

ИЗУЧЕНИЕ ТИТАНО-ЦИРКОНАТНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ФАЗ МУРАТАИТ-ПИРОХЛОРОВОЙ СЕРИИ, СОДЕРЖАЩИХ Th И U, МЕТОДОМ РФЭС

© 2020 г. К. И. Маслаков^a, Ю. А. Тетерин^{a,b,*}, О. И. Стефановская^c, С. Н. Калмыков^{a-c}, А. Ю. Тетерин^b, К. Е. Иванов^b, С. В. Юдинцев^{c,d}, Б. Ф. Мясоедов^c

^a Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

^b НИЦ «Курчатовский Институт», 123182, пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва

^c Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

^d Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,

119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

*e-mail: teterin_ya@nrcki.ru

Получена 21.01.2020, после доработки 19.02.2020, принята к публикации 20.02.2020

Методом РФЭС изучены образцы титано-цирконатной керамики на основе фаз муратаит-пирохлоровой серии. Проведен анализ поверхности и определены степени окисления элементов. Выполнено сравнение результатов РФЭС и данных о валовом составе образцов. На поверхности по сравнению с объемом ниже содержания Ti и Th, но выше содержание Fe. Несмотря на ввод урана в шихту в виде UO₂ или как нитрат уранила, в образцах содержится примерно поровну U(IV) и U(V). Железо на 93% представлено Fe(III) и на 7% Fe(II).

Ключевые слова: актиниды, иммобилизация, муратаит, пирохлор, валентность, РФЭС

DOI: 10.31857/S0033831120050068

ВВЕДЕНИЕ

Единственным способом изоляции высокоактивных отходов (ВАО) от биосферы, доведенным до промышленной стадии, является остекловывание с последующим размещением в геологических хранилищах [1]. По целому ряду параметров стекла не отвечают современным требованиям к безопасности и экономичности матриц высокоактивных отходов. Их емкость в отношении отходов низка, особенно у алюмофосфатных стекол: на тонну переработанного топлива образуется 1.5–1.8 т стекла [1]. Это ухудшает эффективность использования пространства подземного хранилища высокоактивных отходов. Кроме того, при взаимодействии стекла с водным раствором образуются коллоидные частицы с высокой миграционной подвижностью в геологической среде. Помимо этого стекла – метастабильные образования и со временем они будут кристаллизоваться, что может изменить свойства матрицы ВАО, в частности увеличить скорость выщелачивания радионуклидов

за счет появления хорошо растворимых в подземных водах новообразованных фаз. Все это имеет большое значение для удержания долгоживущих радионуклидов, в первую очередь актинидов, в составе матрицы отходов. Для будущего ядерного топливного цикла предполагается использование новых технологий переработки ОЯТ, включая разделение жидких ВАО на группы элементов. Поиск кристаллических матриц для иммобилизации трансплутониевых актинидов и фракции РЗЭ-актинидов представляет актуальную задачу [2–4].

Титано-цирконатная керамика, состоящая из фаз муратаит-пирохлоровой серии, представляется одной из перспективных для этой цели. Такие фазы образованы чередующимися пирохлоровыми (Ру) и муратаитовыми (МЗ) блоками с двух- и трехкратной элементарной флюоритовой ячейкой соответственно. Преимуществом муратаита над другими потенциальными матрицами является зональная структура зерен, где центр обогащен актинидами, лантанидами и цирконием, а края

Таблица 1. Расчетный состав образцов (верхняя строка – мас%, нижняя – ат%) и фазовый состав керамик, по данным рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Образец	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	AnO _x		Фазы ^б
	Al ³⁺	Ca ²⁺	Ti ⁴⁺	Mn ⁴⁺	Fe(III)	Zr ⁴⁺	An(IV/VI)	O ²⁻	
U4	5 ^а	10	50	10	5	10	10	16.74	Мур >> Цир > П-И
	0.80 ^а	1.46	5.11	1.15	0.51	0.66	0.30		
U6	5	10	50	10	5	10	10	17.02	Мур ≈ Пир > Кр
	0.80	1.46	5.12	1.15	0.51	0.66	0.29		
Th4	5	10	50	10	5	10	10	16.74	Мур > Цир
	0.80	1.46	5.11	1.15	0.51	0.66	0.31		

^а U вводили в шихту как диоксид урана (U4), уранилнитрат (U6), диоксид тория (Th4).

^б Обозначения фаз: Мур – муратаит, Цир – цирконолит, П-И – пирофанит/ильменит, Пир – пирохлор, Кр – крчтонит.

обеднены ими, что снижает выход этих элементов при контакте матрицы с раствором [5]. Стехиометрический и ионный состав матриц влияет на их устойчивость в водах и служит основой для оценки безопасности захоронения в геологическом хранилище. Соединения актинидов в высших степенях окисления, например U(V, VI), более растворимы, чем фазы U(IV). Поэтому скорость выщелачивания радионуклидов из матрицы должна коррелировать со степенью окисления урана.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) позволяет определять элементный состав образцов и степень окисления входящих в них элементов [6] в пределах тонкого (порядка 10 нм) поверхностного слоя, подвергающегося атаке подземных вод. Данные о формах нахождения элементов могут быть получены с использованием характеристик спектров как валентных, так и остовных электронов [7, 8]. Ранее РФЭС использовали для определения физико-химического состояния урана в стеклах и керамиках [7–16], в том числе на основе муратаита, состава (мас%): 5Al₂O₃, 10CaO, 55TiO₂, 10MnO₂, 5Fe₂O₃, 5ZrO₂, 10AnO₂ (An = Th, U, Np, Pu) [15, 16]. Актиниды в отходах находятся в разных окислительных состояниях – от III до VI. В работе изучены образцы с торием, присутствующим только в виде Th(IV), а также с ураном, способным образовывать U(IV), U(V) и U(VI). Целью исследования являлось определение методом РФЭС степени окисления актинидов и железа, а также проведение количественного элементного анализа поверхности (Th,U)-содержащей керамики на основе муратаита модифицированного состава. Это представляет интерес для прогноза поведения такой керамики в условиях захоронения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав муратаитовой керамики модифицирован по сравнению с изученными ранее образцами [5] путем увеличения содержания ZrO₂ на 5 мас% до 10 мас% за счет TiO₂. В данной работе изучены составы (табл. 1): (мас%) 5Al₂O₃, 10CaO, 50TiO₂, 10MnO₂, 5Fe₂O₃, 10ZrO₂, 10UO₂ (далее U4) или UO₃ (U6) или ThO₂ (Th4). Образцы синтезировали из порошковых смесей Al₂O₃, CaO, TiO₂, MnO₂, Fe₂O₃, ZrO₂, UO₂ или UO₂(NO₃)₂·6H₂O, ThO₂ плавлением в печи ВТП-12/15 на воздухе в стеклоуглеродных тиглях при 1550°C в течение 0.5 ч с охлаждением в отключенной печи до комнатной температуры в течение 20 ч. Они изучены методами рентгенофазового анализа (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM) с энергодисперсионным спектрометром (EDX) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии в околопороговом диапазоне (XANES) [17].

Спектры РФЭС получены на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического AlK_α-излучения ($h\nu = 1486.7$ эВ) при мощности рентгеновской трубки 150 Вт, давлении 1.3×10^{-7} Па и комнатной температуре. Энергии связи (E_b) измерены относительно $E_b(C\ 1s)$ -электронов углеводородов, адсорбированных на поверхности образца, которая была принята равной 285.0 эВ. Полуширины линий (Γ , эВ) приведены относительно ширины линии C 1s-электронов углеводородов на поверхности образца, принятой равной 1.3 эВ [8]. Ошибка в определении энергии связи и ширины линий не выше ± 0.1 эВ, погрешности в определении относительной интенсивности линии – $\pm 5\%$. Фон, связанный с вторично рассеянными электронами, вычитали по методу Ширли [18].

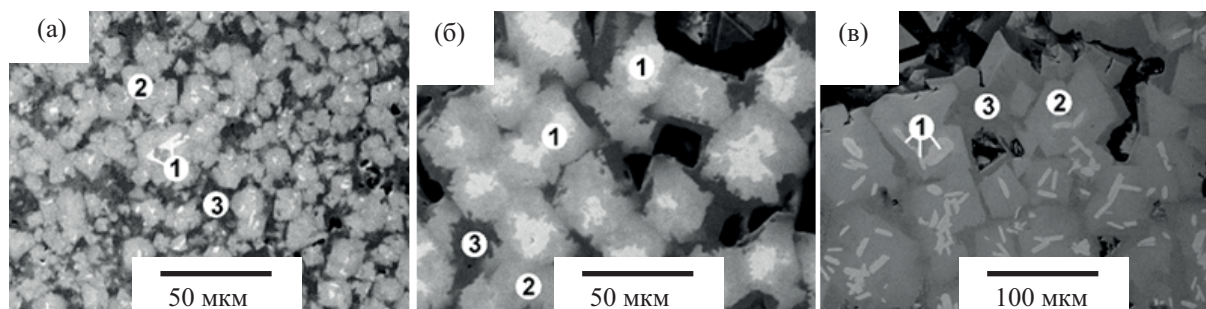


Рис. 1. СЭМ изображения образцов: U4 (а: 1 – цирконолит 2 – муратаит, 3 – пирофанит-ильменит); U6 (б: 1 – пирохлор, 2 – муратаит, 3 – кричтонит) и Th4 (в: 1 – цирконолит, 2–3 – муратаит). Черное – поры. Масштабные метки равны 50 (а, б) или 100 (в) микрон. Составы фаз приведены в табл. 2–4 в масс.% и ат.%.

Образцы откалывали от кусков керамики, сразу же крепили на липкую ленту и помещали в спектрометр. РФЭС позволяет выполнить количественный элементный анализ поверхности образца толщиной до 10 нм [19, 20], методика описана ранее [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Краткая характеристика образцов. Анализ образцов методом XRD и SEM/EDX показал, что они являются полифазными и образованы на 65–90 об% муратаитом (все модификации) и на 15–30 об% пирохлором или цирконолитом (рис. 1, табл. 2–4). Зерна фаз муратаит-пирохлоровой серии имеют зональное строение. При кристаллизации расплава первой выделяется фаза цирконолита (в образцах U4 и Th4) или пирохлора (U6), которая формирует центр зерен. Затем в образцах U4 и Th4 выделяется фаза муратаита с пятикратной элементарной флюоритовой ячейкой (M5), а в образце U6 – с восьмикратной (M8). Краевые части зерен в образцах U4 и Th4 образованы муратаитом M8, а в образце U6 – фазой M3, т.е. соб-

ственно муратаитом. U, Th и Zr распределяются между всеми фазами (табл. 2–4). Их концентрации снижаются в ряду: $Pu/Z > M5 > M8 > M3$, при этом концентрации Fe, Mn, Al и Ti возрастают. Таким образом, спектры РФЭС керамик будут являться суперпозицией спектров отдельных элементов в сосуществующих фазах.

Спектры РФЭС. В обзорных спектрах РФЭС всех образцов (рис. 2, а–в) наблюдаются линии элементов керамики, насыщенных углеводородов и Оже-спектры углерода (C KLL), кислорода (O KLL), железа (Fe LMM). Диапазон обзорного спектра можно разделить на две части: низкоэнергетическую область в основном валентных электронов от 0 до ~50 эВ и область остовных электронов от ~50 эВ и выше по энергии связи.

Структура спектров валентных электронов. В низкоэнергетической области спектров образцов наблюдаются линии электронов внешних валентных МО (ВМО) от 0 до ~15 эВ и внутренних валентных МО (ВВМО) от ~15 до ~50 эВ (рис. 3, а–в и табл. 5). Наиболее интенсивные максимумы

Таблица 2. Составы фаз в образце U4 (мас% оксидов/ат% элементов, $\Sigma = 100\%$)

Компонент	Муратаит (центр зерен)	Муратаит (края зерен)	Цирконолит	Пирофанит/ильменит
Al ₂ O ₃ /Al(III)	3.8/2.37	6.1/3.47	2.2/1.48	1.5/0.84
CaO/Ca(II)	9.9/5.57	9.8/5.05	9.4/5.8	3.8/1.99
TiO ₂ /Ti(IV)	48.7/19.27	56.0/20.18	38.9/16.74	56.1/20.39
Mn ₂ O ₃ /Mn(III)	8.3/3.72	11.0/4.46	4.5/2.18	19.1/7.83
Fe ₂ O ₃ /Fe(III)	3.4/1.36	8.0/2.9	1.6/0.68	17.2/6.24
ZrO ₂ /Zr(IV)	12.5/3.2	4.3/1	26.0/7.25	1.8/0.43
UO ₂ /U(IV)	13.4/1.56	4.8/0.51	17.5/2.23	0.5/0.05
O ²⁻	62.95	62.44	63.65	62.21

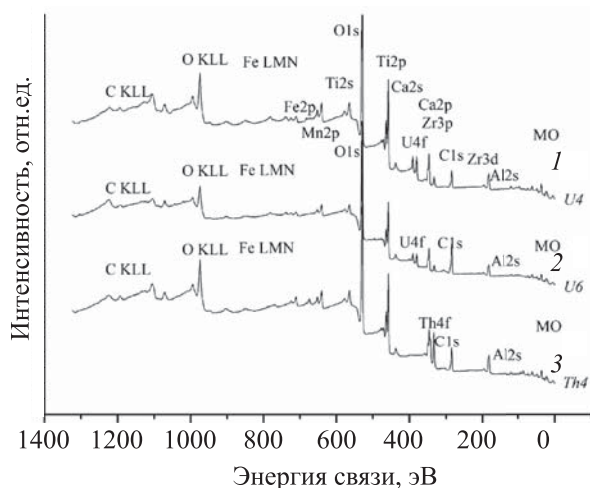


Рис. 2. Обзорные спектры РФЭС керамики: 1 – U4; 2 – U6; 3 – Th4.

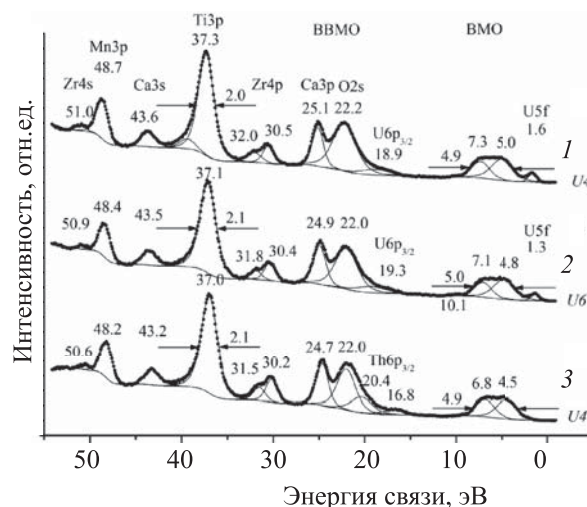


Рис. 3. Спектры РФЭС валентных электронов керамики: 1 – U4; 2 – U6; 3 – Th4.

наблюдаются в области энергий связи O 2s-, Ti 3p- и Mn 3p-электронов. Спектр электронов ВМО содержит ряд характерных максимумов, но это не позволяет получить корректную количественную информацию об ионном составе образца. Как отмечалось в [7], возникновение слабоинтенсивного

максимума при 1.6 эВ обусловлено U 5f-электронами, не участвующие в химической связи.

Из-за участия O 2s-электронов в химической связи их спектр наблюдается в виде существенно уширенной линии с $\Gamma(O\ 2s) = 2.9\ \text{эВ}$ по сравнению с линией O 1s-электронов с $\Gamma(O\ 1s) =$

Таблица 3. Составы фаз образца U6 (мас% оксидов/ат% элементов, $\Sigma = 100\%$)

Компонент	Пирохлор	Мурагаит (центр зерен)	Мурагаит (края зерен)	Кричтонит
Al ₂ O ₃ /Al(III)	1.1/0.79	3.8/2.39	8.4/4.66	1.3/0.73
CaO/Ca(II)	8.8/5.65	9.5/5.43	9.6/4.85	4.0/2.07
TiO ₂ /Ti(IV)	38.8/17.4	47.9/19.14	55.3/19.71	58.5/21.12
Mn ₂ O ₃ /Mn(III)	6.2/3.13	8.5/3.82	11.2/4.49	18.2/7.41
Fe ₂ O ₃ /Fe(III)	1.5/0.69	2.9/1.17	7.2/2.57	16.8/6.08
ZrO ₂ /Zr(IV)	19.5/5.67	13.0/3.36	3.8/0.88	0.8/0.17
UO ₂ /U(IV)	24.0/3.18	14.4/1.7	4.6/0.48	0.4/0.04
O ²⁻	63.5	62.99	62.34	62.37

Таблица 4. Составы фаз образца Th4 (мас% оксидов/ат% элементов, $\Sigma = 100\%$)

Компонент, мас%/ат%	Мурагаит	Мурагаит	Цирконолит
Al ₂ O ₃ /Al(III)	8.9/5.01	4.8/2.85	1.4/0.93
CaO/Ca(II)	9.0/4.61	10.6/5.78	10.5/6.32
TiO ₂ /Ti(IV)	54.7/19.65	51.5/19.72	39.3/16.53
Mn ₂ O ₃ /Mn(III)	11.2/4.54	8.9/3.84	3.9/1.86
Fe ₂ O ₃ /Fe(III)	6.8/2.45	3.0/1.15	1.6/0.66
ZrO ₂ /Zr(IV)	2.7/0.64	10.6/2.63	31.0/8.47
ThO ₂ /Th(IV)	6.7/0.73	10.7/1.24	12.2/1.56
O ²⁻	62.37	62.79	63.68

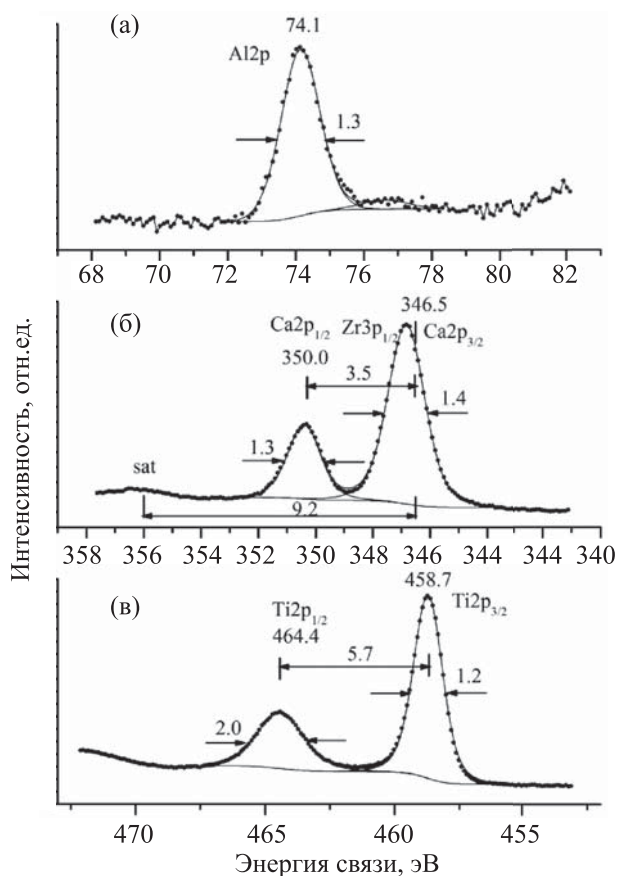


Рис. 4. Спектры РФЭС остовных электронов керамики U4: а – Al 2p; б – Ca 2p; в – Ti 2p.

1.3 эВ, и она состоит из нескольких компонент (табл. 5). Поскольку энергии связи Ca 3s-, Mn 3p-, Zr 4s-электронов и O 2s-электронов отличаются более, чем на ~21 эВ, то образование ВВМО из АО этих оболочек и O 2s АО можно пренебречь. В таком приближении интенсивность линий этого спектра может быть использована для проведения количественного элементного анализа. Однако из-за наложения этих линий и слабой интенсивности увеличивается погрешность проведения такого анализа.

Структура спектров остовных электронов. Стехиометрический и ионный состав керамики можно определить на основании интенсивностей, энергий связи и структуры линий остовных электронов элементов: Al 2p-, Ca 2p-, Ti 2p-, Mn 2p-, Fe 2p-, Zr 3d-, U 4f-, Th 4f-, O 1s- и C 1s-электронов (табл. 5 и рис. 4–7). Отметим, что энергия связи Al 2p-электронов для изученных керамик мало различается по величине и сравнима с соответ-

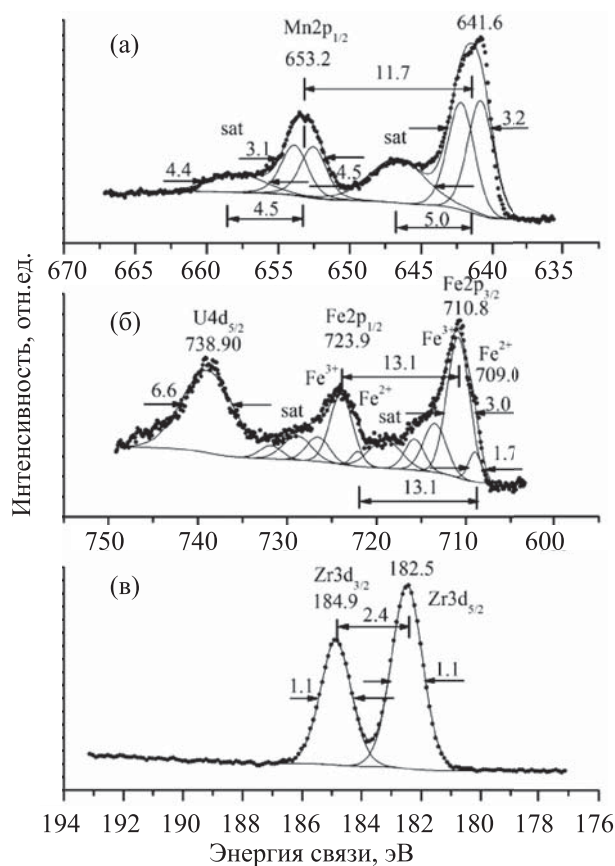


Рис. 5. Спектры РФЭС остовных электронов керамики U4: а – Mn 2p; б – Fe 2p; в – Zr 3d.

ствующим значением для Al₂O₃ [6] (табл. 5, рис. 4, а). Энергия связи Ca 2p_{3/2}-электронов также слабо меняется по величине и по своему значению больше величины 346.0 эВ для CaO [13, 22] (рис. 4, б). Энергия связи Ti 2p_{3/2}-электронов слабо изменяется при переходе от образцов U4 и U6 к образцу Th4 (табл. 5, рис. 4, в).

Из-за сложной структуры спектров, обусловленной эффектами спин-орбитального взаимодействия и мультиплетного расщепления, а также многоэлектронного возбуждения, трудно надежно определить энергию связи Mn 2p-электронов (рис. 5, а). Несмотря на это, на основании энергий связи Mn 2p-электронов можно предположить, что степень окисления иона марганца предположительно равна Mn³⁺ (табл. 5).

Спектр РФЭС Fe 2p-электронов образцов имеет сложную структуру (рис. 5, б). Как отмечалось ранее [7], в этих спектрах вместо ожидаемого спин-дублета с $\Delta E_{sl} = 13.1$ эВ [23] наблюдается су-

Таблица 5. Энергии связи электронов E_b^a (эВ) и ширины линий Γ^b (эВ) на РФЭС спектрах

Образец	МО	Al2p	Zr3d _{5/2}	Ca2p _{3/2}	Ti2p _{3/2}	Mn2p _{3/2}	Fe(II)2p _{3/2} Fe(III)2p _{3/2}	An4f _{7/2}	O1s	C1s
U4	1.6, 5.0, 7.3, 18.9, 22.2, 25.1, 30.5, 37.3, 43.6, 48.7, 51.0	74.1 (1.3)	182.5 (1.1)	346.5 (1.4)	458.7 (1.2)	641.6 (2.6) 5.8 sat 45%	709.0 (1.7) 710.8 (3.0)	379.9 (1.4) 7.1 sat 381.2 (1.4) 8.1 sat	530.2 (1.3) 531.6 (1.5)	285.0 (1.3) 289.0 (1.6)
U6	1.3, 4.8, 7.1, 19.3, 22.0, 24.9, 30.4, 37.1, 43.5, 48.4, 50.9	74.0 (1.4)	182.3 (1.2)	346.8 (1.6)	458.6 (1.3)	641.7 (2.6) 5.8 sat 35%	708.6 (1.7) 710.6 (3.0)	379.7 (1.6) 7.1 sat 381.0 (1.6) 8.1 sat	530.0 (1.3) 531.4 (1.6)	285.0 (1.3) 288.7 (2.3)
Th4	–, 4.5, 6.8, 16.8, 22.0, 24.7, 30.2, 37.0, 43.2, 48.2, 50.6	73.7 (1.4)	182.2 (1.1)	346.5 (1.6)	458.4 (1.2)	641.5 (2.6) 4.2 sat 40%	708.9 (1.7) 711.1 (3.0)	334.0 (1.5) 7.1 sat	529.8 (1.3) 531.4 (1.8)	285.0 (1.3) 288.9 (1.8)
UO ₂ ^В	1.3, 4.5, 6.6, 17.3, 22.4							380.0 (1.8) 7.0 sat	530.2 (1.1)	285.0 (1.3)
U ₂ O ₅ ^В								380.9 (1.4) 7.9 sat		285.0
γ -UO ₃ ^Г	6.2, 15.7, 19.4							382.4 (1.5) 3.9; 9.5 sat	531.4	285.0
ThO ₂ ^Г	5.8, 16.5							334.3 (1.6) 7.1 sat		285.0
Mn ₂ O ₃ ^Д						641.8				

^а Значения E_b приведены относительно $E_b(C\ 1s) = 285.0$ эВ.

^б Величины Γ – в скобках.

^в По данным работы [21].

^г По данным работы [8].

^д По данным работы [6].

перпозиция спектров ионов Fe(II) и Fe(III). Предполагается, что ионы Fe(II)(3d⁶) находятся в низкоспиновом ($S = 0$) состоянии Fe(II)($t_{2g}^6 e_g^0$) и их спектр состоит из дублета с относительно узкими линиями с $\Delta E_{sl} = 13.1$ эВ (рис. 5, б). Компоненты дублета наблюдаются в спектре в виде плеч со стороны меньшей энергии связи от основных линий дублета, например, при $E_b(Fe\ 2p_{3/2}) = 709.0$ эВ с $\Gamma(Fe\ 2p_{3/2}) = 1.7$ эВ. Ионы Fe(III)(3d⁵) находятся в высокоспиновом ($S = 5/2$) состоянии Fe(III)($t_{2g}^3 e_g^2$). В спектре таких ионов возникает сложная структура, связанная как со спин-орбитальным и мультиплетным расщеплением, так и с многоэлектронным возбуждением [23]. Поэтому возникает дублет с уширенными компонентами [$\Gamma(Fe\ 2p_{3/2}) \sim 5.4$ эВ], средней величиной $\Delta E_{sl} = 13.1$ эВ и характерными сателлитами [24]. Ионный состав железа на поверхности образцов приведен в табл. 6.

Спектр Zr 3d-электронов состоит из дублета, связанного со спин-орбитальным расщеплением с $\Delta E_{sl}(Zr\ 3d) = 2.4$ эВ (табл. 5 и рис. 5, в). Энергия связи Zr 3d_{5/2}-электронов близка к соответствующей величине для ZrO₂, равной 182.6 эВ [6].

Спектр C 1s-электронов насыщенных углеводородов, адсорбированных на поверхности образцов, важен при энергетической калибровке спектров других элементов (рис. 6, а). Энергия связи таких электронов принята равной 285.0 эВ [6]. В этом спектре наблюдается характерная линия при 289.0 эВ, связанная с углеродом карбонатной группы CO₃²⁻, которая также может быть использована при калибровке спектров (табл. 5).

Линия O 1s-электронов изученных образцов уширена и асимметрична (рис. 6, б). Это связано с присутствием на поверхности образца ионов кислорода в различных химических состояниях. Раз-

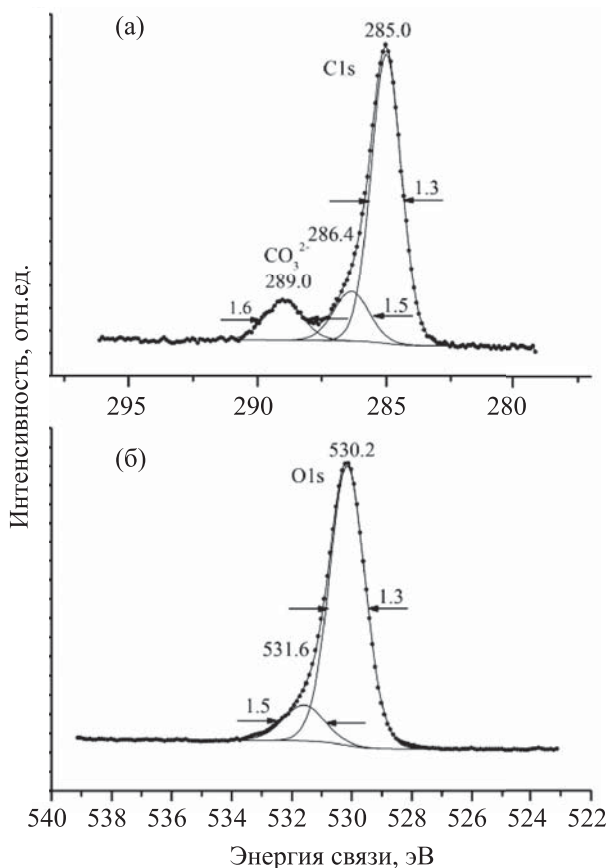


Рис. 6. Спектры РФЭС основных C 1s- и O 1s-электронов керамики U4: а – C 1s; б – O 1s.

деление спектра O 1s-электронов (рис. 6, б, табл. 5) проведено так, как это обычно делается для спектров стекол [25–27]. Величина энергии связи 530.2 эВ относится к кислороду оксидов, связанному с металлами, а величина 531.6 эВ – к разорванным связям для образца U4 (табл. 5).

С учетом выражения (1) [22] оценены длины связей $R_{Э-О}$ (нм) элемент–кислород

$$R_{Э-О} = 2.27(E_b - 519.4)^{-1}. \quad (1)$$

Для энергий связи O 1s-электронов 530.2 и 531.6 эВ (табл. 5) длины связей соответственно равны 0.212 и 0.186 нм, они характеризуют длины связей элемент–кислород на поверхности образцов. Значение 0.212 нм является усредненным для всех длин связей (Al–O, Ca–O, Ti–O, Mn–O, Fe–O, Zr–O, U–O, Th–O), а значение 0.186 нм относится к связям металлов с гидроксильными группами, адсорбированными на поверхности из окружающей среды.

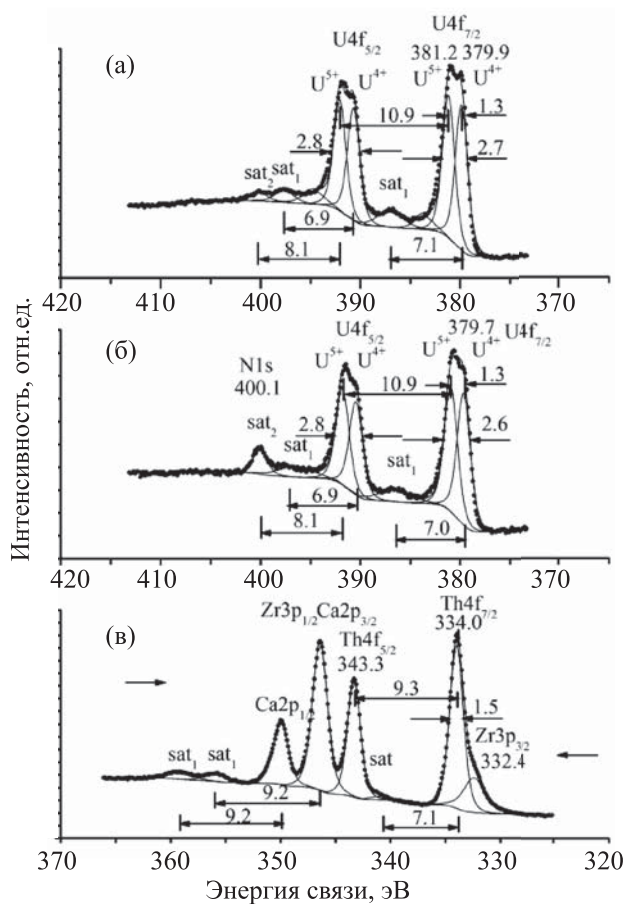


Рис. 7. Спектры РФЭС An 4f электронов керамики: а – U4; б – U6; в – Th4.

Для определения степени окисления Th и U использовались линии дублета An 4f-электронов, связанного со спин-орбитальным расщеплением с $\Delta E_{sl}(U 4f) = 10.8$ эВ и $\Delta E_{sl}(Th 4f) = 9.3$ (рис. 7, а–в). Спектры имеют характерные сложные структуры, что с учетом параметров этих структур позволяет определить степень окисления ионов актиноидов [8]. Установлено, что в образцах U4 и U6 уран примерно в равных количествах присутствует в степенях окисления U(IV) и U(V), а весь торий в образце Th4 – в состоянии окисления Th(IV) (табл. 6). В то же время для всего объема керамик, по данным метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии, доминирующим является состояние U(IV) [17].

Сравним эти результаты с данными для муравитовой керамики базового состава с 5 мас% ZrO₂ и 55 мас% TiO₂ [16], но тем же содержанием оксидов урана (10 мас%). В шихту базовой керамики уран вводили в виде UO₂, уран в образце присутство-

вал только как U(IV), что следует из одиночных линий урана $4f_{5/2}$ - и $4f_{7/2}$ -электронов при величине спин-орбитального расщепления $\Delta E_{sl}(U 4f) = 10.9$ эВ. В керамике модифицированного состава отчетливо проявлена двойная структура обеих линий, что указывает на наличие двух состояний окисления урана – U(IV) и U(V), как следует из величин энергии связи U $4f_{7/2}$ -электронов 379.9 и 381.2 эВ (образец U4), 379.7 и 380.9 эВ (U6). Эти значения близки к данным для U(IV) в UO_2 (380.0 эВ) [8] и U(V) в U_2O_5 (380.9 эВ) [28], но отличаются от величины 382.4 эВ для U(VI) в $\gamma-UO_3$ [8] (табл. 5).

Состав поверхности образцов по данным РФЭС несколько отличается от значений для объема керамики (табл. 7). В частности, на поверхности ниже концентрация Ti, выше Fe и Mn. Различие между этими данными может быть связано с тем, что из-за малой концентрации элементов, например, железа, линии на спектрах имеют низкую интенсивность, что приводит к увеличению погрешности измерения. Сечение фотоэффекта U(Th) $4f$ -электронов существенно больше, чем для электронов других элементов, имеющих в образцах. Поэтому даже при малых их концентрациях в образцах удается получать спектры РФЭС, интенсивность которых позволяет определять степени окисления ионов актинидов, а также проводить количественный элементный анализ состава поверхности керамики.

Таблица 7. Состав (ат. ед. по отношению к одному атому Zr) поверхности (П, данные РФЭС) и всего объема (О, расчет) образцов

Элемент, линия	Энергия связи, эВ	Образец U4		Образец U6		Образец Th4		Эталонные соединения ^a
		П	О	П	О	П	О	
Al 2p	73.7–74.1	1.30	1.20	1.15	1.21	0.88	1.20	Al_2O_3
Ca 2p _{3/2}	346.5–346.8	2.08	2.20	2.17	2.19	2.11	2.18	$CaCO_3$, $Ca(OH)_2$
Ti 2p _{3/2}	458.4–458.7	6.84	7.68	6.17	7.68	5.40	7.68	TiO_2
Mn 2p _{3/2}	641.5–641.6	2.31	1.41	1.78	1.41	1.76	1.41	Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , $MnO(OH)$
Fe(II) 2p _{3/2}	708.6–709.0	0.08	0.77	0.11	0.77	0.01	0.77	FeO
Fe(III) 2p _{3/2}	710.6–711.1	1.30		1.08		1.16		Fe_2O_3 , Fe_3O_4
Zr 3d _{5/2}	182.2–182.5	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	ZrO_2 , $ZrTiO_4$
U(IV)	379.7–379.9	0.21	0.45	0.27	0.43	–	–	UO_2
U(V)	381.0–381.2	0.21		0.27		–	–	U_2O_5
Th(IV)	334.0	–	–	–	–	0.35	0.47	
O 1s	529.8–530.2	22.33	26.26	19.52	26.63	17.19	26.26	M–O
	531.4–531.6	3.46		5.51		4.17		OH^- , CO_3^{2-}
				2.92				

^a Данные работы [29].

Таблица 6. Ионный состав Fe, U и Th (отн%) на поверхности образцов, по данным РФЭС

Образец	Fe(II)	Fe(III)	An(IV)	An(V)
U4	6	94	51	49
U6	9	91	50	50
Th4	1	99	100	0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом РФЭС изучены образцы титан-циркониевой керамики, содержащие Th и U. Определены степени окисления урана и железа, а также элементный состав их поверхности. Наблюдается уменьшение количеств титана и тория и увеличение содержания железа на поверхности по сравнению с объемом. В образце U4 содержится 51 отн% U(IV) и 49 отн% U(V), 94 отн% Fe(III) и 6 отн% Fe(II); а в образце U6 – 50 отн% U(IV) и 50 отн% U(V), 91 отн.% Fe(III) и 9 отн% Fe(II); в образце Th4 имеется 99 отн% Fe(III) и 1 отн% Fe(II). Отметим, что U(IV) и U(V) находятся примерно в равных количествах (примерно по 50%) и их концентрация не зависит от состояния окисления урана (способа введения элемента) в исходной шихте.

Длины связей металл-кислород оценены с учетом значений энергий связи O 1s-электронов (530.2 эВ). Они равны 0.212 нм и отвечают усредненным величинам для связей всех элементов (Al–O, Ca–O, Ti–O, Mn–O, Fe–O, Zr–O, U–O, Th–O).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 18-29-12032, № 20-03-00333) на оборудовании, приобретенном за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ремизов М.Б., Козлов П.В., Борисенко В.П., Деметьева И.И., Блохин П.А., Самойлов А.А. // Радиоактивные отходы. 2018. № 3(4). С. 102.
2. Radioactive Waste Forms for the Future / Eds W. Lutze, R.C. Ewing. New York: Elsevier, 1988. 778 p.
3. Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies/Ed. M.I. Ojovan. Cambridge, UK: Woodhead, 2011.
4. Lumpkin G.R. // Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry / Eds. J.K. Gibson, W.A. de Jong. Wiley, 2018. 1st ed.
5. Stefanovsky S.V., Yudin S.V. // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. P. 962.
6. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 255 с.
7. Maslakov K.I., Teterin Y.A., Stefanovsky S.V., Kalmykov S.N., Teterin A.Y., Ivanov K.E. // J. Alloys Compds. 2017. Vol. 712. P. 36.
8. Teterin Y.A., Teterin A.Y. // Russ. Chem. Rev. 2004. Vol. 73, N 6. P. 541.
9. Veal B.W., Mundy J.N., Lam D.J. // Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides/Eds A.J. Freeman, G.H. Lander. Elsevier, 1987. P. 271.
10. Лаверов Н.П., Диков Ю.П., Юдинцев С.В. // Докл. АН. 1999. Т. 364. № 4. С. 532.
11. Ollier N., Guittet M.-J., Gautier-Soyer M., Panczer G., Champagnon B., Jollivet P. // Opt. Mater. 2003. Vol. 24. P. 63.
12. Teterin Y.A., Stefanovskii S.V., Yudin S.V., Bek-Uzarov G.N., Teterin A.Y., Maslakov K.I., Utkin I.O. // Nucl. Technol. Radiat. Protect. 2004. Vol. 19. P. 31.
13. Yudin S., Stefanovsky S., Teterin Y. // Proc. 35. Journées des Actinides. Baden, Austria, April 23–26, 2005. P. 33.
14. Teterin A.Y., Maslakov K.I., Teterin Y.A., Ivanov K.E., Livshits T.S., Yudin S.V., Stefanovsky S.V., Lapina M.I. // Nucl. Technol. Radiat. Protect. 2010. Vol. 25. P. 107–113.
15. Maslakov K., Teterin Y., Teterin A., Yudin S., Stefanovsky S. // Workshop Proceedings, Karlsruhe, Germany. Sept. 18–20, 2006. Paris: NEA OECD, 2007. P. 263.
16. Maslakov K.I., Teterin A.Y., Teterin Y.A., Ivanov K.E., Yudin S.V., Stefanovskii, S.V. // Radiochemistry. 2012. Vol. 54. P. 115.
17. Stefanovsky S.V., Yudin S.V., Nickolsky M.S., Stefanovsky O.I., Skvortsov M.V. // J. Nucl. Mater. 2020. Vol. 529. P. 151958.
18. Shirley D.A. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 4709.
19. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1976. 336 с.
20. Ngo D., Liu H., Kaya H., Chen Z., Kim S.H. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. Vol. 102. P. 6649.
21. Maslakov K.I., Teterin Y.A., Popel A.J., Teterin A.Y., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Petrov P.K., Farnan I. // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 448. P. 154.
22. Sosulnikov M.I., Teterin Yu.A. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1992. Vol. 59. P. 111.
23. Yamashita T., Hayes P. // Appl. Surf. Sci. 2008. Vol. 254. P. 2441.
24. Castro L., Dedryvere R., Khalifi M.El., Lippens P.E., Bréger J., Tessier C., Gonbeau D. // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 17995.
25. Gresch R., Muller-Warmuth W., Dutz H. // J. Non-Cryst. Solids. 1979. Vol. 34. P. 127.
26. Lam D.J., Paulikas A.P., Veal B.W. // J. Non-Cryst. Solids. 1980. Vol. 42. P. 41.
27. Pantano C.G. // Glass Science: Experimental Techniques of Glass Science/Eds C.J. Simmons, O.H. El-Bayoumi. Am. Ceram. Soc., 1993. P. 129.
28. Teterin Y.A., Popel A.J., Maslakov K.I., Teterin A.Y., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Springell R., Scott T.B., Farnan I. // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. P. 8059.
29. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2012.