C.R.* The effect of Cs<sub>2</sub>O additions on HLW wasteform glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2005. V. 351. P. 2425.
11. *Kosmulski M., Dawidowicz A.L., Szczypa J.* Adsorption of cesium on, and desorption from, controlled porous glasses // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*. 1989. V. 131. № 2. P. 377–383.
12. *Pak V.N., Lyubavin M.V., Borisov A.N.* Temperature Dependence of Protonic Conductivity of Porous Glasses Saturated with Solutions of Cesium Dihydroorthophosphate in Orthophosphoric Acid // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. V. 90. № 5. P. 708–711.
13. *Lago D.C., Nuñez M., Prado M.O.* Adsorption of CsCl on porous SiO<sub>2</sub> glass surface: experimental results and ab-initio calculations // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016. V. 440. P. 70–75.
14. *Abbasi A., Davarkhah R., Avanes A., Yadollahi A., Ghannadi-Maragheh M., Sepehrian H.* Development of Nanoporous Alumino-borosilicate as a Novel Matrix for the Sorption and Stable Immobilization of Cesium Ions // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2019. V. 30. P. 369–378.
15. *Massoni N., Le Gallet S., Campayo L., Koch R.J., Misture S.T., Grandjean A., Bernard F.* Densification of non-radioactive porous siliceous particles loaded with cesium potassium copper hexacyanoferrate by spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. V. 41. № 2. P. 1506–1513.
16. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Y., Kuryavii V.G., Kaidalova T.A., Teplukhina L.V., Portnyagin A.S., Slobodyuk A.B., Belov A.A., Tananaev I.G., Avramenko V.A., Sergienko V.I.* SPS technique for ionizing radiation source fabrication based on dense cesium-containing core // *Journal of Hazardous Materials*. 2019. V. 369. P. 25–30.
17. *Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В.* Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под ред. Варшала Б.Г. // Л.: Наука. 1991. 276 с.
18. *Алексеева З.Д., Анфимова И.Н., Мазурин О.В. и др.* А. с. 631470 (СССР). Метод получения высококремнезёмного стекла // Бюллетень изобретений. 1978. № 41. С. 89.
19. Pat. 58-199746 (Japan). Glass rods with refractive index. Оpubл. 21.11.83.
20. *Miura T., Hachinohe M., Yunoki A., Hamamatsu S., Unno Y.* Validation of measurement comparability of NaI(Tl) scintillation detectors for radioactive cesium in brown rice sample by interlaboratory comparison // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2020. V. 326. P. 1225–1231.
21. *Paramonova T.A., Kuzmenkova N.V., Godyaeva M.M., Belyaev V.R., Ivanov M.M., Agapkina G.I.* Cesium-137 Root Uptake by Oat and Lettuce Test Crops from Radioactively Contaminated Chernozem under Model Experiment Conditions // *Moscow University Soil Science Bulletin*. 2018. V. 73. № 1. P. 18–25.
22. *Rump A., Ostheim P., Eder S., Hermann C., Abend M., Port M.* Preparing for a “dirty bomb” attack: the optimum mix of medical countermeasure resources // *Military Medical Research*. 2021. V. 8. article 3.
23. *Oh S.Y., Heo N.S., Shukla S., Kang S.-M., Lee I., Lee H., Bajpai V.K., Jang S.C., Huh Y.-K., Roh C., Huh Y.S.* Multi-stress radioactive-tolerant *Exiguobacterium acetylicum* CR1 and its applicability to environmental cesium uptake bioremediation // *Journal of Cleaner Production*. 2018. V. 205. P. 281–290.

24. *Hu P.-S., Chou H.-J., Chen C.-A., Wu P.-Y., Hsiao K.-H., Kuo Y.-M.* Devising Hyperthermia Dose of NIR-Irradiated  $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$  Nanoparticles for HepG2 Hepatic Cancer Cells // *Nanoscale Res. Lett.* 2021. V. 16. article 108. P. 1–10.
25. *Simmons C.J.* Ion-Exchange Method for Fabricating High-Silica Glasses // *J. Amer.Ceram.Soc.* 1981. V.64. N 4. P. 200–205.
26. Пат. 2605711 Российская Федерация, МПК-2006.01 С 09 К 11/08, С 09 К 11/74, С 03 С 4/12; МПК-2011.01 В 82 Y 40/00. Способ изготовления люминесцентного висмутсодержащего кварцоподобного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук. – № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. 17 с.: ил.
27. *Gutnikov S.I., Popov S.S., Efremov V.A., Ma P.-C., Lazoryak B.I.* Correlation of Phase Composition, Structure, and Mechanical Properties of Natural Basalt Continuous Fibers // *Natural Resources Research.* 2021. V. 30. P. 1105–1119.
28. *Antropova T., Drozdova I.* Features of the structure of phase-separated and porous borosilicate glasses with/without an impurity of fluorid-ions according to electron microscopy // *Optica Applicata.* 2008. V. 38. N. 1. P. 17–24.
29. *Ma J., Fang Z., Yang X., Wang B., Luo F., Zhao X., Wang X., Yang Y.* Investigating hollandite–perovskite composite ceramics as a potential waste form for immobilization of radioactive cesium and strontium // *Journal of Materials Science.* 2021. V. 56. № 16. P. 9644–9654.