

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи

Зубехина

ЗУБЕХИНА БЕЛЛА ЮРЬЕВНА

**ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ НА
ГИДРОХИМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ МАТРИЦ,
СОДЕРЖАЩИХ АКТИНИДЫ**

02.00.14 – радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре радиохимии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

**Научные
руководители:**

Петров Владимир Геннадиевич, кандидат химических наук
Бураков Борис Евгеньевич, доктор геолого-минералогических наук

**Официальные
оппоненты:**

Валентина Леонидовна Столярова – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии СПбГУ

Альбина Ивановна Орлова – доктор химических наук, профессор кафедры химии твердого тела ННГУ

Вячеслав Исакович Альмяшев – кандидат химических наук, ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова»

Защита диссертации состоится «23» декабря 2020 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.11 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1, стр.10, кафедра радиохимии, аудитория 313.

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru (А.В. Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ 02.11), bzubekhina@gmail.com (Б.Ю. Зубехина, соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). Со сведениями о регистрации участия в защите в удаленном интерактивном режиме и с диссертацией в электронном виде также можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/334301742/>.

Автореферат разослан «23» ноября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Александр Валерьевич Северин



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из стратегических целей Госкорпорации Росатом является увеличение доли заказов на международном рынке, в том числе за счет строительства новых блоков АЭС. Интерес к атомной энергетике проявляют многие развивающиеся страны (ОАЭ, Турция, Иордания, Египет), активно наращивают количество энергоблоков Китай, Индия, Финляндия. При этом устойчивое развитие атомной энергетике невозможно без решения проблемы обращения с радиоактивными отходами. На сегодняшний день только в Российской Федерации накоплено более 500 млн тонн радиоактивных отходов, из них 6 тысяч тонн остеклованных ВАО имеют суммарную активность более 600 млн Ки. Все высокоактивные отходы подлежат отверждению и окончательной изоляции в геологической среде, но на сегодняшний день этот план не реализован ни в одной стране мира. Хранение и последующая окончательная изоляция создают множество рисков, связанных с деградацией инженерных барьеров и миграцией радионуклидов (в том числе, долгоживущих) в биосферу. Процессы миграции актинидов в природной среде сопровождаются изменениями их химических форм и образованием коллоидных частиц, что затрудняет обоснование долговременной безопасности объекта окончательной изоляции. Основными матрицами, пригодными для отходов категории ВАО, являются стекла и керамики. Изучение гидрохимической устойчивости этих материалов позволяет получить ценную информацию для моделирования процессов их химической деградации под действием самооблучения, оценки приемлемости отвержденных ВАО для окончательной изоляции и обоснования безопасности объекта окончательной изоляции в течение длительного периода времени.

Иммобилизация радионуклидов в устойчивые матрицы может преследовать и другие цели, например, создание инновационных радиолуминесцентных материалов или новых видов ядерного топлива. Во всех случаях высокая химическая устойчивость данных материалов позволяет улучшить их эксплуатационные характеристики.

Изучение изменения гидрохимической устойчивости продуктов тяжелых аварий в процессе их старения имеет определяющее значение как при моделировании их поведения в период, предшествующий извлечению, так и на последующих операциях по их извлечению и кондиционированию. Данная проблема особенно актуальна в связи с ликвидацией последствий аварии на Фукусимской АЭС.

Цель и задачи работы. Целью работы является определение характера влияния радиационных эффектов на скорость выщелачивания плутония и америция из кристаллических и аморфных матриц для безопасного использования, длительного

аварийного хранения и окончательной геологической изоляции высокорadioактивных материалов.

Данная цель определила следующие задачи диссертационной работы:

1. Определение степени аморфизации и фазового состава образцов кристаллических высокорadioактивных матриц в зависимости от их состава, содержания плутония и накопленной поглощенной дозы. Определение фазового, химического и радионуклидного состава вновь синтезированных образцов боросиликатного стекла и ранее не изученных образцов чернобыльского кориума.
2. Определение зависимости величины нормализованной потери массы плутония из матриц на основе монацита и тажеранита от накопленной дозы самооблучения.
3. Определение нормализованной потери массы из стандартных кристаллических образцов PuO_2 и скорости выщелачивания плутония из образцов аварийного топлива Чернобыльской АЭС в различных средах. Сопоставление с данными о химической устойчивости высокорadioактивного боросиликатного стекла и керамик, содержащих плутоний, а также с результатами термодинамических расчетов.

Фактический материал и личный вклад автора. В основе диссертации лежат результаты изучения автором высокорadioактивных образцов керамик и монокристаллов, синтезированных в начале 2000-х годов в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина, а также чернобыльских «лав» и кориума, накопивших к моменту начала данного исследования большую дозу самооблучения. Личный вклад автора включает в себя:

- обобщение и анализ литературных данных;
- непосредственное участие в синтезе образцов боросиликатного стекла, содержащего ^{238}Pu ;
- планирование и проведении экспериментов по выщелачиванию высокорadioактивных образцов;
- обработку и анализ полученных экспериментальных данных;

Часть аналитических работ (сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния) проведена автором при содействии коллег с кафедры радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина.

Новизна научных результатов. Большинство результатов экспериментов по выщелачиванию образцов керамик с ^{238}Pu , накопивших большую дозу

самооблучения, не имеют аналогов. Впервые была изучена гидрохимическая устойчивость монокристаллов диоксида плутония. Химическая устойчивость чернобыльских «лав» была детально исследована в более широком диапазоне условий, а эксперименты по выщелачиванию образцов чернобыльского кориума проведены впервые. Продолжительность отдельных экспериментов по выщелачиванию «лав» и кориума превысила 1 год, что позволило получить уникальные данные по выходу радионуклидов из их матриц и физико-химическим изменениям свойств данных высокорadioактивных материалов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Устойчивость монофазного твердого раствора плутония в различных типах кристаллических матриц не коррелирует с накопленной дозой самооблучения.
2. Сохранение кристалличности матриц на основе монацита и тажеранита при сопоставимых высоких дозах самооблучения не коррелирует с их гидрохимической устойчивостью.
3. Выщелачивание плутония из PuO_2 и керамических плутонийсодержащих матриц сопоставимо и определяется, в первую очередь, температурой и химическим составом водного раствора, включая его изменение под воздействием радиолиза.

Научная и практическая значимость. Выводы данной работы имеют большое значение для развития исследований химической устойчивости высокорadioактивных кристаллических материалов под действием комплекса факторов, вызванных самооблучением (аморфизация кристаллической решетки, распад твердого раствора, радиолиз контактирующей среды). Результаты работы имеют большое значение для моделирования долговременного поведения отвержденных РАО в условиях контакта с водой. Данные по гидрохимической устойчивости чернобыльских «лав» и кориума позволяют прогнозировать разрушение сходных материалов, образовавшихся в результате аварии на Фукусимской АЭС, в процессе их старения под слоем воды. Полученные автором результаты могут быть использованы при разработке новых стандартов тестирования матриц для иммобилизации радионуклидов, а также в качестве исходных данных для уточнения критериев приемлемости отвержденных РАО для окончательной геологической изоляции. Диссертант является соавтором патента по иммобилизации радиоактивных отходов. Результаты работы включены в международный проект «TCOFF» (Термодинамическое описание топливных осколков и продуктов деления на основе анализа сценария развития тяжелой аварии на АЭС Фукусима-Дайичи) и Координационный исследовательский проект МАГАТЭ «Processing Technologies for High Level Waste, Formulation of Matrices and Characterisation of Waste Forms».

Апробация работы. Полученные результаты докладывались на международных симпозиумах «Scientific Basis for Nuclear Waste Management» (Монпелье, 2015; Сидней, 2017; Вена 2019), конференциях «Ломоносов» (Москва, 2015, 2016); «Зарождение радиоэкологии, её развитие и роль в обеспечении радиационной безопасности природной среды и человека» (Озерск, 2017) и семинарах «Conditioning and Geological Disposal of Radwastes» (СПб, 2015); «Radiation effects in nuclear waste forms and their consequences for storage and disposal», «Fundamentals of Vitrification and Vitreous Materials for Nuclear Waste Immobilization», «International School on Nuclear Waste Actinide Immobilization» (Триест, 2016, 2017, 2018); «Проблемы переработки и кондиционирования РАО при приведении к критериям приемлемости» (СПб, 2017); «Workshop for decommissioning and decontamination for Fukushima Daiichi NPP» (Токио, 2018); «R&D updates on fuel debris and FP behavior during severe accidents» (Токио, 2018); «Materials Science for Severe Accident and Fukushima Daiichi Decommissioning» (Фукусима, 2019); «Fuel Debris Workshop» (СПб, 2019). Результаты по выщелачиванию керамик с актинидами докладывались на экспертных совещаниях МАГАТЭ по проектам «Development, Synthesis and Characterization of Ceramic Waste Forms for Actinide Immobilization» (Шеффилд, 2016) и «Network for Geological Disposal on Global Progress in Developing Geological Disposal Solutions» (Дуньхуан, 2019). Результаты изучения чернобыльских образцов вошли в состав двух отчетов о НИР в рамках международного проекта Thermodynamic Characterisation of Fuel Debris and Fission Products Based on Scenario Analysis of Severe Accident Progression at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (TCOFF) (2018, 2019).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа общим объемом 103 страницы, 24 таблицы, 34 рисунка, состоит из введения, трёх глав, заключения с результатами исследований и списка цитируемой литературы, включающего 139 наименования.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей, в том числе статьи в международных рецензируемых научных изданиях с импакт-фактором, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus) и рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ, а также 1 патент. Список приведен в конце автореферата.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сделано краткое обобщение всех проблем, связанных с гидрохимической устойчивостью кристаллических материалов и стекломатриц для иммобилизации актинидов, а также проблемами, возникающими при аварийном хранении плутоний-содержащих материалов. Приведены основные используемые

термины, обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, отмечается научное и практическое значение работы, показана апробация работы, личный вклад и публикации автора.

Первая глава посвящена аналитическому обзору опубликованных данных по тематике диссертации. Данная глава включает в себя описание источников образования и способов обращения с техногенными долгоживущими радионуклидами, обзор способов изучения химической устойчивости матриц для иммобилизации актинидов, в том числе, плутония, примеры техногенных и природных аналогов таких матриц, а также существующие данные о химической устойчивости стекол, керамик и продуктов тяжелых аварий, содержащих радионуклиды. Обобщены имеющиеся литературные данные о влиянии радиационных эффектов на изменение химической устойчивости. Сделан вывод о недостаточности данных об изменении химической устойчивости кристаллических материалов и стекломатриц, содержащих плутоний, по мере накопления ими дозы самооблучения. Отмечено, что основным препятствием для подобных исследований является сложность синтеза матриц с ^{239}Pu и ^{238}Pu , проблемы с лицензированием работ и их высокая стоимость. В свою очередь, отсутствие экспериментальных данных о гидрохимической устойчивости актинидсодержащих матриц является препятствием при обосновании безопасности этих материалов для долговременного хранения и окончательной изоляции. В ранее опубликованных источниках отсутствуют экспериментальные данные о выходе плутония из матриц продуктов тяжелых аварий, в процессе их старения и накопления дозы самооблучения. Устойчивость оксида плутония в водных средах, определяющая его долговременное поведение в случае аварийных ситуаций при хранении отработавшего МОКС-топлива или тяжелых аварий (3-й блок АЭС Фукусима Дайичи), также практически не изучена. С учетом опубликованных данных и обобщения мирового опыта выбраны приоритетные объекты и методы исследования.

Вторая глава описывает образцы и методы исследования. Для создания дозы самооблучения эквивалентной 5-15 тысячам лет хранения образца с содержанием ^{239}Pu не более 5 масс. % выбран метод ускоренных радиационных повреждений с использованием радионуклида ^{238}Pu . Данный временной диапазон особенно интересен для исследования, поскольку включает расчётный срок деградации инженерных барьеров – 10 000 лет, после которого матрица останется единственным барьером между радионуклидами и геологической средой. Описана выбранная методика выщелачивания МСС-1, расчет нормализованной потери массы, а также методы анализа образцов и выщелатов.

Обобщенный список образцов и их характеристик представлен ниже.

Керамики

- Кубический диоксид циркония (тажеранит) $\text{Zr}_{0.79}\text{Gd}_{0.14}\text{Pu}_{0.04}\text{O}_{1.93}$ с 9,9 масс. % ^{238}Pu
- Кубический диоксид циркония (тажеранит) $\text{Zr}_{0.75}\text{Gd}_{0.19}\text{Pu}_{0.06}\text{O}_{1.91}$ с 10 масс. % ^{239}Pu
- Диоксид плутония $^{238-239}\text{PuO}_2$ с 11 масс. % ^{238}Pu
- Монацит $\text{La}_{0.9}\text{Pu}_{0.1}\text{PO}_4$ с 8,1 масс. % ^{238}Pu ; $\rho = 4,91 \text{ г/см}^3$
- Диоксид плутония $^{239}\text{PuO}_2$; $\rho = 9,34 \text{ г/см}^3$
- Кубический диоксид циркония (тажеранит) $(\text{Zr},\text{Y},\text{Am})\text{O}_2$, с 20,4 масс. % ^{243}Am
- Монацит $(\text{La},\text{Am})\text{PO}_4$ с 21,6 масс. % ^{243}Am

Монокристаллы

- Диоксид плутония $^{239}\text{PuO}_2$, $a = 5,397(1) \text{ \AA}$ (10 кристаллов). рисунок 1 (1)

Чернобыльские образцы из объекта «Укрытие» («Саркофаг»)

- Черная «лава» из пом. 217/2 («Слоновья нога»), 4-5 масс.% U, рисунок 1 (3)
- Коричневая «лава» из пом. 210/6 (ПРК), 7-10 масс. % U, рисунок 1 (4)
- Кориум из пом. 305/2 с валовым содержанием U 1-5 масс. %

Боросиликатное стекло с 0,45 масс. % ^{238}Pu , рисунок 1 (2)

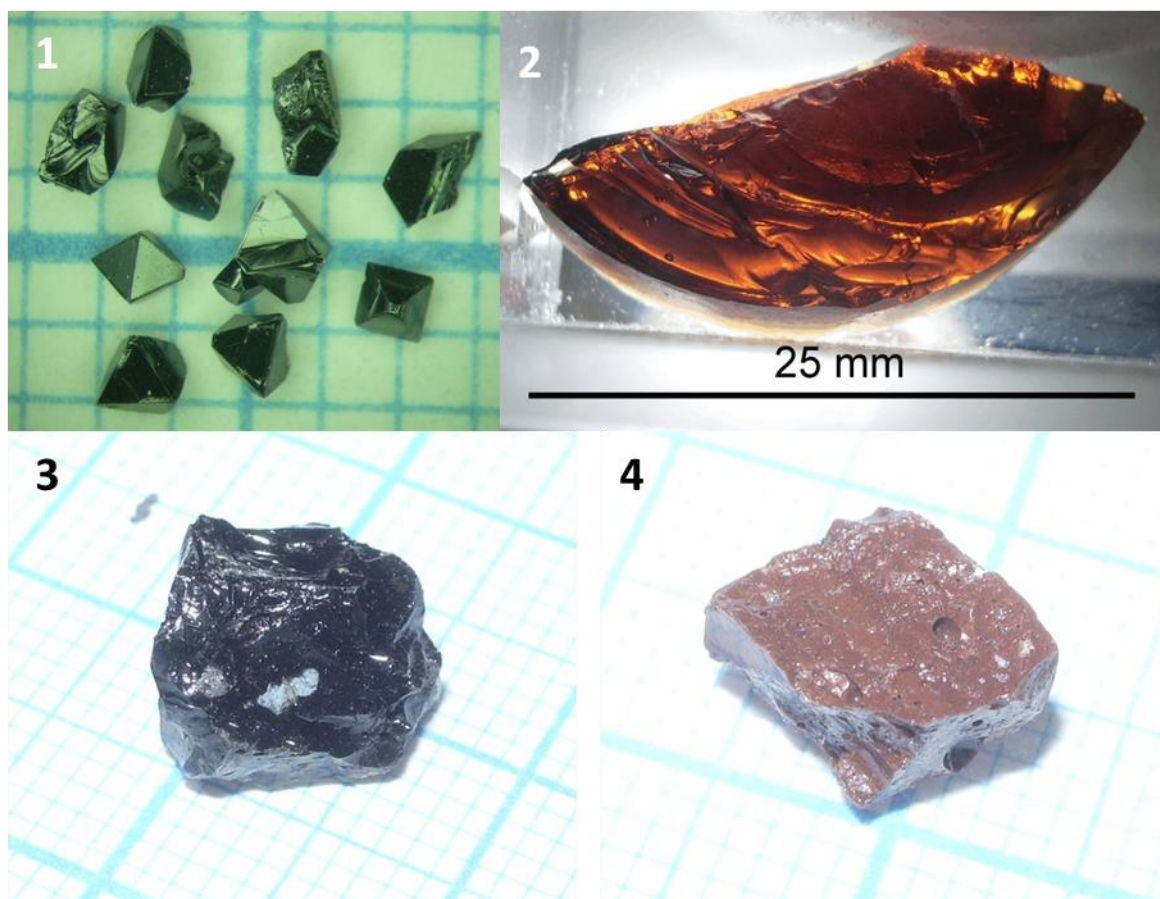


Рисунок 1 – Некоторые из образцов использованные в данном исследовании: **1** - кристаллы $^{239}\text{PuO}_2$, масштабная сетка 1x1 мм; **2** - боросиликатное стекло с 0,45 масс. % ^{238}Pu ; образцы черной (**3**) и коричневой (**4**) чернобыльской «лавы», масштабная сетка 1x1 мм.

Третья глава посвящена результатам экспериментов и их обсуждению.

Определение степени аморфизации и фазового состава образцов кристаллических высокорadioактивных матриц в зависимости от их состава, содержания плутония и накопленной поглощенной дозы.

Характеризация образцов керамик и монокристаллов проводилась как непосредственно перед началом экспериментов по выщелачиванию, так и ранее (после синтеза и по мере накопления дозы). Были использованы методы рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом. Сводные данные о стабильности кристаллической решетки и твердого раствора плутония в зависимости от накопленной дозы приведены в таблице 1. Все плутонийсодержащие образцы сохранили кристалличность, несмотря на то, что некоторые из них накопили дозу $(1 - 3) \times 10^{26}$ α -распадов/м³, эквивалентную 5000 – 15000 тысячам лет хранения аналогичной матрицы с 5 масс. % ²³⁹Pu. Однако керамика на основе монацита с ²³⁸Pu не подтвердила стабильность твердого раствора, хотя и сохранила кристалличность.

Таблица 1. Характеристики кристаллических матриц различных типов в зависимости от накопленной дозы. В скобках указано количество лет хранения аналогичного образца с 5 масс. % ²³⁹Pu для накопления данной дозы

Образец	Накопленная доза, альфа-распадов/м ³ , ×10 ²⁴ (лет хранения)			
	Менее 1 (менее 50 лет)	1-10 (50-500 лет)	10-100 (500-5000 лет)	Более 100 (более 5000 лет)
Кристалличность / Стабильность твердого раствора плутония				
Zr _{0.79} Gd _{0.14} Pu _{0.04} O _{1.93} с 9,9 масс. % ²³⁸ Pu, монофазная керамика	+/ [1]			+/ [1], [Данная работа]
Zr _{0.75} Gd _{0.19} Pu _{0.06} O _{1.91} с 10 масс. % ²³⁹ Pu, монофазная керамика	+/ [Данная работа]	Нет данных		
La _{0.9} Pu _{0.1} PO ₄ с 8,1 масс. % ²³⁸ Pu, монофазная керамика	+/ [2]			+/- [Данная работа]
Кристалличность				
²³⁹⁻²³⁸ PuO ₂ с 11 масс.% ²³⁸ Pu, монофазная керамика	Нет данных	+ [1]		+ [1], [Данная работа]
²³⁹ PuO ₂ (керамика и монокристаллы)	+ [Данная работа]		Нет данных	

По результатам СЭМ, данная керамика, накопившая дозу самооблучения 10^{26} α -распадов/ м^3 , не является монофазной, а состоит из трех фаз – твердых растворов $\text{LaPO}_4\text{-PuPO}_4$ с содержанием La от 7 до 47 масс. % и Pu от 5 до 40 масс. % (рисунок 2, слева). По данным ПЭМ с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС), фаза с наибольшим содержанием плутония может соответствовать фосфату плутония. Самостоятельная фаза фосфата плутония потенциально могла возникнуть как при синтезе образца, так и в процессе накопления радиационных повреждений. В пользу последнего предположения может свидетельствовать тот факт, что область образца вблизи внешней его поверхности сохранила более однородную текстуру (рисунок 2, справа).

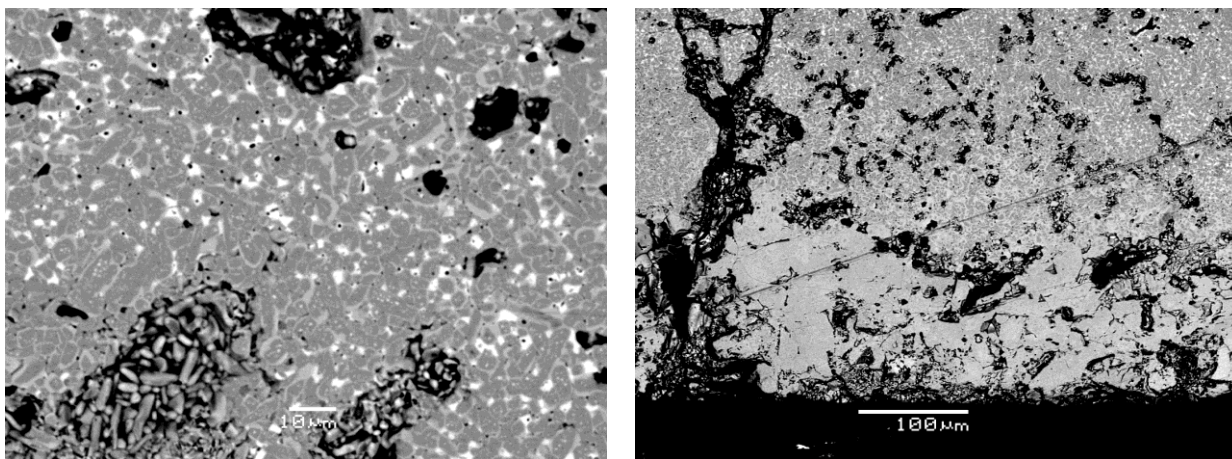


Рисунок 2 – Микрофотографии СЭМ в обратно отраженных электронах полированного поперечного среза таблетки керамики на основе монацита, содержащей 8,1 масс. % ^{238}Pu . Отмечаются три фазы твердых растворов $\text{LaPO}_4\text{-PuPO}_4$ с максимальными содержаниями Pu в белой фазе (слева); краевая зона (справа, нижняя часть) имеет существенно более однородную структуру.

Определение фазового, химического и радионуклидного состава образцов чернобыльского кориума.

Химический, радионуклидный и фазовый состав образцов чернобыльского кориума был впервые изучен в рамках данной работы, поскольку в первые годы после отбора образцов их изучению препятствовало высокое содержание гамма-излучающего изотопа ^{106}Ru . В отличие от чернобылской «лавы», кориум демонстрирует исключительную неоднородность распределения фаз даже в пределах одного небольшого фрагмента. Обобщая данные анализа образцов методом СЭМ-ЭДС, можно утверждать, что основными фазами являются:

- матрица на основе оксида железа с примесями Al и Cr, которые варьируют в широком диапазоне (от менее 1 до 13 масс. % Al; и от менее 1 до 16 масс. % Cr);
- минорные фазы твердых растворов в системе “ $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ ” (рисунок 3): Zr-U-O с содержаниями Zr –50-60 масс. % и U – 13-20 масс. %; U-оксидной фазой с примесью

циркония 1-2 масс. % Zr и железа 1-3 масс. % Fe; Zr-оксидной фазой с примесью урана 1,5-3 масс. % U и железа 3-10 масс. % Fe.

Также были обнаружены фаза, содержащая железо и кремний (11-28 масс.%) предположительно в форме силикатов железа, и металлические включения, содержащие, в масс. %: Fe от 32 до 46, Ni от 47 до 60 и Cu от 4 до 6.

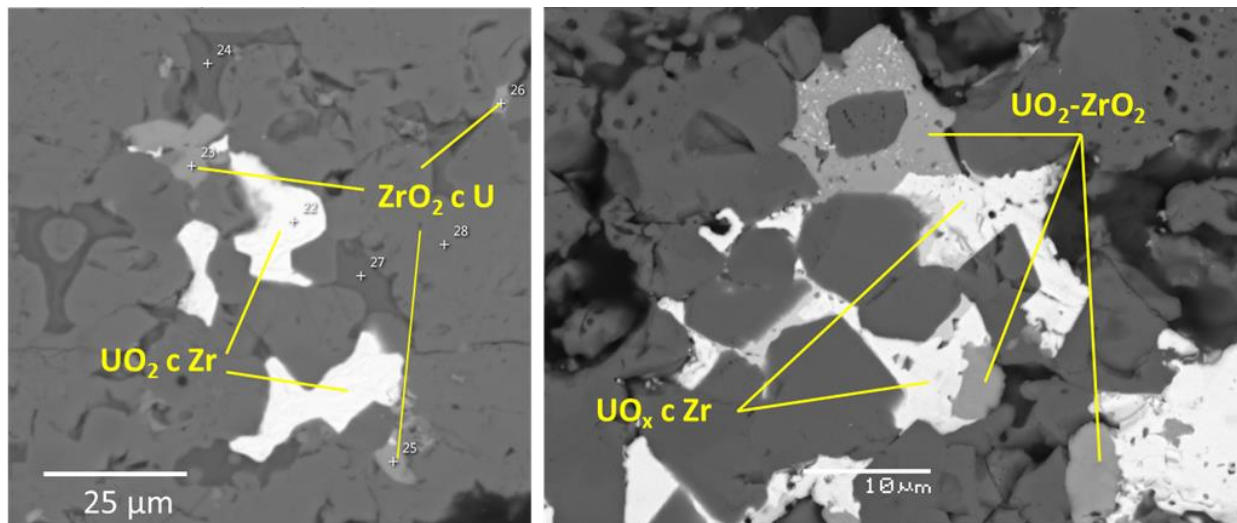


Рисунок 3 – Изображения образца кориума, полученные методом СЭМ в обратно отраженных электронах. Фазы твердых растворов (U,Zr)O₂ различаются содержанием урана (от 1,5 до 82 масс. %) и циркония (от 1 до 67 масс. %). В фазе, обозначенной на рисунке UO₂-ZrO₂, содержания урана и циркония сопоставимы.

Зависимости скорости выщелачивания и нормализованной потери массы плутония из матриц на основе тажеранита и монацита от накопленной дозы самооблучения

Твердый раствор плутония в кубическом диоксиде циркония $\text{Zr}_{0.79}\text{Gd}_{0.14}\text{Pu}_{0.04}\text{O}_{1.93}$ демонстрирует высокую химическую устойчивость даже при высоких дозах самооблучения. Значения нормализованной потери массы плутония из матрицы кубического диоксида циркония с ^{238}Pu и ^{239}Pu близки при совершенно разных дозах самооблучения, от «свежих» до накопивших дозу $1,7 \times 10^{26}$ альфа-распадов/м³ (рисунок 5). Все образцы кубического диоксида циркония, использовавшиеся в тестах на выщелачивание, сохранили кристалличность и не имели трещин и других механических повреждений. Образец

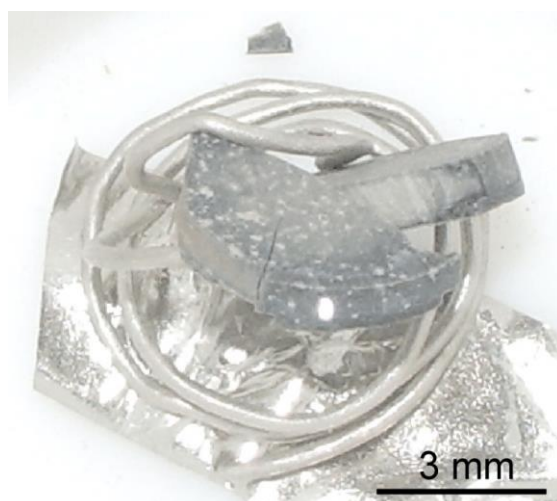


Рисунок 4 – Образец монофазной керамики $\text{La}_{0.9}\text{Pu}_{0.1}\text{PO}_4$, после теста на выщелачивание (90 °C, 28 дней).

монацита $\text{La}_{0.9}\text{Pu}_{0.1}\text{PO}_4$, содержащий 8,1 масс. % ^{238}Pu , после окончания экспериментов по выщелачиванию механически разрушился (рисунок 4). Тест на выщелачивание демонстрирует увеличение выхода Pu в выщелат в 4 раза для матрицы монацита с ^{238}Pu в зависимости от накопленной дозы (рисунок 5). Этот эффект может быть объяснен как распадом твердого раствора с образованием самостоятельной фазы плутония, так и механическим саморазрушением образца с соответствующим увеличением площади поверхности.

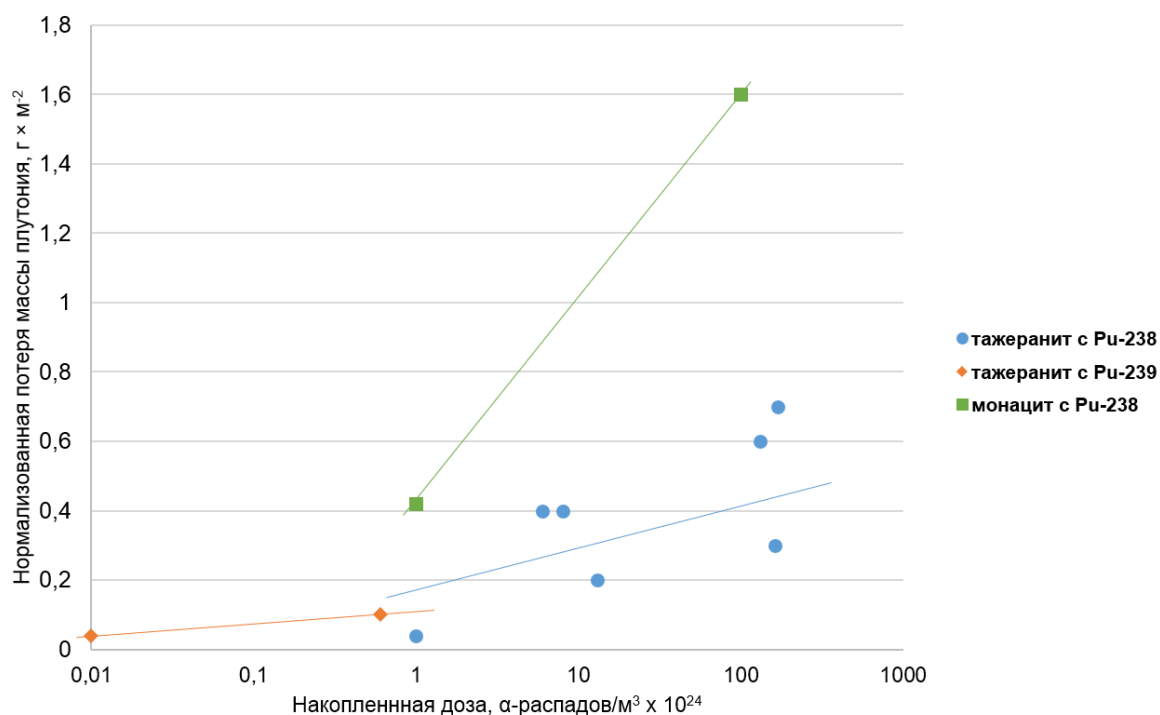


Рисунок 5 – Нормализованные потери массы плутония (28 дней, 90 °С) для матриц тажеранита (монофазные керамики $\text{Zr}_{0.79}\text{Gd}_{0.14}\text{Pu}_{0.04}\text{O}_{1.93}$ с ^{238}Pu и $\text{Zr}_{0.75}\text{Gd}_{0.19}\text{Pu}_{0.06}\text{O}_{1.91}$ с ^{239}Pu) и монацита (исходная монофазная керамика $\text{La}_{0.9}\text{Pu}_{0.1}\text{PO}_4$) при различных накопленных дозах самооблучения.

Влияние накопления америция

При долговременном хранении плутонийсодержащих образцов, в матрице также накапливается америций, характеризующийся большей подвижностью в геологической среде. Для учета влияния продуктов распада плутония в данной работе были изучены образцы тажеранита и монацита, допированные америцием. В отличие от образцов с плутонием, кубический диоксид циркония, допированный ^{243}Am (с расчетной формулой $\text{Zr}_{0.65}\text{Y}_{0.23}\text{Am}_{0.12}\text{O}_{1.83}$), демонстрирует существенно меньшую химическую устойчивость - 4,4 г/м² за 28 дней при комнатной температуре, причем при повышении температуры до 90 °С выход америция резко увеличивается до 12 г/м² за 28 дней. Это может быть косвенным свидетельством распада твердого раствора $(\text{Zr},\text{Y},\text{Am})\text{O}_2$ и(или) присутствием в исходном образце включений оксида америция. Образцы $\text{La}_{0.63}\text{Am}_{0.37}\text{PO}_4$ со структурой монацита, напротив, показывают

более высокую химическую устойчивость, чем $\text{La}_{0.9}\text{Pu}_{0.1}\text{PO}_4$. Также для $\text{La}_{0.63}\text{Am}_{0.37}\text{PO}_4$ не отмечено значительного влияния накопленной дозы самооблучения на выход америция из матрицы монацита (рисунок 6).

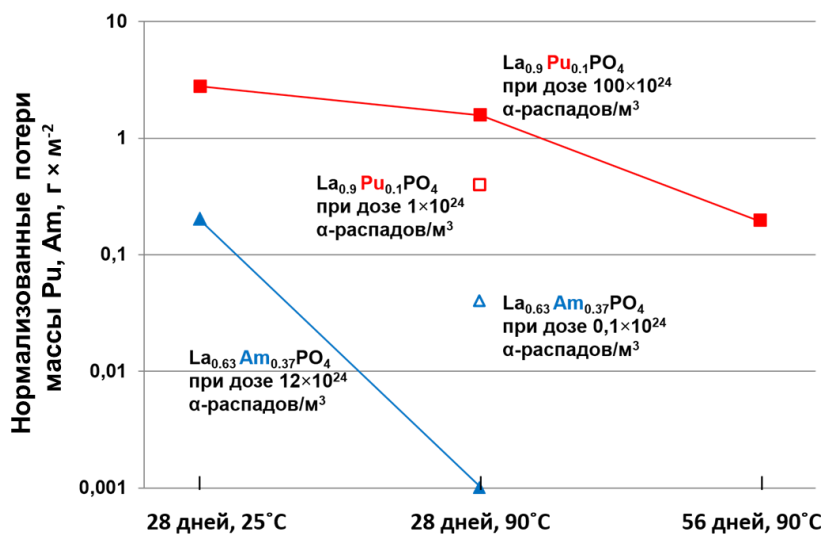


Рисунок 6 – Нормализованные потери массы плутония и америция из образцов керамики на основе монацита при различных накопленных дозах. Данные приведены для последовательных (соединены линией) и единичных тестов на выщелачивание в дистиллированной воде. При расчете площади образца пористость не учитывалась.

дальнейшем до 0,2 г/м² за 56 дней (с учетом изменившейся площади поверхности образца). Похожая тенденция наблюдается и для образцов монацита, допированных америцием (рисунок 6). Полученные данные могут свидетельствовать не только о снижении концентрации радионуклидов в приповерхностном слое, но и о наличии поверхностных радиационных эффектов, которые ранее отмечались для монокристаллов Eu-монацита [3], например, образовании мелкодисперсных частиц под воздействием альфа-облучения.

После окончания экспериментов по выщелачиванию измерялся pH выщелатов. Для образцов с ^{239}Pu pH среды меняется незначительно (относительно исходной дистиллированной воды с pH 6,3-6,5) и лежит в диапазоне 6,1-6,4. Для образцов с ^{238}Pu pH выщелатов составил от 5 до 5,5 в зависимости от температуры, а для образцов, допированных ^{243}Am , – 5,6-6,0. Однако для керамик на основе тажеранита с ^{238}Pu снижение pH, обусловленное радиолизом выщелачивающего раствора, не оказало существенного влияния на выход плутония из матрицы. Для образцов тажеранита, содержащих ^{238}Pu и ^{239}Pu , в одних и тех же условиях NL(Pu) оказалась сопоставима (от 0,3 до 0,6 г/м²), хотя pH выщелатов различался на единицу.

Также для монацита интересно отметить снижение уровней выхода радионуклидов при повторном выщелачивании. Так, для образца $\text{La}_{0.9}\text{Pu}_{0.1}\text{PO}_4$ после 28 дней выщелачивания при комнатной температуре нормализованная потеря массы плутония составила 2,8 г/м². При повторении эксперимента, несмотря на повышение температуры и механическое разрушение образца, выщелачивание снизилось до 1,6 г/м², а в

Определение скорости выщелачивания и нормализованной потери массы плутония из керамик и кристаллов PuO_2 и образцов аварийного топлива Чернобыльской АЭС в различных средах.

Образцы $^{239}PuO_2$, поликристаллические и монокристаллические, демонстрируют похожие значения нормализованной потери массы плутония в дистиллированной воде при 25 и 90 °С за 28 дней, варьирующиеся от $2,2 \times 10^{-4}$ до $9,4 \times 10^{-3}$ г/м² (рисунок 7). При этом выщелачивание плутония из

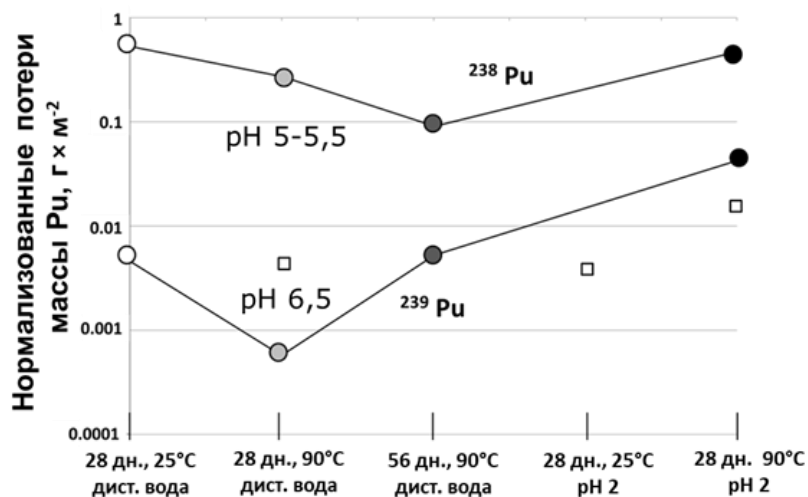


Рисунок 7 – Нормализованные потери массы (г/м²) Pu из образцов PuO_2 : ○ и ● – поликристаллические образцы (одна и та же таблетка использовалась для разных тестов); □ – монокристаллы (для каждого теста использовались свежие образцы).

поликристаллического $^{239-238}PuO_2$ в дистиллированной воде при 25 и 90 °С за 28 дней на два порядка выше – от 0,27 до 0,49 г/м². В отличие от керамики на основе тажеранита, оксид плутония демонстрирует корреляцию между pH выщелачивателей и увеличением выхода плутония в раствор. Так для $^{238}PuO_2$ и ^{239}Pu уровни pH выщелачивателей составили 5,0 и 6,2, соответственно.

Сравнение гидрохимической устойчивости диоксида плутония с кристаллическими керамическими материалами

Следует отметить, что выщелачивание плутония из диоксида плутония сравнимо с данными по выщелачиванию различных керамик с ^{238}Pu (от $2,3 \times 10^{-3}$ до $1,9$ г/м²), при одних и тех же условиях - дистиллированная вода, 90 °С, 3 и 28 дней (Таблица 2). Можно предположить, что устойчивость PuO_2 вызвана формированием на его поверхности вторичных фаз, подавляющих выщелачивание плутония. Это предположение подтверждается тем, что при переходе в более кислую среду (pH 2) выщелачивание значительно увеличивается (рисунок 7). Однако, для получения достоверной информации о различии в химическом поведении оксида плутония и керамик для иммобилизации плутония требуется проведение дополнительных исследований в более широком диапазоне условий.

Таблица 2. Обобщенные данные публикаций по выщелачиванию плутония в дистиллированной (или деионизованной воде) для различных типов керамик

Керамика, базовая формула	²³⁸ Pu или ²³⁹ Pu, масс. %	Накопленна я доза, α-расп./м³ × 10 ²⁴	NL(Pu), 28 дней, 90°С, г/м²	Источник
Керамики с ²³⁹ Pu				
Синрок-С	0,62	Нет данных	≈ 2×10 ⁻³ при 70°С	[4a]
TRD Th ₃ Pu(PO ₄) ₄ P ₂ O ₇ и Th _{3,6} Pu _{0,4} (PO ₄) ₄ P ₂ O ₇	16,1 и 6,4		≈ 10 ⁻⁴ при 25°С	[5b]
Тi-пирохлор масс. %: CaO-12.1; Gd ₂ O ₃ -7.6; HfO ₂ -10.9; TiO ₂ -36.1; PuO ₂ -12.4; UO ₂ -20.8; MoO ₃ -0.1	10,9		9,7×10 ⁻⁵ за 3 дня	[6c]
Тi- пирохлор масс. %: CaO-9.9; Gd ₂ O ₃ -7.9; HfO ₂ -10.6; TiO ₂ -35.9; PuO ₂ -11.9; UO ₂ -23.7	10,5		≈ 10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴	[7d]
Тi- пирохлор масс. %: CaO-10.0; Gd ₂ O ₃ -9.0; HfO ₂ -10.7; TiO ₂ -35.7; PuO ₂ -11.9; UO ₂ -23.7	≈ 10	Незна- чительна	1,0 ×10 ⁻³	[8e]
Цирконолит масс. %: Al ₂ O ₃ -1.9; CaO-10.2; Gd ₂ O ₃ -2.1; HfO ₂ -43.0; TiO ₂ -33.6; PuO ₂ -7.4; UO ₂ -1.8; MoO ₃ -0.1	6,5	Нет данных	9,0×10 ⁻⁵ за 3 дня	[6c]
Цирконолит масс. %: Al ₂ O ₃ -1.1; CaO-9.2; Gd ₂ O ₃ -6.6; HfO ₂ -24.2; TiO ₂ -33.8; PuO ₂ -9.6; UO ₂ -15.4	8,5		≈ 10 ⁻⁵	[7d]
Циркон (Zr _{0.955} Pu _{0.045})SiO ₄	≈ 5-6	Незна- чительна	8,0×10 ⁻³	[8e]
Монофазный кубический диоксид циркония, тажеранит Zr _{0.72} Gd _{0.22} Pu _{0.06} O _{1.89}	10,3		4×10 ⁻²	
Керамики с ²³⁸ Pu				
Монофазный кубически диоксид циркония, тажеранит Zr _{0.75} Gd _{0.19} Pu _{0.06} O _{1.91}	9,9	12,7	2,4×10 ⁻¹	[9f]
Циркон (Zr _{0.955} Pu _{0.045})SiO ₄	4,6	6,6	4×10 ⁻²	
Тi- пирохлор масс. %: CaO-10.0; Gd ₂ O ₃ -9.0; HfO ₂ -10.7; TiO ₂ -35.7; PuO ₂ -11.9; UO ₂ -23.7	8,7	13,3	1,9	
Тi- пирохлор масс. %: CaO-12.5; Gd ₂ O ₃ -8.0; HfO ₂ -11.3; TiO ₂ -37.6; PuO ₂ -11.3; UO ₂ -19.2; MoO ₃ -0.1	10,9	Нет данных	8,0×10 ⁻³ за 3 дня	[6c]
Цирконолит масс. %: Al ₂ O ₃ -1.74; CaO-10.2; Gd ₂ O ₃ -2.1; HfO ₂ -43.1; TiO ₂ -33.6; PuO ₂ -7.4; UO ₂ -1.8; MoO ₃ -0.1	6,5		2,3×10 ⁻³ за 3 дня	
Монацит La _{0,9} Pu _{0,1} PO ₄	8,1	100	1,6	Данная работа

Термодинамическое моделирование системы Pu-O-H

Поскольку все системы, описанные в данной работе, являются неравновесными, традиционные термодинамические методы не могут быть применены для расчета концентраций плутония в выщелатах. Однако, термодинамическое моделирование может быть использовано для прогнозирования форм нахождения плутония в растворе при достижении системой равновесного состояния. Расчеты производились методом минимизации свободной энергии Гиббса в программном комплексе GemSelector, с использованием базы термодинамических данных NAGRA (Швейцария) и OECD-NEA (Франция). В качестве моделируемой системы была выбрана система, содержащая диоксид плутония и дистиллированную воду. Расчеты равновесного состояния проводились для «открытой» системы $\text{PuO}_2\text{-H}_2\text{O}$, со свободным доступом атмосферного воздуха, при температуре 25 °C и нормальном давлении. По результатам расчетов, в равновесном состоянии в модельной системе 96% плутония в растворе находится в растворе в форме PuO_2^+ , 2% в форме $\text{PuO}_2(\text{OH})^+$ и около 2% в коллоидных формах. Это согласуется с опубликованными данными для диапазона pH 6-6,5 [10]. Однако, следует учитывать, что в процессе длительного взаимодействия диоксида плутония с водой pH системы будет снижаться из-за радиолиза водного раствора, и химические формы плутония и их концентрации будут отличаться от расчетных.

Выщелачивание плутония из образцов Чернобыльских «лав» и корнума

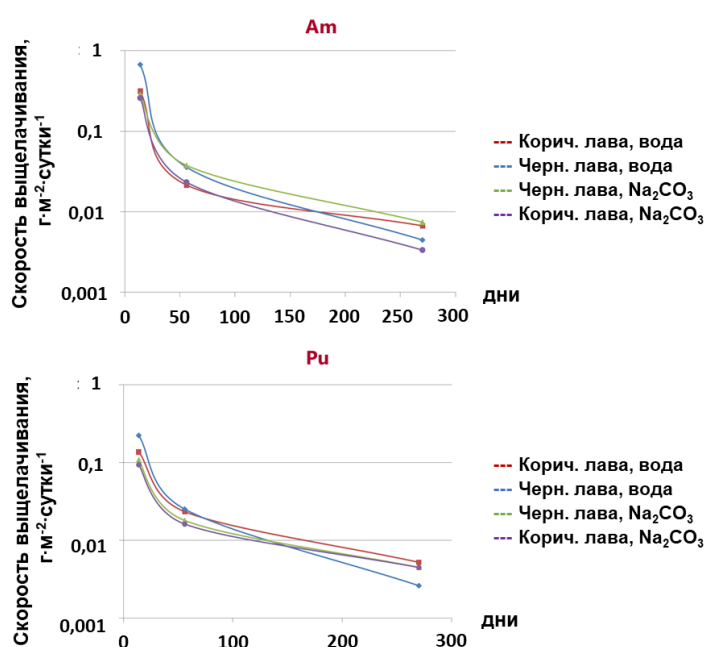


Рисунок 8 – Скорость выщелачивания плутония и америция из матриц черной и коричневой «лавы» при комнатной температуре в различных контактных средах - дистиллированная вода и раствор соды (pH 9).

Выщелачивание Pu и Am в дистиллированной воде и содовом растворе при 25 °C сопоставимо для матриц черной и коричневой «лавы» (рисунок 8), несмотря на существенно большее (в два раза и более) валовое содержание урана в коричневой «лаве» по сравнению с черной. Это связано с тем, что в коричневых лавах значительная часть актинидов связана с устойчивыми кристаллическими включениями на основе высокоуранового циркона $(\text{Zr}_{1-x}, \text{U}_x)\text{SiO}_4$ и твердых растворов $(\text{Zr}, \text{U})\text{O}_2 - (\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$. Скорость выщелачивания Pu и Am после 270 дней эксперимента лежит в

диапазоне $(3 - 5) \times 10^{-3} \text{ г} \times \text{м}^{-2} \times \text{сутки}^{-1}$. С повышением температуры до 90°C скорость выщелачивания Pu в дистиллированной воде увеличивается приблизительно в 4 раза ($1,6 \times 10^{-2} \text{ г} \times \text{м}^{-2} \times \text{сутки}^{-1}$).

В ходе анализа образцов чернобыльского кориума было обнаружено, что в отличие от чернобыльских «лав», массивный кориум является крайне неомогенным материалом, и содержание радионуклидов в различных образцах может отличаться на порядок. Скорость выщелачивания Pu из образцов чернобыльского кориума в дистиллированной воде при температуре 25°C составила $3,6 \times 10^{-3} \text{ г} \times \text{м}^{-2} \times \text{сутки}^{-1}$ после 140 дней выщелачивания и при 90°C увеличивается в два раза ($7,9 \times 10^{-3} \text{ г} \times \text{м}^{-2} \times \text{сутки}^{-1}$). Изменение среды с дистиллированной воды на морскую не оказало заметного влияния на скорости выщелачивания плутония из чернобыльских образцов. Однако, природа контактного раствора влияет на интенсивность образования и состав вторичных фаз, определяющих гидрохимическую устойчивость материала в условиях длительного аварийного хранения.

Прямое сравнение химической устойчивости Чернобыльских «лав» и кориума, с использованием значений нормализованной потери массы (NL) затруднено, поскольку при их расчете в обоих случаях используется геометрическая, а не реальная площадь поверхности. В случае стеклоподобных образцов «лавы» геометрическая площадь поверхности приближена к реальной, в то время как для высокопористого кориума реальная площадь может отличаться на 2-3 порядка от геометрической.

Таблица 3. Нормализованные скорости выщелачивания плутония при статическом выщелачивании Чернобыльских образцов, $\text{г} \times \text{м}^{-2} \times \text{сутки}^{-1}$

	Дистиллированная вода		Морская вода		Содовый р-р, pH 9
	25 °C, 7-270 дн.	90 °C, 28-140 дн.	25 °C, 28-140 дн.	90 °C, 28-140 дн.	25°C, 7-270 дн.
Черная «лава»	$4,3 \times 10^{-2}$ - $2,6 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-2}$ - $1,6 \times 10^{-2}$	$7,1 \times 10^{-3}$ - $4,3 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-2}$ - $1,4 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-2}$ - $5,2 \times 10^{-3}$
Коричневая «лава»	$1,4 \times 10^{-2}$ - $5,2 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-2}$ - $1,6 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$ - $4,3 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-2}$ - $1,7 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-2}$ - $5,2 \times 10^{-3}$
Кориум	$1,4 \times 10^{-2}$ - $3,6 \times 10^{-3}$ (28 - 140 дней)	$3,6 \times 10^{-2}$ - $7,9 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$ - $4,2 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-2}$ - $8,6 \times 10^{-3}$	нет данных

Фазовые изменения хорошо заметны на образцах черной «лавы» при контакте с морской водой в течение 4 месяцев при 90°C (рисунок 9), однако образцы коричневой «лавы» в аналогичных условиях не претерпели заметных изменений. При повышении температуры до 150°C и увеличении времени контакта, фазовые

изменения, в том числе, с образованием вторичных урановых минералов хорошо заметны как для образцов кориума, так и для «лав» (рисунок 10). Результаты, полученные для Чернобыльских «лав» и кориума, могут быть использованы как исходные данные для моделирования химического поведения кориума Фукусимской АЭС в условиях его контакта с водой на протяжении длительного времени.

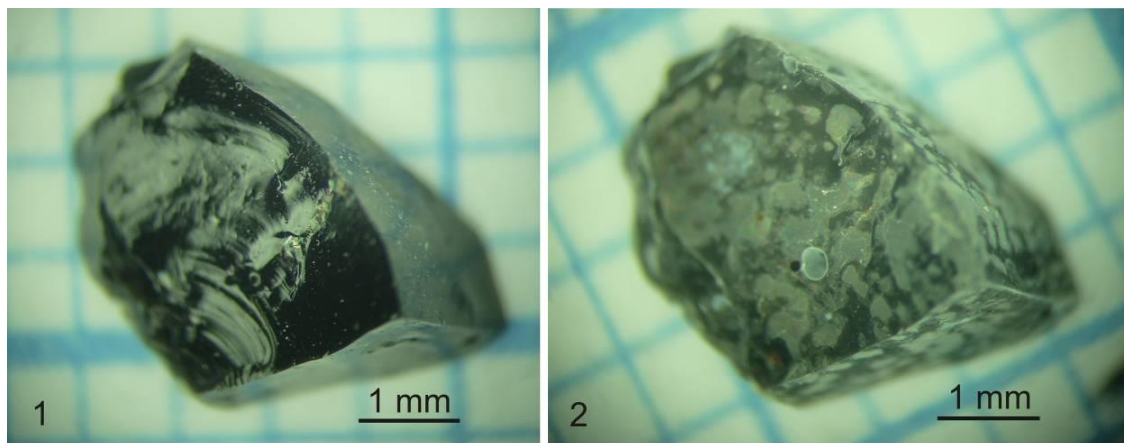


Рисунок 9 – Фрагмент черной Чернобыльской «лавы» до (1) и после (2) четырех месяцев контакта с морской водой при 90 °С

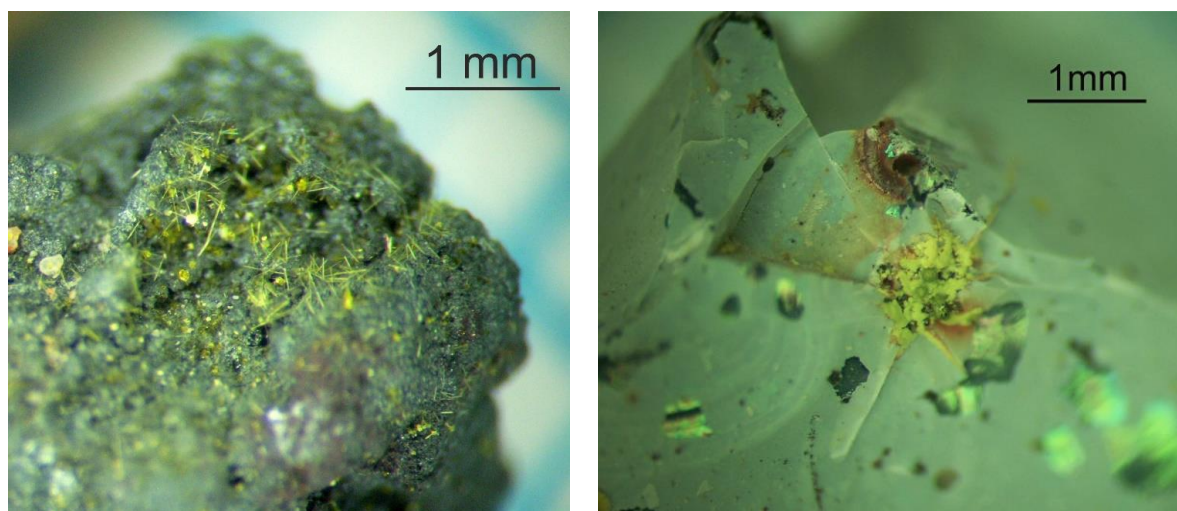


Рисунок 10 – Образование вторичных фаз на поверхности кориума (слева) и коричневой «лавы» (справа) после одного года контакта с дистиллированной водой при 150 °С.

Для материалов, образовавшихся в результате тяжелых ядерных аварий, не могут быть установлены четкие критерии приемлемости, поэтому их химическая устойчивость может быть оценена только относительно тех материалов, что уже применяются для иммобилизации радионуклидов. Наиболее подходящим аналогом стеклоподобной чернобыльской «лавы» являются остеклованные высокорadioактивные отходы. Исследование опубликованных данных показало, что для результатов выщелачивания радионуклидов из матриц черной и коричневой «лавы» отсутствуют сопоставимые данные о химической устойчивости остеклованных ВАО в аналогичных условиях. Поэтому образцы

высокорadioактивного стекла были синтезированы и изучены в рамках данной работы. Для синтеза был выбран состав на основе боросиликатного стекла. Для получения высокой альфа-активности и создания радиационных повреждений в стекло было внесено 0,45 масс. % ^{238}Pu . Также, для сравнения, был синтезирован образец нерадиоактивного боросиликатного стекла почти аналогичного состава. Результаты тестов на выщелачивание образца, содержащего ^{238}Pu , приведены в таблице 4. Можно отметить, что снижение скорости выщелачивания совпало по времени с началом образования слоя вторичной фазы на поверхности стекла. Также было отмечено высокое соотношение Al/Si в растворе.

Таблица 4. Скорость выщелачивания плутония из образца, допированного 0,45 масс. % ^{238}Pu , после статического теста на выщелачивание в дистиллированной воде. Соотношение площади поверхности образца к объему раствора 1:80 см

Дист. вода, 90 °C	Длительность выщелачивания, дней				
	7	14	28	56	112
NR, г/(м ² ×сутки)	0,09	0,04	0,3	0,6	0,13

Помимо выщелачивания был проведен эксперимент по химической деградации стекла в условиях малого объема раствора (соотношение S/V = 1:4 см). После четырех месяцев выщелачивания в дистиллированной воде при 90 °C на поверхности образца стекла, допированного ^{238}Pu , образовалась новая фаза белого цвета (рисунок 11a). Данная фаза была механически непрочной (быстро разрушалась на фрагменты после высыхания образца). Оптическая и электронная микроскопия показала, что новообразованный слой состоит из мелких частиц, преимущественно сферической формы, диаметром 1-2 микрона (рисунок 11b). Поверхность нерадиоактивного образца в аналогичных условиях не претерпела заметных изменений, с помощью оптической микроскопии не удалось обнаружить новообразованных фаз. Поскольку исследовался неполированный образец все данные EDX анализа можно рассматривать только как полуколичественные. Можно отметить весьма существенное увеличение соотношения Al/Si в новообразованном слое по сравнению с исходным стеклом. Это может означать, что новая фаза близка по составу к аморфному гидроксиду алюминия. Высокая концентрация алюминия в выщелатах подтверждает это предположение. Плутоний распределен неомогенно, найдены отдельные зоны с высоким (до 20 масс. % по металлу) содержанием, однако среднее значение содержания плутония лежит в диапазоне 0,3-0,5 масс. %. Распределение европия в целом совпадает с распределением плутония.

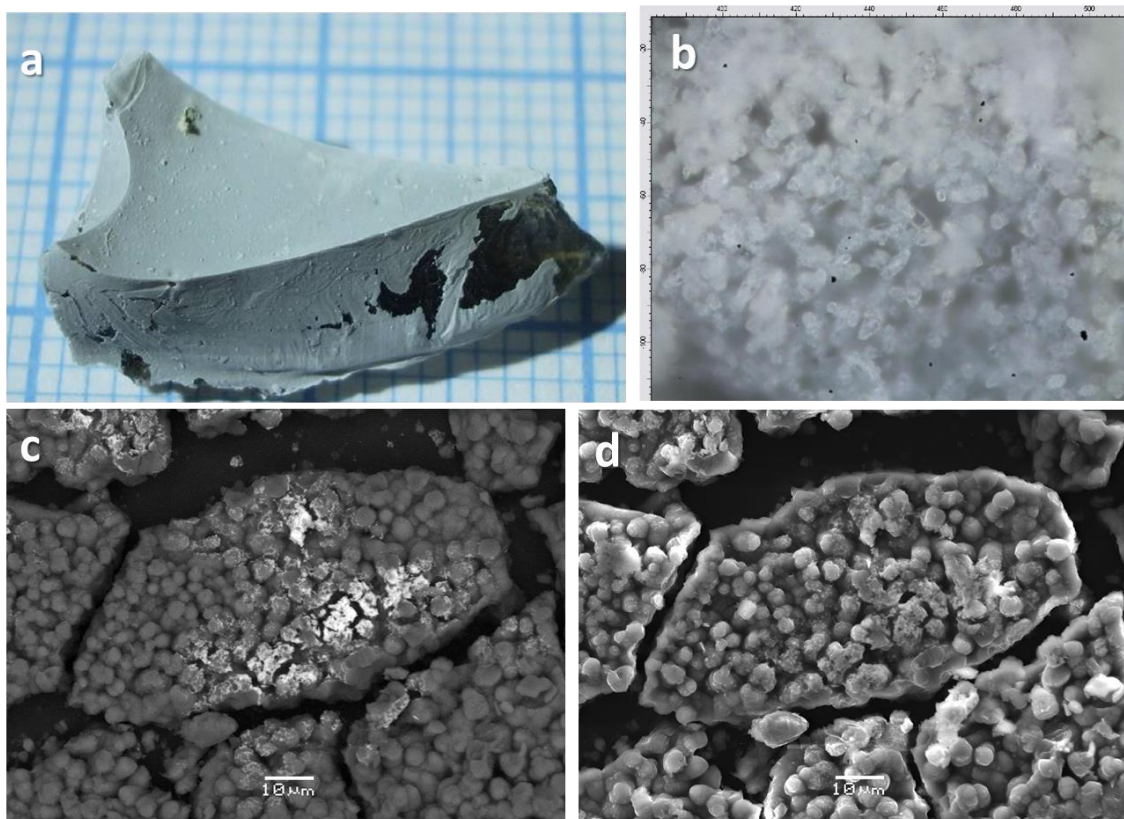


Рисунок 11 – Образец боросиликатного стекла, содержащего 0,45 масс. % ^{238}Pu после 4-х месяцев выщелачивания в дистиллированной воде при 90 °С. Соотношение площади поверхности образца к объему раствора 1:4 см.
a – Фотография с оптического микроскопа. Масштабная сетка 1×1 мм.
b – оптическая фотография новообразованного слоя, отделенного от стекла. Шкала в микронах.
c и *d* – изображения, полученные методом СЭМ в обратно рассеянных и отраженных электронах фрагмента новообразованного слоя. Белые области соответствуют высокому содержанию плутония.

Полученные результаты демонстрируют, что поведение высокоактивного стекла в водной среде существенно отличается от нерадиоактивного стекла сходного химического состава. Радиолиз в дополнение к радиационным повреждениям в результате самооблучения матрицы ускоряет физико-химические изменения, сопровождающиеся образованием новых фаз на поверхности стекла. При этом новообразованная фаза не является механически прочной. Как следствие, долговременное поведение высокорadioактивного стекла определяется не только квазиравновесной кинетикой выщелачивания, но и образованием микрочастиц. Это коррелирует с ранее опубликованной гипотезой об образовании кластеров в результате самооблучения [11]. При этом химическое поведение новообразованных частиц может существенно отличаться от эволюции химической устойчивости самой стекломатрицы. Сравнивая данные по выщелачиванию плутония из образцов Чернобыльских «лав» и боросиликатных стекол, можно отметить, что они имеют схожую кинетику выщелачивания плутония, хотя численные значения

нормализованной потери массы различаются почти на порядок. Выход плутония увеличивается в первые недели эксперимента, а затем снижается до практически постоянных значений. Отмечено, что для боросиликатного стекла этот процесс совпадает по времени с образованием алюминатного «геля» на поверхности образца, в то время как для Чернобыльских «лав» образование видимого слоя «геля» на поверхности образцов в дистиллированной воде не наблюдалось.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Даже при больших дозах, соответствующих более 5000 лет хранения ВАО, все исследуемые керамические матрицы сохранили кристалличность. Керамика на основе монацита с ^{238}Pu не подтвердила стабильность твердого раствора, хотя и сохранила кристалличность. По результатам СЭМ, данная керамика, накопившая дозу самооблучения 10^{26} α -распадов/ м^3 , не является монофазной, а состоит из трех фаз – твердых растворов LaPO_4 - PuPO_4 с содержанием La от 7 до 47 масс. % и Pu от 5 до 40 масс. %.

2. Накопленная доза не является фактором, определяющим химическую устойчивость керамических матриц и, следовательно, их пригодность для целей окончательной изоляции актинидов.

3. На химическую стойкость, помимо условий хранения (температура, pH, состав выщелачивающего раствора), влияют радиационные эффекты не в самой матрице, а в контактирующем растворе. Так, значения выхода плутония из образца $^{239+238}\text{PuO}_2$ существенно выше, чем для $^{239}\text{PuO}_2$, что связано преимущественно с радиолизом выщелачивающего раствора.

4. Полученные данные по гидрохимической устойчивости стеклоподобных чернобыльских «лав» могут быть использованы для прогнозирования старения поведения топливных расплавов на ЧАЭС и Фукусимской АЭС. Выщелачивание Pu и Am в дистиллированной воде и содовом растворе при 25 °C сопоставимо для матриц черной и коричневой «лавы», несмотря на существенно большее (в два раза и более) валовое содержание урана в коричневой «лаве» по сравнению с черной. Это связано с тем, что в коричневых лавах значительная часть актинидов связана с устойчивыми кристаллическими включениями на основе высокоуранового циркона $(\text{Zr}_{1-x}\text{U}_x)\text{SiO}_4$ и твердых растворов состава $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$.

5. Выщелачивание плутония из диоксида плутония сравнимо с данными по выщелачиванию различных керамик с ^{238}Pu (от $2,3 \times 10^{-3}$ до $1,9 \text{ г/м}^2$), при одних и тех же условиях - дистиллированная вода, 90 °C, 3 и 28 дней. Можно предположить, что устойчивость PuO_2 вызвана формированием на его поверхности вторичных фаз, подавляющих выщелачивание плутония.

6. По результатам термодинамических расчетов, в равновесном состоянии в модельной системе «PuO₂-H₂O» 96% плутония в растворе находится в растворе в форме PuO²⁺, 2% в форме PuO₂(OH)⁺ и около 2% в коллоидных формах.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science, Scopus

1. Zubekhina B.Y., Shiryayev A.A., Burakov B.E., Vlasova I.E., Averin A.A., Yapaskurt V.O., Petrov V.G. Chemical alteration of ²³⁸Pu-loaded borosilicate glass under saturated leaching conditions. *Radiochimica Acta*, 2020, 108(1), p.19-27. DOI 10.1515/ract-2018-3097 (Импакт-фактор 1,6)
2. Zubekhina B.Y., Burakov B.E., Bogdanova O.G., Petrov Y.Y. Leaching of ¹³⁷Cs from Chernobyl fuel debris: Corium and "lava". *Radiochimica Acta*, 2019, 107(12), p.1155-1161. DOI 10.1515/ract-2019-0009 (Импакт-фактор 1,6)
3. Zubekhina B., Burakov B. Plutonium leaching from polycrystalline and monocrystalline PuO₂. *Radiochimica Acta*, 2018, 106(2), p.119-123. DOI 10.1515/ract-2017-2790 (Импакт-фактор 1,6)
4. Zubekhina B., Burakov B. Leaching of actinides and other radionuclides from matrices of Chernobyl "lava" as analogues of vitrified HLW. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2017, V.114, p.25-29. DOI 10.1016/j.jct.2016.08.029 (Импакт-фактор 2,7)
5. Zubekhina B., Burakov B. Leaching of Plutonium from "Old" Samples of Single Phase Ceramics Based on Zr_{0.79}Gd_{0.14}Pu_{0.04}O_{1.93} and La_{0.9}Pu_{0.1}PO₄ Doped with ²³⁸Pu. *MRS Advances*, 2017, V.1, 4249–4253. DOI: 10.1557/adv.2017.216 (без импакт-фактора)

Иные публикации

Патент

1. Петров Ю.Ю., Покровский Ю.Г., Демидов Ю.Т., Марарица В.Ф., Кицай А.А., Бураков Б.Е., Гарбузов В.М., Петрова М.А., Зубехина Б.Ю., Рябков Д.В., Исаков А.И., Богданова О.Г., Кудренко А.Л., Околелов И.Е. (2019). Патент RU №2049067 С1. Комплекс для иммобилизации радионуклидов из жидких ВАО // Бюл. №28 от 4.10.2019 г.

В автореферате использованы ссылки на работы:

1. Burakov B.E. and Yagovkina M.A. A study of accelerated radiation damage effects in PuO₂ and gadolinia-stabilized cubic zirconia, Zr_{0.79}Gd_{0.14}Pu_{0.07}O_{1.93}, doped with ²³⁸Pu // *J. Nucl. Mat.* 2015. Vol. 467, 534-536

2. Burakov B.E. et al. Self-Irradiation of Monazite Ceramics: Contrasting Behavior of PuPO_4 and $(\text{La,Pu})\text{PO}_4$ Doped with Pu-238 // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVIII. 2004. Vol. 824, p.219-224
3. Shiryaev A.A. et al. Structural peculiarities of aged ^{238}Pu -doped monazite // MRS Advances. 2017. Vol. 1, p.4275-4281
4. Reeve K.D. et al., Final Report on Fabrication and Study of Synroc Containing Radioactive waste Elements // Report No. AAEC/C60 – 1987.
5. Dacheux N. et al. Study of $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_3\text{P}_2\text{O}_7$ and solid solutions with U(IV), Np(IV) and Pu(IV): Synthesis, characterization, sintering and leaching tests // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1999. Vol. 556, p. 85-92.
6. Strachan D.M. et al. Preparation and characterization of ^{238}Pu -ceramics for radiation damage experiments // Report PNNL-13251, USA – 2000.
7. Hart K.P. et al. Durability of Titanate Ceramics Designed to Immobilize Excess Plutonium // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2000. Vol. 608, p. 353-358.
8. Nikolaeva E.V. and Burakov B.E. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2002. Vol. 713, p. 429-432.
9. B.E. Burakov et al. Self-Irradiation of ceramics and single crystals doped with Pu-238: Summary of 5 years of research of the V. G. Khlopin Radium Institute // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2008. Vol. 1107, p. 381-388.
10. Takeno N. Atlas of Eh-pH diagrams (Intercomparison of thermodynamic databases) (PDF Report) // Tsukuba, Ibaraki, Japan: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. 2005. p. 202-230.
11. Ojovan M.I. et al. Radiation-induced microcrystal shape change as a mechanism of wasteform degradation // Journal of Nuclear Materials. 2008. Vol. 501, p. 162-171

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своим научным руководителям Б.Е. Буракову и В.Г. Петрову.

В работах, связанных с синтезом и изучением высокорadioактивных образцов, помимо диссертанта, участвовали Б.Е. Бураков, О.Г. Богданова, А.А. Кицай (АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»), В.Г. Петров, И.Э. Власова (МГУ) и А.А. Ширяев (ИФХЭ РАН). Помощь в проведении аналитических работ оказали Н.К. Петрова, О.А. Азарченко, В.А. Карасев и Ю.Ю. Петров (АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»). Всем перечисленным коллегам автор выражает благодарность за помощь и содействие. Автор благодарит за ценные замечания А.П. Новикова (ГЕОХИ РАН) и И.А. Преснякова (МГУ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований по проектам №17-303-50018 (2017-2018 гг.) и №18-33-01182 (2018-2020 гг.), организации экономического сотрудничества и развития (OECD) в рамках международного проекта TCOFF (2018-2020 гг.), а также техническом содействии со стороны АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина».