

УДК 547.535.36

## ЭФФЕКТЫ РАДИАЦИОННОГО И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ДИФфуЗИОННУЮ ПОДВИЖНОСТЬ РАДИОНУКЛИДОВ $^{22}\text{Na}$ В ТУФЕ И КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

Н.П. Дикий<sup>1</sup>, А.Н. Довбня<sup>1</sup>, Е.П. Медведева<sup>1</sup>, И.Д. Федорец<sup>2</sup>, Н.П. Хлапова<sup>2</sup>,  
Н.С. Луцай<sup>2</sup>, Ю.В. Ляшко<sup>1</sup>, Д.В. Медведев<sup>1</sup>, Д.С. Бакай<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

Украина, 61108, Харьков, ул. Академическая, 1

<sup>2</sup> Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Украина, 61022, Харьков, пл. Свободы, 4

e-mail: [fedorets@univer.kharkov.ua](mailto:fedorets@univer.kharkov.ua)

Поступила в редакцию 11 февраля 2011г.

Разработан комплексный подход изучения миграции радионуклидов в условиях, моделирующих поведение отработанного ядерного топлива при захоронении в геологических структурах. Изучены свойства туфа и клиноптилолита – неорганических материалов, обладающих сорбционными возможностями. Методами гамма-активационного анализа и ИК-спектроскопии исследовано воздействие радиационного и температурных факторов на выщелачивание и на уровень структурно-фазовой трансформации в исследуемых образцах. Показано, что в модифицированных образцах сохраняется фазовый состав и высокий уровень кристалличности. Получены данные по выщелачиванию радионуклидов натрия из образцов туфа - в исходном и облученном состояниях - и в клиноптилолите. Установлено различие в характере выщелачивания натрия из природного и облученного туфа, а также различие в скорости выщелачивания радионуклидов из туфов и клиноптилолита в зависимости от времени.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** туф, клиноптилолит, гамма-активационный анализ, выщелачивание радионуклидов, ИК-спектроскопия, кристалличность.

## THE INFLUENCE OF RADIATION AND TEMPERATURE ON DIFFUSION OF RADIONUCLIDES $^{22}\text{Na}$ FROM TUFF AND CLINOPTILOLITE

N.P. Dikiy<sup>1</sup>, A.N. Dovbnya<sup>1</sup>, E.P. Medvedeva<sup>1</sup>, I.D. Fedorets<sup>2</sup>, N.P. Khlapova<sup>2</sup>, N.S. Lutsay<sup>2</sup>, Yu.V. Lyashko<sup>1</sup>,  
D.V. Medvedev<sup>1</sup>, D.S. Bakay<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Scientific Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"

Akademicheskaya st. 1, Kharkov, Ukraine, 61108

<sup>2</sup>N.V. Karasin Kharkiv National University

Svobody sq. 4, Kharkov, Ukraine, 61022

The complex approach of studying of migration radioactive nuclides in conditions which model behaviour of the spent fuel at a burial place in geological structures is developed. Properties of tuff and clinoptilolite - the inorganic materials having sorption opportunities are investigated. The influence of radiation and temperature on leaching and level transformation of structure in researched samples were studied by photon activation analysis and IR-spectrometry. It is shown, that in the modified samples the high level crystallinity and phases composition is kept. Intensity of leaching of radionuclides Na for tuff, irradiated tuff and clinoptilolite in depending of time are investigated. Distinction in character leaching sodium from natural and irradiated tuff, and also distinction in speed leaching radioactive nuclide from tuff and clinoptilolite is revealed depending on time.

**KEY WORDS:** tuff, clinoptilolite, gamma - activation analysis, leaching of radionuclides, IR-spectroscopy, crystallinity.

## ЕФЕКТИ РАДІАЦІЙНОЇ І ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ДІЇ НА ДИФУЗІЙНУ РУХЛИВІСТЬ РАДІОНУКЛІДІВ $^{22}\text{Na}$ В ТУФІ І КЛІНОПТИЛОЛІТЕ

Н.П. Дикий<sup>1</sup>, А.Н. Довбня<sup>1</sup>, О.П. Медведева<sup>1</sup>, І.Д. Федорець<sup>2</sup>, Н.П. Хлапова<sup>2</sup>, Н.С. Луцай<sup>2</sup>, Ю.В. Ляшко<sup>1</sup>,  
Д.В. Медведев<sup>1</sup>, Д.С. Бакай<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»

вул. Академічна 1, м. Харків, 61108

<sup>2</sup> Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

61022, м. Харків, пл. Свободи, 4

Розроблено комплексний підхід вивчення міграції радіонуклідів в умовах, що моделюють поведінку відпрацьованого ядерного палива при захороненні в геологічних структурах. Вивчені властивості туфу і кліноптилоліта - неорганічних матеріалів, що мають сорбційні можливості. Методами гама-активаційного аналізу і ІЧ-спектроскопії досліджена дія радіаційного і температурних чинників на вилюговування і на рівень структурно-фазової трансформації в досліджуваних зразках. Показано, що в модифікованих зразках зберігається фазовий склад і високий рівень кристалічності. Отримані дані по вилюговуванню радіонуклідів натрію із зразків туфу - у вихідному і опромінену станах - і в кліноптилоліті. Встановлена відмінність в характері вилюговування натрію з природного і опроміненого туфу, а також відмінність в швидкості вилюговування радіонуклідів з туфів і кліноптилоліта залежно від часу.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** туф, кліноптилоліт, гама-активаційний аналіз, вилюговування радіонуклідів, ІЧ-спектроскопія, кристалічність

Способность природных цеолитов – клиноптилолита, морденита, эрионита и др. – к ионному обмену и их отчетливая сорбционная селективность к крупным катионам одно- и двухвалентных металлов ( $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) в настоящее время эффективно реализуются в разнообразных технологических процессах. При извлечении из РАО радионуклидов цезия и стронция, при удалении из промышленных выбросов аминов и тяжелых металлов, при очистке воздуха от токсичных соединений и т.п. успешно используются минералы группы каркасных алюмосиликатов [1]. С другой стороны, высокая активность катионов изоморфного ряда ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) обеспечивает применение цеолитов в химическом синтезе, в нефтеперерабатывающей промышленности при крекинге нефти и при обогащении природного газа [2]. В качестве эффективных энтеросорбентов – при проведении дезинтоксикации, при локальной терапии органов и тканей, в процессах нормализации микро- и макроэлементов и т.д. - природные цеолиты чрезвычайно востребованы в медицинской практике [3]. Наконец, цеолиты являются важной основой при получении искусственных микропористых материалов [4].

Широкий спектр областей применения и характерные свойства природных цеолитов обусловлены особенностями пористой структуры алюмосиликатных каркасов. Наличие системы каналов, достаточно широких для диффузии внекаркасных катионов, и чрезвычайно большой поверхности микропор делает цеолиты уникальными ионообменниками, гетерогенными катализаторами и сорбентами [5]. В то же время, особенности строения допускают относительную легкость структурных превращений цеолитов и возможность изменения их состава. Очевидно, этим можно объяснить то внимание, которое в последние годы уделяется поиску новых модифицированных форм цеолитов. При этом особый интерес вызывают наноразмерные и наноструктурированные производные цеолитовых минералов. Прогнозируется, что именно эти микромезопористые материалы нового поколения станут максимально эффективными при разработке газовых сенсоров, в процессах химических превращений углеводородного сырья, в сорбционно-мембранных технологиях, при получении биологически-активных соединений и при обезвреживании техногенных отходов [6-8].

Что касается возможности использования природных цеолитов в системах утилизации РАО, то в этом случае задача модификации заключается в получении материала, обладающего, по сравнению с исходным минералом, высокой стойкостью к длительному радиационному воздействию и стабильностью к выщелачиванию. Заметим, что из всего многообразия алюмосиликатов только некоторые высококремнистые цеолиты (клиноптилолит, эрионит и гейландит), наряду с высокой селективностью по отношению к особо токсичным радионуклидам  $Sr$  и  $Cs$ , обладают достаточно высокой термо- и радиационной стойкостью [1]. При этом изоморфная емкость этой подгруппы цеолитов, например, клиноптилолита по  $^{132}Cs$ , почти в 30 раз больше, чем у ионообменных смол [1]. Однако как легко эти цеолиты сорбируют радионуклиды  $Sr$  и  $Cs$ , так же легко и отдают, и проблема состоит в том, как удержать высокотоксичные элементы.

Наиболее доступным способом в решении этой задачи представляется ионообменное модифицирование. Во многих публикациях (см., например, [9, 10]), на основании проводимых экспериментов, предлагаются различные практические рекомендации по замене природных цеолитов на их устойчивые к процессам выщелачивания катионозамещенные производные. Одним из простых вариантов является введение в кристалл цеолита легко поглощаемых примесей – небольших полярных молекул. Считается, что такого рода модифицирующие молекулы будут фиксироваться у выходных окон, через которые могут диффундировать сорбированные элементы, и создадут препятствия продвижению последних. Предлагается также регулировать эффективные диаметры окон путем ввода в цеолит различного рода металлов – цинка, серебра и др. Десорбция молекул на таких цеолитах, по данным экспериментов, из-за значительного уменьшения размеров пор, вследствие их блокирования металлосодержащими аквакомплексами типа  $Me^{n+}(H_2O)_x$ , резко падает. Отметим, что наряду с ионообменным модифицированием к настоящему времени разработано несколько методов и фазовой трансформации цеолитов, например, перевод цеолитового минерала с открытой решеткой в полевоидный шпат [11].

Несмотря на то, что модифицированию природных цеолитов посвящены многочисленные исследования, некоторые его аспекты до сих пор остаются нерешенными. Прежде всего, это касается вопросов диффузионной подвижности сорбированных элементов и прогноза поведения новых модификаций природных цеолитов в условиях длительных радиационных нагрузок. Особо следует отметить, что в огромном числе статей, посвященных модифицированию природных цеолитов, практически отсутствуют сведения об использовании для этих целей ускорительной техники и высокотемпературных методов ядерно-физического анализа.

Цель настоящей работы – изучение с использованием ядерно-физических методов процессов выщелачивания радионуклидов из туфа и клиноптилолита и определение влияния на диффузионную подвижность радионуклидов эффектов радиационного и высокотемпературного воздействия.

Для активации и облучения туфа и клиноптилолита использовалось тормозное  $\gamma$ -излучение линейного ускорителя электронов ННЦ ХФТИ. Процесс выщелачивания осуществлялся на образцах минералов до и после их облучения и активации. Для измерения концентрации радионуклидов в  $\gamma$ -активированных образцах и в продуктах выщелачивания минералов использовался метод  $\gamma$ -спектрометрии. Экспериментальные данные о структурно-фазовых превращениях в образцах получены с использованием методов оптической спектроскопии

и кристаллооптического анализа. На основе анализа кинетических характеристик процесса выщелачивания, результатов  $\gamma$ -спектрометрии и с учетом состояния структуры образцов показано различие в характере выщелачивания элементов из природного и облученного туфа, а также различие в скорости выщелачивания радионуклидов из туфов и клиноптилолита в зависимости от времени. Определены коэффициенты диффузии радионуклидов, средние значения которых в туфе и клиноптилолите составили  $4 \cdot 10^{-13}$  и  $2 \cdot 10^{-16}$   $\text{см}^2/\text{с}$ , соответственно.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве образцов использовались измельченный до микроразмеров минерал туфа, содержащий до ~30% клиноптилолита, (США, штат Невада) и нанопорошок клиноптилолита Сокирницкого месторождения (Украина). Процесс выщелачивания проводился на трех образцах: на образцах туфа в исходном (2,35 г) и облученном (1,5 г) состоянии и образце исходного клиноптилолита (1,0 г). Образцы туфа в алюминиевой фольге облучались тормозным  $\gamma$ -излучением линейного ускорителя электронов при  $E_{\text{макс}} = 23$  МэВ,  $I = 500$  мкА в течение пяти дней. Доза облучения образцов составила  $1,7 \cdot 10^7$  Гр. После совместной  $\gamma$ -активации образцов и эталонов ( $Zn, CaCO_3, Cu, Ni, Mn, Ti, CeO_2, NaCl$ ) проведено измерение активности радионуклида, полученного в реакции  $^{23}\text{Na}(\gamma, n)^{22}\text{Na}$ , которое осуществляли  $Ge(Li)$ -детектором объемом  $50 \text{ см}^3$  и энергетическим разрешением 3,2 кэВ по линии 1332 кэВ. Выщелачивание образцов проводилось в дистиллированной воде (объем 100 мл) при температуре  $37^\circ\text{C}$ . Процесс выщелачивания осуществлялся в течение 5 циклов – 1, 16, 23, 73 и 191 час. После каждого цикла раствор был декантирован. Оптические спектры продуктов выщелачивания регистрировались на спектрофотометре СФ-46 в диапазоне от 200 до 700 нм. При определении распределения частиц по размерам в исследуемых порошках использовался микроскоп МИН-8. Регистрация ИК-спектров проводилась на спектрофотометре Specord-75 IR в диапазоне частот  $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$  на образцах в виде таблеток, приготовленных методом прессования с  $KBr$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен  $\gamma$  спектр облученного туфа активированного на ЛУЭ ( $m=1,5$  г,  $D=1,7 \cdot 10^7$  Гр,  $E=23$  МэВ) при экспозиции  $t=40$  мин.

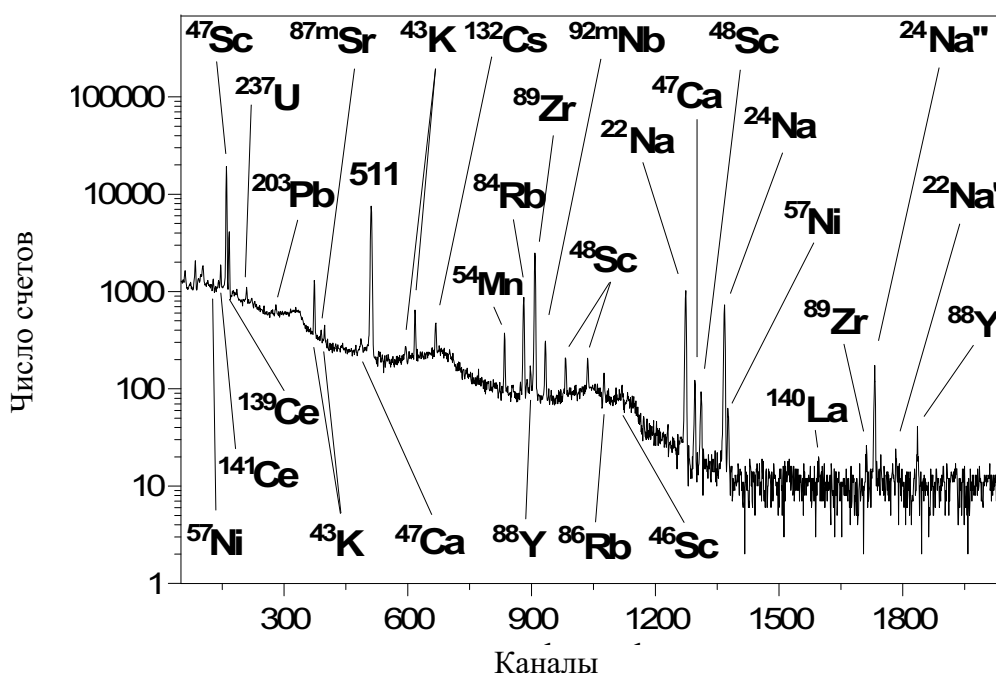
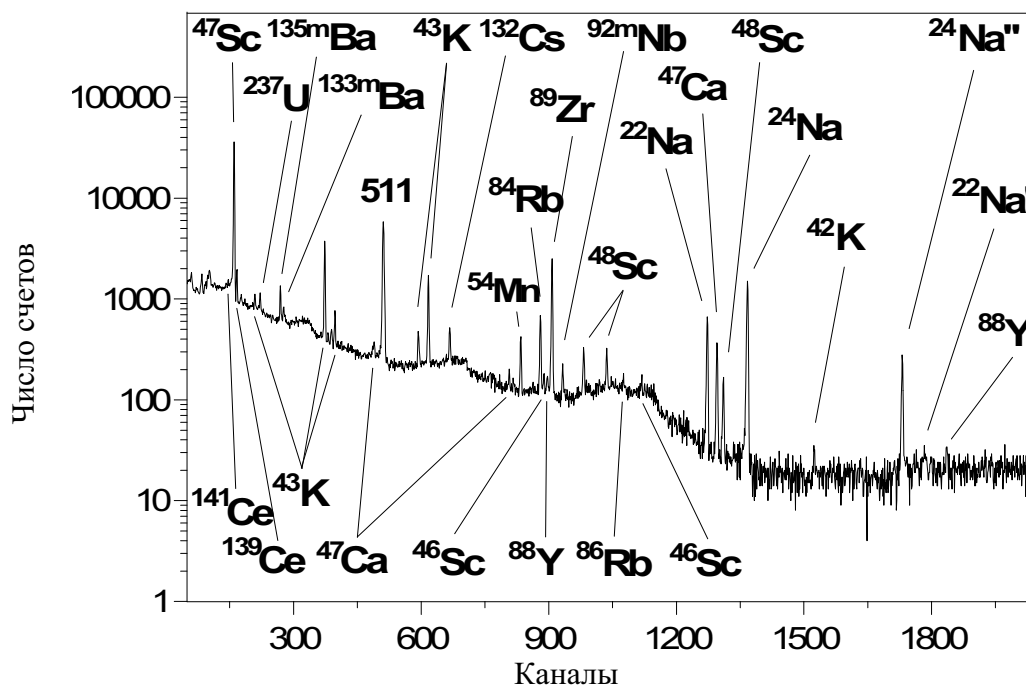


Рис. 1.  $\gamma$ -спектр образца облученного туфа активированного на ЛУЭ

Как видно из рис. 1, в  $\gamma$ -спектре туфа наблюдаются  $\gamma$ -линии, соответствующие радионуклидам многочисленных микроэлементов, что можно объяснить значительным числом входящих в состав туфа минералов (табл. 1) [12].

На рис. 2 представлен  $\gamma$ -спектр образца клиноптилолита активированного на ЛУЭ ( $m=1,0$  г;  $E=23$  МэВ) при экспозиции  $t=40$  мин.

Рис.2.  $\gamma$ -спектр образца клиноптилолита активированного на ЛУЭ

Как видно из рис. 2, в  $\gamma$ -спектре активированного клиноптилолита наблюдаются  $\gamma$ -линии превышающие фоновые и соответствующие радионуклидам многих элементов  $^{40}\text{K}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{24}\text{Na}$  и др. Эти данные близки к паспортным данным образца клиноптилолита Сокирицкого месторождения.

На рис. 3 показаны оптические спектры продуктов выщелачивания туфа до и после облучения (кривые *a* и *b*) и клиноптилолита в исходном состоянии (кривая *c*).

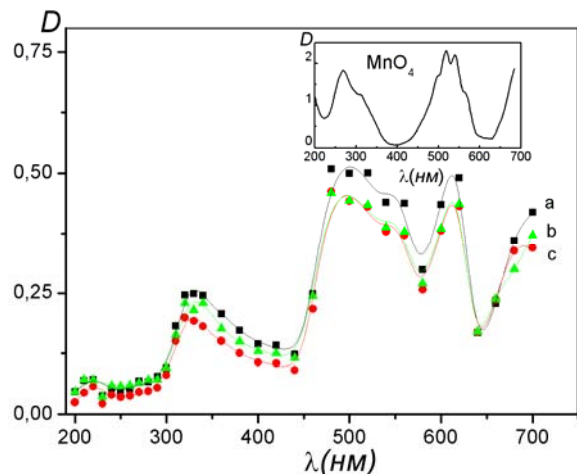


Рис. 3. Оптические спектры продуктов выщелачивания туфа до и после облучения (кривые *a* и *b*) и клиноптилолита в исходном состоянии (кривая *c*), на вставке показан спектр поглощения  $\text{MnO}_4^-$

Как видно из рис.3, все три спектра имеют одинаковый профиль с незначительным различием в уровне интегрального поглощения. В каждом из спектров наблюдалось по шесть полос поглощения: одна широкая полоса с максимумом при 325 нм расположена в УФ – области, три – в зеленой (510, 535 и 550 нм) и по одной – в оранжевой (600 нм) и красной (700 нм) областях. Поскольку в типичных спектрах цеолитов ни одна из этих полос обычно не наблюдается, а цеолиты высокой чистоты вообще не имеют пиков ни в УФ - ни в видимой областях [13], ответственными за поглощение могли быть только присутствующие в образцах примеси. Проведенное сравнение спектров выщелачивания со спектрами, предполагаемых примесных соединений –  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{K}$  и др., показало, что эти спектры по форме практически полностью совпадают со спектром аниона  $\text{MnO}_4^-$  в водном растворе перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  (см. вставку на рис. 3) [14].

Объяснением наблюдаемой близости спектров, по-видимому, является общность геологических условий минералообразования цеолитизированных туфов и марганцевых минералов (пирролизит –  $\text{MnO}_2$ , браунит –  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и др.). Хорошо известно, что крупные скопления природных цеолитов, связанные с туфогенно-осадочными породами, наиболее часто встречаются вместе с марганцевыми минералами [1]. Известно также, что такие цеолиты, как клиноптилолит и шабазит, часто ассоциируют с растворимыми солями марганца ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  и др.). При столь близкой пространственной и генетической связи вполне вероятным представляется совместное участие этих минералов в процессах длительных гидротермальных преобразований. В частности, возможно совместное участие марганцевых минералов и цеолитов в окислительно-восстановительных реакциях с образованием хорошо растворимых манганатов калия, содержащих тетраэдрические анионы  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Последние, благодаря своей координации, могут, замещая анионы

$O^{2-}$ , внедриться в тетраэдры каркаса цеолита и, напротив, при выщелачивании покинуть свои позиции. При этом мало устойчивые манганат-ионы  $MnO_4^{2-}$  легко окисляются до перманганат-ионов  $MnO_4^-$ . По-видимому, этим можно объяснить тот факт, что доминирующим центром поглощения в спектрах выщелачивания туфа и клиноптилолита являются анионы  $MnO_4^-$ . Далее, сравнивая спектры выщелачивания туфа до и после облучения (рис.3, кривые *a* и *b*), можно видеть, что, кроме небольшого снижения интенсивности полос поглощения, ни новых пиков, ни сдвигов существовавших максимумов после облучения туфа не наблюдается. Это означает, что в обоих случаях в поглощении образцов присутствует только один тип центров –  $MnO_4^-$ , массовое содержание которых в продуктах выщелачивания туфа после его облучения несколько уменьшилось. Причиной концентрационного уменьшения  $MnO_4^-$  могло стать взаимодействие между анионами  $MnO_4^-$  и образовавшимися при облучении туфа катионами примесных металлов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  и др), в результате чего часть  $MnO_4^-$  могла быть скомпенсирована.

Вообще, в условиях облучения в туфе, как и в других кристаллических структурах, следовало бы ожидать образование различных радиационных дефектов, типа смещенных атомов и вакансий, ионизованных атомов и электронов. Последующее взаимодействие между этими дефектами должно было бы привести к появлению новых поглощающих центров ( $F^+$  - или  $V^-$  - центров) и ассоциируемых с ними новых полос поглощения. Однако, как уже отмечалось выше, в спектре поглощения облученного туфа новых максимумов не наблюдалось. Следовательно, можно считать, что в процессе воздействия высокоэнергетического гамма-излучения ( $E_{max}=23$  МэВ,  $D = 1,7 \cdot 10^7$  Гр) в структуре туфа образование новых радиационно-индуцированных дефектов, которые привели бы к появлению новых центров поглощения, не происходит. Вместе с этим, полученные результаты сравнительного анализа спектров (рис. 3, кривые *a* и *b*) – отсутствие новообразованных центров поглощения и незначительное уменьшение концентрации  $MnO_4^-$  – центров в продуктах выщелачивания облученного туфа – можно рассматривать как еще одно свидетельство высокой радиационной стойкости минералов группы каркасных алюмосиликатов. В дополнение к этому отметим, что наблюдаемое различие между уровнем интегрального поглощения в спектрах выщелачивания туфа до облучения (рис. 3, кривая *a*) и клиноптилолита (рис.3, кривая *c*), по-видимому, тоже объясняется различием в массовом содержании в образцах минералов анионов  $MnO_4^-$ .

На рис. 4 представлен  $\gamma$ -спектр облученного туфа активированного на ЛУЭ ( $m = 1,49$  г,  $D= 1,7 \cdot 10^7$  Гр,  $E=23$  МэВ) при экспозиции  $t=70$  мин после выщелачивания в дистиллированной воде при температуре  $37^\circ C$ . Аналогичный  $\gamma$ -спектр был получен и для образца клиноптилолита.

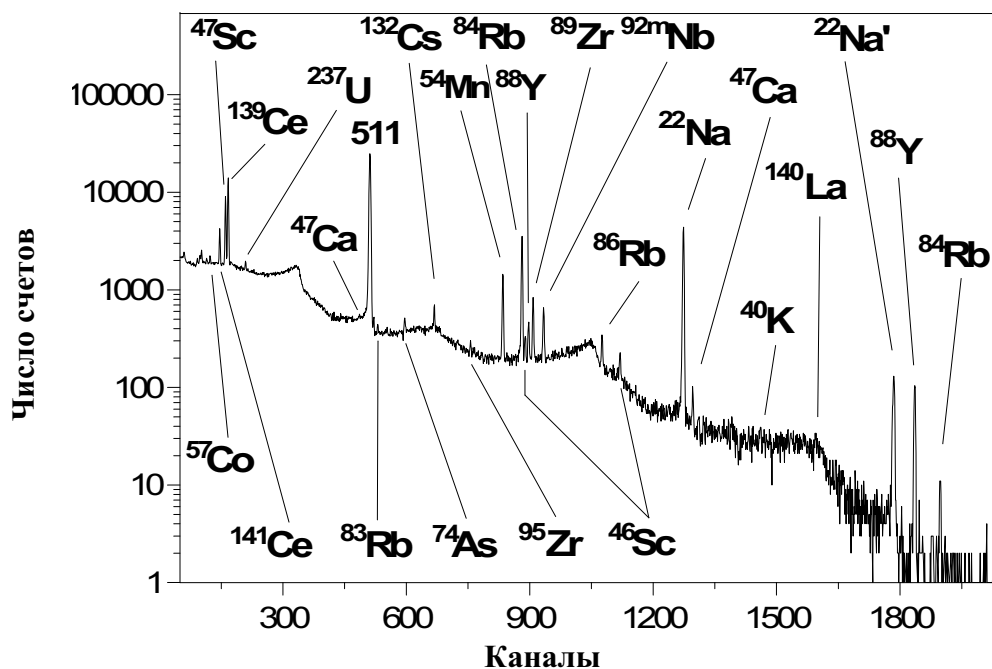


Рис.4.  $\gamma$  - спектр образца облученного туфа активированного на ЛУЭ после выщелачивания

На основании обработки опытных данных по кинетике выщелачивания определены параметры диффузионной подвижности радионуклидов натрия в исследуемых образцах. Концентрацию натрия определяли по активности  $^{22}Na$  в активированных образцах туфа и клиноптилолита и эталонах с известным содержанием

натрия  $Ge(Li)$ -детектором. Затем по измерению концентрации натрия в продуктах выщелачивания образцов определяли количество натрия  $q$ , прошедшего через единицу поверхности туфа и клиноптилолита за время  $t$ . Измерение распределения частиц по размерам в исследуемых образцах дало возможность оценить общую площадь поверхности участвующих в процессе выщелачивания частиц. Используя выражение для количества вещества  $q$ , прошедшего через единицу поверхности за время  $t$  [15]:

$$q = \frac{2}{\sqrt{\pi}} c_0 \sqrt{Dt} ,$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $c_0$  – концентрация изучаемого элемента в веществе, был определен коэффициент диффузии натрия в образцах туфа и клиноптилолита (рис. 5).

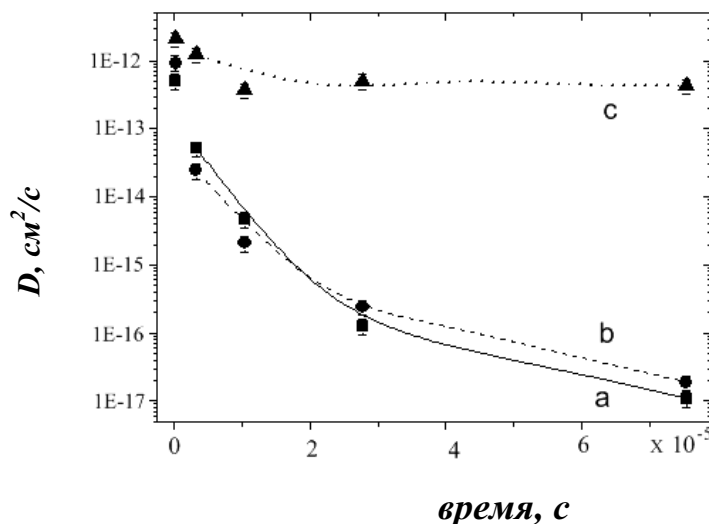


Рис. 5. Коэффициент диффузии натрия в клиноптилолите, в исходном и облученном туфе а, б – туф до и после облучения, с – клиноптилолит

Рассчитанные значения коэффициента диффузии натрия в клиноптилолите составили  $\sim 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ , что близко к результатам [9]. Что касается туфов, то, как видно из рис. 5, с увеличением продолжительности опытов наблюдается уменьшение значения коэффициента диффузии от  $5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$  в самом начале и до  $1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$  в конце тестирования. Причем характер изменения со временем и численные значения коэффициента диффузии в исходном и облученном туфах, практически, одинаковы. Из полученных данных можно заключить, что для туфа в динамике отмечается тенденция уменьшения продуктов выщелачивания, в то время как в клиноптилолите количество выщелата остается высоким на протяжении всех циклов тестирования. Такое разное поведение тестируемых образцов, несомненно, является следствием значительного различия в их структурной организации и факторов, ответственных за диффузионную подвижность.

Если рассматривать измельченные до микроразмеров и разнообразные по минеральному составу образцы туфа (см. таблицу), то их поведение хорошо согласуется с тем, что обычно наблюдается в минералах с кристаллической структурой. В кинетике процесса выщелачивания для каждого из таких минералов, при прочих равных условиях, определяющим фактором является соотношение между внутренней и внешней диффузией: развитие процесса следует закону Аррениуса и со временем наблюдается резкое снижение скорости выщелачивания. Это объясняется тем, что после выноса элементов с поверхности частиц, скорость выщелачивания лимитируется очень низкой при обычных температурах внутрикристаллической диффузией,

Таблица.

Минеральный состав туфа Юкка Маунти, Невада [12]

|                 |   |
|-----------------|---|
| Клиноптилолит   | $(\text{Na}, \text{K})_4 \text{CaAl}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72} \times 24 \text{H}_2\text{O}$   |
| Морденит        | $(0,5 \text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_{1,8} \text{Al}_{1,8} \text{Si}_{10,2} \text{O}_{24} \text{nH}_2\text{O}$                                 |
| Анальцим        | $\text{Na}_{0,86} \text{Al}_{0,86} \text{Si}_{2,14} \text{O}_6 \text{nH}_2\text{O}$   |
| Монтмориллонит  | $(0,5 \text{Ca}, \text{Na})_{1,1} (\text{Mg}, \text{Fe})_{0,9} \text{Al}_{3,3} \text{Si}_{7,8} \text{O}_{20} (\text{OH})_4 \text{nH}_2\text{O}$ |
| Иллит           | $\text{K}_{1,9} (\text{Mg}, \text{Fe})_{0,9} \text{Al}_{4,1} \text{Si}_7 \text{O}_{20} (\text{OH})_4$   |
| Каолин          | $\text{Al}_4 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8$   |
| К-полевоый шпат | $\text{KAlSi}_3 \text{O}_8$   |
| Альбит          | $\text{NaAlSi}_3 \text{O}_8$  |
| Кальцит         | $\text{CaCO}_3$   |

Небольшое увеличение коэффициента диффузии для облученного туфа, по-видимому, можно объяснить появлением в его поликомпонентной массе участков, различающихся по структурно-фазовому состоянию. Так, согласно данным [16], в туфах в результате облучения возможно проявление кристаллических новообразований полевых шпатов (до  $0,075 \times 0,1$  мм) и продуктов пелитов – частиц осадочных пород, появляющихся на поверхности зерен полевых шпатов, размер которых не превышает 0,01 мм. При этом увеличивается ширина трещин спайности (полевых шпатов), а на границах зерен прослеживается развитие окаймляющих трещинных пор. Структура в целом претерпевает заметное разупорядочение, что сказывается на увеличении диффузионной «проницаемости» минерала.

В отличие от туфа скорость выщелачивания в наноклиноптилолите в течение всего процесса остается практически неизменной. Такой эффект может быть обусловлен, с одной стороны, высоким уровнем пористости минерала, а с другой – влиянием размерного фактора наночастиц. В микропористой структуре клиноптилолита, в отличие от других силикатов с высокой плотностью, внутренняя поверхность остается преобладающей над внешней поверхностью даже в наноразмерных частицах, характеризующихся большим отношением поверхности частиц к их объему. Так, согласно [17], отношение внутренней поверхности к внешней для наночастиц цеолита с размером 180 нм составляет – 18,1, для 95 нм – 10,6 и для 40 нм – 4,1. С точки зрения энергии, такое соотношение предопределяет малую величину поверхностной энергии наночастиц и делает систему в целом энергетически доступной, в частности, для диффузионных процессов. В этом контексте, естественно предположить, что доминирующей составляющей в общей диффузии в клиноптилолите, в отличие от туфа, будет не внешняя, а внутренняя диффузия.

С учетом перечисленных особенностей пористой структуры клиноптилолита, можно полагать, что основное значение в механизме внутренней диффузии будут иметь стерические факторы (размер частиц, апертюра каналов) и расположение внекаркасных катионов [18]. Причем относительное влияние этих факторов будет существенно изменяться в зависимости и от размера частиц и от общего состояния внекаркасной подсистемы цеолита, в частности, от наличия в каналах аквакомплексов и «цеолитовой» воды. Вместе с этим, поскольку существует распределение наночастиц по размерам и система каналов с различной апертурой, следует ожидать, что в среднем процесс диффузии будет проходить равномерно и количество вещества в продуктах выщелачивания в течение процесса будет примерно одинаковым, что, собственно, и отражает на рис. 4 пологая кривая зависимости  $D = f(t)$ . Что касается сравнительно высоких, по отношению к туфу, значений коэффициента диффузии, то, судя по проведенным измерениям ИК-спектров на образцах природного клиноптилолита – до и после термообработки, этому, скорее всего, способствует освобождение полостей каркаса, от препятствующей диффузионному транспорту, «цеолитовой» воды. На рис. 6 (кривые а, б) представлены ИК-спектры клиноптилолита до и после термообработки при 260 °С.

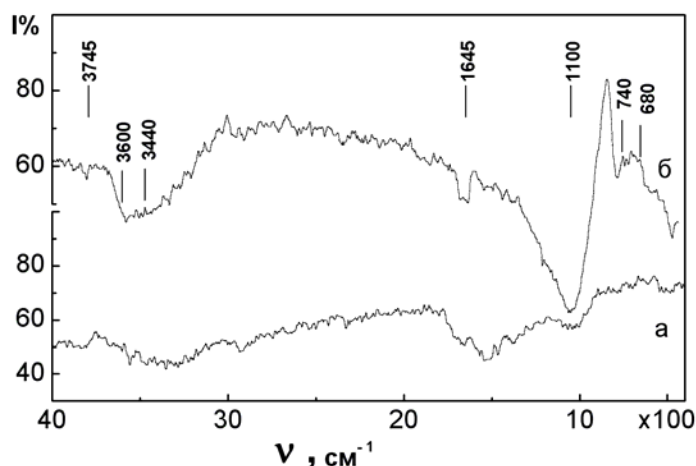


Рис. 6. ИК-спектры образцов наноклиноптилолита – до и после термообработки. а - исходный, б - 260°С

Как видно из рис. 6, в ИК-спектре исходного образца наблюдаются характерные для водонасыщенной разности клиноптилолита, сглаженные контуры полос решеточных колебаний тетраэдрических связей  $Si-O-Al$ , деформационных ( $1645 \text{ см}^{-1}$ ) и валентных ( $3600 \text{ см}^{-1}$  и  $3440 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний воды и полосы, соответствующие валентным колебаниям гидроксильных групп ( $3750 \text{ см}^{-1}$  и  $3450 \text{ см}^{-1}$ ). По изменениям в ИК-спектре – уменьшению интенсивности полосы при  $1645 \text{ см}^{-1}$  и понижению полос в области  $3600$  и  $3440 \text{ см}^{-1}$ , а также в области  $3750 - 3450 \text{ см}^{-1}$  можно утверждать, что в процессе термообработки при  $260^\circ\text{C}$ , практически, полностью теряется вся масса кристаллогидратной воды и в образце после обработки присутствуют только структурные  $OH$  – группы и продукты их

дегидроксилирования. При этом, вследствие изменения характера межмолекулярного взаимодействия и реорганизации водно-катионных ансамблей ( $Me^{n+}(H_2O)_x$  и  $Me^{n+}(OH)_x$ ), формируется новая внекаркасная подсистема минерала с ориентационно разупорядоченными и легко мигрирующими катионами ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  и др.). Очевидно, что подобная реорганизация структуры клиноптилолита обеспечивает в итоге более высокую, по сравнению с туфом, диффузию натрия.

Таким образом, изложенные выше результаты исследования устойчивости природных цеолитов – туфа и клиноптилолита - к выщелачиванию показывают, что скорости миграции элементов из этих минералов различаются: для туфа, в исходном и облученном состоянии, в динамике отмечается тенденция уменьшения продуктов выщелачивания, в то время как в клиноптилолите их количество остается высоким на протяжении

всего времени тестирования. Рассчитанные по данным опытов коэффициенты диффузии радионуклидов натрия, занимающего в минералах те же кристаллохимические позиции что и цезий, для клиноптилолита составили  $\sim 5 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с, а для туфа –  $2 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с. Судя по оценкам коэффициентов диффузии <sup>22</sup>Na, скорости выщелачивания элементов из туфа и клиноптилолита оказались на несколько порядков меньше, чем для боросиликатных стекол, что указывает на возможность использования данных минералов для связывания и удерживания особо токсичных радионуклидов Cs. Полученные в работе сведения о структурно-фазовых преобразованиях в туфе и клиноптилолите под воздействием дестабилизирующих факторов могут служить основанием для прогнозирования поведения подобных минералов в условиях захоронения РАО.

### ВЫВОДЫ

1. Предложена методика изучения миграции радионуклидов в условиях, моделирующих поведение отработанного ядерного топлива при захоронении в геологических структурах.

2. Показана возможность использования мощных пучков электронов для облучения и активации природных сорбентов - туфа и клиноптилолита - тормозным  $\gamma$ -излучением на сильноточном электронном ускорителе ННЦ ХФТИ с энергией электронов 23 МэВ и током 500 мкА.

3. Методами гамма-активационного анализа и оптической спектроскопии исследовано влияние термо- и радиационного воздействия на устойчивость туфа и клиноптилолита к процессам выщелачивания. Показано, что для туфа в динамике отмечается тенденция уменьшения продуктов выщелачивания, в то время как в клиноптилолите их количество остается неизменным на протяжении всех циклов тестирования.

4. На основе анализа кинетических характеристик процесса выщелачивания приведены оценки коэффициентов диффузии радионуклидов <sup>22</sup>Na, средние значения которых для клиноптилолита составили  $\sim 5 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с, а для туфа –  $2 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с.

5. Показано, что небольшое увеличение коэффициента диффузии <sup>22</sup>Na, наблюдаемое для образцов туфа в облученном состоянии, можно объяснить проявлением в минерале новообразованных продуктов полевых шпатов и развитием трещинных пор, а более интенсивную диффузию <sup>22</sup>Na в клиноптилолите - хорошо развитой пористостью этого минерала и доминированием внутренней поверхности его каркаса над внешней поверхностью частиц.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cheliwev N. F., Berenshtejn B. G., Volodin V. F. Ceolity – novyj tip mineral'nogo syr'ja. – М.: Nedra, 1987. – 176 s.
- Faghihian H., Talebi M., Piruozi M. Adsorption of Nitrogen from Natural Gas by Clinoptilolite // J.Iran. Chem.Soc. – 2008. – Vol. 5. – P. 394-399.
- Golohvast K.S., Panichev A.M. Ceolity: Obzor medicinskoj literatury // UNZh. – 2009, №1. - S. 118-152.
- Xu X., Wang J., Long Y. Nano-tin dioxide/NaY zeolite composite material: Preparation morphology, adsorption and hydrogen sensity // Micropor. Mesopor. Mater. – 2005. – Vol. 83. – P. 60-66.
- Brek D. Ceolityvye molekulyarnye sita. - М.: Mir, 1976. – 781 s.
- Rivera A., Farias T. Clinoptilolite surfactant composites as drug support: A new potential application // Micropor. and Mesopor. Mater. – 2005. – Vol.80. – P. 335-346.
- Lin., Guthrie J. Novel oxygen enhanced membrane assemblies for biosensors // J. Membr. Sci. – 2006. – Vol. 278. – P. 173-180.
- Xu X., Wang J. and Long Y. Zeolite –based Materials for Gas Sensors // Sensors. – 2006. – Vol. 6. - P. 1751 – 1764.
- Petrakakis Y., Mylona E., Georgantas D., Grigoropoulau H. Leaching of lead from clinoptilolite at axidic conditions // J.Global NEST. - 2007. - Vol. 9. - P.207-213.
- Zou J., He H., Dong J. and Long Y. A guest/host material of LiCl/H-STI zeolite assembly: preparation, characterization and humidity-sensitive properties // J. Meter. Chem. – 2004. – Vol. 14. – P. 2405-2411.
- Suvorova V.A., Kotelnikov A.R., Ahmedzhanova G.M. Fazovaja transformacija v keramiku ceolityv // Vestnik otdelenija nauk o Zemle RAN – 2002, vyp. 1(20). - S. 81-87.
- Papelis S. Um W. // Report DOE/NV/13609-18. - 2003. - № 45189. – P.47.
- Mozgova M., Fojud Z., Handke M. And Jurga S. MAS NMR and FTIR spectra of framework aluminosilicates // J. Mol. Struct. – 2002. – Vol. 614. – P. 281-287.
- Spravochnik himika v 3-h t.: T. 3 / Pod red. Nikol'skogo V.P., Grigorova O.N., Pozina M.E. – М.: Himija, 1965.– 1005 s.
- Slesov V. Kinetics of first-order phase transitions. - Wiley-VCH, Berlin-Weinheim, 2009.
- Shevjakova Je.P., Saenko S.Ju., Bereznjak E.P. i dr. Vlijanie  $\gamma$ -obluchenija na strukturno-fazovoe sostojanie tufogennyh porod // Visnik HNU. Seriâ fizična Ádra, častinki, polâ. - 2006. - №732, vyp.2(30). - S.105-107.
- Li Q., Yang S. and Navrotsky A. Energetics of a Nanophase Zeolite Independent of Particle Size // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – Vol. 65. – P. 137-143.
- Moroz N.K., Seretkin Ju.V., Afanas'ev I.S., Bakakin V.V. Stroenie i diffuzionnaja podvizhnost' vnekarkasnoj podsistemy v gidratirovannyh ammonijnyh formah ceolityv klinoptilolita i shabozita // Zhurn. struktur. himii. – 2002.- T. 43. S. 642-648.