

# ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АРКТИЧЕСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ И ТИТАНОСИЛИКАТЫ КОЛЬСКИХ ХИБИН: ОТ БИОНИКИ К ГЕОНИКЕ

**С.В. Кривовичев<sup>1, 3</sup>, А.И. Николаев<sup>1</sup>, В.Н. Яковенчук<sup>1</sup>,  
Ю.Г. Покровский<sup>2</sup>, Л.П. Чурилов<sup>3</sup>,  
В.Ф. Марарица<sup>4\*</sup>, Ю.Т. Демидов<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр Кольского научного центра Академии наук РФ, Апатиты, Россия;

<sup>2</sup> ООО «Фарматитан СПбГУ»; <sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет;

<sup>4</sup> Северо-Западный научно-производственный центр «Социум», Санкт-Петербург, Россия

\* Эл. почта: vf-marar@mail.ru

Статья поступила в редакцию 25.01.2019; принята к печати 15.01.2020

В связи с осуществляемой программой по очистке арктического побережья России от жидких радиоактивных отходов (ЖРО), накопленных за время функционирования атомного флота, возникает проблема дезактивации больших объемов регламентных ЖРО, а также малых и средних объемов ЖРО, для которых технологические регламенты переработки отсутствуют. В настоящее время не существует технологических процессов, позволяющих производить комплексную одностадийную очистку жидких радиоактивных отходов с возможностью дальнейшего долговременного захоронения продуктов очистки. Наши исследования показали, что для очистки нерегламентных ЖРО может быть успешно использован новый нанокристаллический сорбент ЛНТ-9 (слоистый титанат гидразина), способный удалять из водных растворов более 50 химических элементов, в том числе большинство радионуклидов, включая <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>93</sup>Zr, <sup>151</sup>Sm, <sup>154</sup>Eu, <sup>99</sup>Tc, <sup>79</sup>Se, <sup>107</sup>Pd, <sup>126</sup>Sn, <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U, <sup>239</sup>Pu, <sup>237</sup>Np, <sup>243</sup>Am. Быстрая одноактная очистка регламентных ЖРО реакторов водно-водяного энергетического типа от радионуклидов Cs, Sr и Co может быть проведена при помощи еще одного нового сорбента – минерала иванюкита (микропористый титаносиликат натрия), селективного в отношении этих элементов. Одновременное либо последовательное использование разработанных сорбентов с учетом их устойчивости в растворах любой кислотности-щелочности позволяет полностью решить проблему дезактивации и отверждения ЖРО практически любого химического состава. В статье вводится понятие «геоника» – инженерно-технологическое воспроизведение и использование уникальных свойств природных минералов для решения прикладных задач, по аналогии с бионикой.

**Ключевые слова:** арктическое побережье, титанатные сорбенты; жидкие радиоактивные отходы, минералоподобная керамика, одностадийная очистка, иванюкит, радионуклидные загрязнения.

## TACKLING THE ENVIRONMENTAL PROBLEMS OF THE ARCTIC COAST BY MAKING USE OF TITANIUM SILICATES OF KOLA Khibiny: FROM BIONICS TOWARDS GEONICS

**S.V. Krivovichev<sup>1, 3</sup>, A.I. Nikolayev<sup>1</sup>, V.N. Yakovenchuk<sup>1</sup>, Yu.G. Pokrovsky<sup>2</sup>, L.P. Churilov<sup>3</sup>,  
V.F. Mararitsa<sup>4\*</sup>, Yu.T. Demidov<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Federal Research Center of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia;

<sup>2</sup> ООО «Фарматитан СПбГУ»; <sup>3</sup> Saint-Petersburg State University; and <sup>4</sup> North-West Research and Production Center «Sotsium», Saint Petersburg, Russia

\* Email: vf-marar@mail.ru

The ongoing program of cleansing the Arctic Coast of Russia from liquid radioactive waste (LRW) accumulated in the course of nuclear fleet operation faces the problem of deactivation of huge amounts of routine LRW as well as small and medium volumes of LW, for which there are no technological regulations concerning their processing. Currently, there are no technological processes for a comprehensive one-stage treatment of

LRW in a way providing for the possibility of further long-term disposal of treatment products. Our studies have shown that a new nanocrystalline sorbent LHT-9 (layered hydrazin titanate) is capable of removing more than 50 chemical elements from aqueous solutions, including most radionuclides, namely  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{93}\text{Zr}$ ,  $^{151}\text{Sm}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{79}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Pd}$ ,  $^{126}\text{Sn}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{237}\text{Np}$ , and  $^{243}\text{Am}$ , and thus may be successfully used for LRW treatment. Rapid one-stage purification of routine LRW produced by water-water energetic type reactors from radionuclides, such as Cs, Sr and Co, can be achieved using another new sorbent, i.e. ivanyukite mineral (microporous sodium titanate), which is selective for these elements. Simultaneous or successive use of the newly developed sorbents, with account for their stability in solutions of any grade of acidity or alkalinity, provides for the complete solution of the problem of decontamination and curing of LRW of almost any chemical composition. A new term "geonics" is suggested, by analogy to bionics, to designate technological reproduction and use of unique properties of natural minerals.

**Keywords:** Arctic coast, titanate sorbents, liquid radioactive waste, mineral-like ceramics, one-stage purification, Ivanyukite, Radionuclide pollution.

## Введение

В попытках понять новую идею, проникнуть в новый пласт знания порой бывает необходимо включить рассматриваемую проблему в более широкий контекст с пониманием того, что трактовка ее самой при этом несколько упрощается и даже искажается в допустимых пределах ради понимания ее сути, чего требует метасистемный подход.

Представим последние два-три столетия (а возможно, и больше) развития мировой промышленности, когда человек придумывал разные технологии и инструменты извлечения («вытягивания») полезных для себя элементов или веществ органического и неорганического характера из горных пород, земли и воды. При этом биогенная миграция атомов дополнялась все более масштабной антропогенной. На возрастающую роль ноосферы в изменении распределения элементов в биосфере указал классик геоэкологии В.И. Вернадский [2]. Любой уровень знания в этой области позволяет представить не только всю сложность и очевидную важность таких усилий для развития цивилизации, но и возможные губительные последствия длительного антропогенного изменения распределения химических компонентов биосферы для экологии нашей планеты. На наш взгляд, при сохранении постулированной В.И. Вернадским ноосферной преобразующей роли в отношении Земли сегодня наступит новая эпоха, в которой возникает обратный антропогенный процесс – возврата того, что некогда было извлечено и сконцентрировано. Бремя накопленных экологически опасных, в том числе радиоактивных, отходов возрастает. Но, как отмечал К. Маркс: «Человечество ставит себе всегда только такие задачи, которые оно может разрешить, так как при ближайшем рассмотрении всегда оказывается, что сама задача возникает лишь тогда, когда материальные условия ее решения уже имеются налицо, или, по крайней мере, находятся в процессе становления» [4].

Появляются естественные и синтетические минералы, способные «вытягивать» в себя те продукты индустриального «вытягивания», которые для человечества более не нужны и даже вредны.

Смысл этих «реверсных» усилий и новой промышленной тенденции состоит в том, чтобы не только изымать из геосферы полезные ископаемые, но и возвращать геосфере их компоненты, в том числе – ядовитые и опасные для биосферы, например – радиоактивные изотопы, сокращая в десятки раз занимаемый ими объем и увеличивая на много порядков надежность и безопасность их изолированного хранения.

Открыты и синтезированы минералы, которые обещают наступление новой фазы во взаимодействии человека и геосферы, а может быть – и принципиально новую промышленную эпоху.

## Проблемы экологии арктического побережья России

Еще Д.И. Менделеев [5] предрекал полярным областям России важнейшую роль в ее будущем индустриальном и геополитическом развитии. В годы бурного освоения Крайнего Севера в нашей стране был создан мощный гражданский и военный атомный флот и заполярные атомные электростанции. За время их функционирования образовалось значительное количество радиоактивных отходов. После снижения в 1990-х годах, в период деиндустриализации и геополитического регресса России, ныне хозяйственно-экономическая и военная активность в Арктике значительно возросла. Это происходит в условиях потепления климата, очевидного интереса ряда приполярных стран к освоению Арктики и повышению цен на добываемые в Русском Заполярье природные ресурсы. В связи с осуществляемой государственной программой «Социально-экономическое развитие Арктической зоны Российской Федерации»<sup>1</sup> в части очистки арктического побережья России от жидких радиоактивных отходов (ЖРО), накопленных за время функционирования атомного флота, возникает проблема дезактивации больших объемов регламентных ЖРО, а также малых и средних объемов ЖРО, для которых технологические регламенты переработки отсутствуют. В настоящее время не существует технологических

<sup>1</sup> <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&prevDoc=102363806&backlink=1&nd=102349853>

процессов, позволяющих производить комплексную одностадийную очистку таких отходов с возможностью дальнейшего длительного безопасного захоронения продуктов очистки. Разнообразие же компонентов ЖРО еще больше усложняет поиск универсального способа их переработки. Решение этой проблемы невозможно без разработки новых технологий очистки радиоактивных отходов. При этом предпочтительными являются технологии, созданные отечественными научными группами и внедряемые на российских предприятиях, что позволяет уменьшить технологическую зависимость России от зарубежных поставщиков ядерных технологий и стать их экспортерами.

Наши исследования показали, что для очистки регламентных ЖРО может быть успешно использован новый нанокристаллический сорбент ЛНТ-9 (слоистый титанат гидразина), способный удалять из водных растворов более 50 химических элементов, в том числе большинство радионуклидов, включая  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{93}\text{Zr}$ ,  $^{151}\text{Sm}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{79}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Pd}$ ,  $^{126}\text{Sn}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{243}\text{Am}$  [1, 3]. Быстрая одноактная очистка регламентных ЖРО реакторов ВВЭР-типа от радионуклидов Cs, Sr и Co может быть проведена при помощи еще одного нового сорбента иванюкита (микропористый титаносиликат натрия), селективного в отношении этих элементов [6–11]. Одновременное либо последовательное использование разработанных сорбентов с учетом их устойчивости в растворах любой кислотности-щелочности [12–13] позволяет полностью решить проблему дезактивации и отверждения ЖРО практически любого химического состава.

### Титаносиликаты Кольских Хибин

Символично, что ключ к решению проблемы радионуклидного загрязнения Арктики может лежать под ногами – в самой Арктике. Минерально-сырьевая база Кольских Хибин уникальна. На Кольском полуострове найдена десятая часть известных в мире минералов. При этом более ста из них нигде за пределами региона не встречаются. Кроме того, здесь сосредоточено 25% мировых запасов редкоземельных элементов. Остальные их мировые запасы – главным образом в недрах Китая. Больше нигде на земном шаре нет столь богатых разведанных месторождений редкоземельных минералов.

Ежегодно в Кольских Хибинах открывают по нескольку минералов, порой обладающих уникальными свойствами. Ученые Кольского научного центра (КНЦ) РАН открыли, например, зорит, обладающий свойствами разделять газы, ситинакит, способный поглощать цезий и стронций из радиоактивных отходов, епифановит – природный люминофор для светодиодной оптики – и другие интересные минералы. Но их залежи крайне малы, и для промышленного приме-

нения после изучения свойств природных минералов приходится синтезировать их сначала в лабораторных условиях, а затем в опытно-промышленных и, наконец, в промышленных масштабах.

Формируется на наших глазах аналог бионики, возникшей в середине прошлого века, – своего рода «геоника» – использование и воспроизведение уникальных свойств природных минералов в промышленных целях. Именно на Кольском полуострове находятся и сами минералы с их уникальными структурами, и сырье для их производства, и квалифицированные научные и промышленные кадры, а самое главное, существует острая потребность в высокотехнологичных материалах, изготовленных на основе каркасных микропористых титаносиликатов, для решения экологических проблем Арктики, включая связанные с деятельностью Северного флота, Кольской АЭС и мощных металлургических комбинатов.

Кольский минерал иванюкит (ИМА2007-042) был открыт на горе Коашва Хибинского массива [13]. Он интенсивно поглощает из водного раствора комнатной температуры ионы самых разных металлов и даже ионизированные органические молекулы. Ему свойственно поглощать и такие металлы, как рубидий, цезий, никель и кобальт. А если иванюкит предварительно очистить от присутствующих в его структуре внекаркасных катионов натрия и калия, то он начинает поглощать и благородные металлы – платину, золото, палладий, родий. Все это открывает широкие перспективы для практического применения иванюкитов и подобных им минералов. Минерал назван в честь выдающегося отечественного ученого-геолога Г.Ю. Иванюка (рис. 1), безвременно ушедшего из жизни во время одной из экспедиций в Хибины на горе Эвеслогчорр.

Первооткрыватель минералов группы иванюкита В.Н. Яковенчук предположил, что если минералы могут поглощать катионы стронция, цезия или кобальта, значит их можно применять для извлечения радиоактивных изотопов этих элементов из водных растворов. Но ведь с точки зрения радиационной гигиены и безопасности извлечение таких веществ, скажем, из отходов ядерных реакторов – это еще половина дела. Затем их надо где-то надежно захоронить.

Сегодня существуют различные способы хранения радиоактивных отходов. Их можно вылить в Мировой океан, где они разбавятся в миллионы раз и станут относительно безопасными, можно закачать в глубокие горизонты горных пород, а можно консервировать в составе подходящих синтетических веществ. К сожалению, в настоящее время абсолютно устойчивые к радиоактивному излучению вещества для создания таких матриц не найдены, так что рано или поздно радиоактивные изотопы начинают вновь мигрировать и заражать окружающую среду.



**Рис. 1.** Григорий Юрьевич Иванюк (1966–2019)

Однако у иванюкита есть важное природное свойство: то, что он «забрал», – назад он уже не отдает. Иванюкит образует в своей кристаллической решетке одиночные шахматно расположенные кластеры из октаэдров  $TiO_6$  и связывающих их тетраэдров  $SiO_4$ . Получается пористый каркас с идущими в трех направлениях каналами. В каналах находятся внекаркасные катионы калия и натрия (последний занимает три четверти) и молекулы воды. При снижении щелочности среды тетраэдрическая форма обратимо теряет треть внекаркасных катионов натрия, становится кубической и приобретает способность к катионному обмену. В водном растворе ионы натрия и калия с легкостью обмениваются на ионы рубидия, цезия, таллия, стронция, кобальта, меди, никеля, серебра и многих других металлов. Титаносиликатный каркас при этом не страдает, а полученная самоорганизованная структура термодинамически выгодна и, как следствие, стабильна: войдя в структуру иванюкита, все эти элементы уже не переходят назад в раствор при комнатной температуре, поскольку совершенство кристаллической структуры в ходе обмена возрастает.

При определенных условиях иванюкит можно полностью избавить от внекаркасных катионов (декаатионизировать) и тем самым как бы «взвести курок» для его дальнейшего насыщения катионами. В большинстве минералов потеря внекаркасных катионов приводит к разрушению всей структуры, но не в иванюките. Даже будучи полностью декаатионизированным, он

сохраняет свою кристалличность, и это определяет возможность его использования в качестве молекулярного сита, в каналы которого сравнительно мелкие ионы или молекулы входят, а более крупные – уже нет. Если сквозь порошок иванюкита прокачать смесь кислорода и метана, то молекулы кислорода пройдут сквозь порошок как более мелкие, а молекулы метана останутся. Это замечательное свойство можно использовать для очистки, например, природного газа или нефтепродуктов.

Области потенциального применения иванюкитов самые различные: селективное извлечение радионуклидов, благородных металлов, очистка промышленных стоков, загрязненных тяжелыми металлами, катализ и др. Потенциально заинтересованные области включают и медицину, где катионные молекулы – как неорганические, так и органические – могут служить токсикантами. Например, будучи погруженным в известный таллиевый яд – водный раствор формиата и малоната таллия (жидкость Клеричи), минерал за считанные минуты обменивает весь свой натрий и калий на таллий, прибавляя 56% процентов веса.

### **Материал и методы исследования** **Жидкие радиоактивные отходы** **арктического побережья**

*Нерегламентные ЖРО-I образовались в результате работ по выгрузке отработавших частей реактора на жидкометаллическом теплоносителе атомной под-*

водной лодки № 910 проекта 705 (ЗАТО г. Островной, Мурманская область). Они представляли собой жидкость черного цвета, содержащую неопределенное количество тонкой взвеси недиагностированных твердых частиц. Основным источником их  $\gamma$ -активности является изотоп  $^{152}\text{Eu}$ , активность по которому лежит в пределах  $8,2 \times 10^6$ – $2,9 \times 10^9$  Бк/л. В состав дезактивирующих растворов входило большое количество различных по функциональности компонентов: азотная кислота, фтористоводородная кислота, сульфат натрия, ортофосфат натрия и сульфанола. Кроме того, в составе ЖРО-I присутствовали неопределенные количества солей железа и меди. Концентрации и соотношения компонентов в дезактивирующих растворах в процессе дезактивации не контролировались, поэтому можно было дать лишь общую оценку химического состава этих нерегламентных ЖРО.

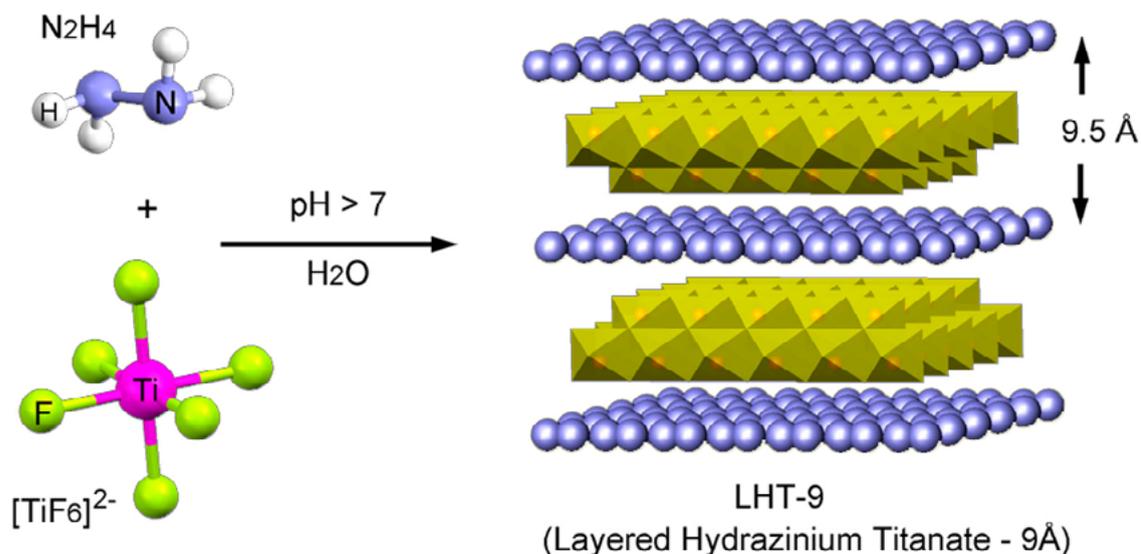
*Регламентные ЖРО-II* реакторов ВВЭР-типа по своему радионуклидному составу являются  $^{137}\text{Cs}$ - $^{90}\text{Sr}$  содержащими отходами (удельная  $\gamma$ -активность по  $^{137}\text{Cs}$  –  $1,1 \times 10^6$  Бк/л, удельная  $\beta$ -активность по  $^{90}\text{Sr}$  –  $8,5 \times 10^4$  Бк/л). Кроме того, в них присутствует значительное количество нерадиоактивных элементов-загрязнителей, количество и состав которых варьирует в широких пределах. В результате, ЖРО-II заметно различаются от емкости к емкости по величине удельной активности ( $10^2$ – $10^7$  Бк/л), pH, составу радионуклидов и содержанию нерадиоактивных примесей, соответствующих примерно составу морской воды.

Соответственно, очистка ЖРО обоих типов проводилась в несколько этапов и контролировалась по их радиоактивности.

## Сорбенты для очистки ЖРО арктического побережья

*Слоистый титанат гидразина LHT-9*,  $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0,5}\text{Ti}_{1,87}\text{O}_4$ , является коллективным сорбентом, имеющим высокую сорбционную емкость в водных растворах в отношении более чем 50 элементов периодической системы Д.И. Менделеева [10, 11]. Его кристаллическая структура образована гофрированными слоями из титан-кислородных октаэдров, между которыми располагаются слои из ионов гидразиния  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  (рис. 2). Разнообразие форм адсорбционного поведения LHT-9 является следствием одновременного сочетания (1) ионообменных свойств, (2) восстановительных свойств ионов гидразиния и (3) большой удельной площади поверхности, достигающей  $320 \text{ м}^2/\text{г}$ . Важным свойством LHT-9 служит отсутствие в его составе каких-либо нелетучих компонентов за исключением диоксида титана. Это позволяет рассматривать продукты адсорбции радионуклидов на LHT-9 как удобные прекурсоры для получения стабильных титанатных матриц, пригодных для длительного захоронения радиоактивных отходов. В частности, прокаливание LHT-9 при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  дает титанатную керамику, состоящую из рутила  $\text{TiO}_2$  и фазы  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора.

*Иванюкит* представляет собой новый титаносиликатный сорбент с выраженными ионообменными свойствами, определяемыми особенностями его микропористой кристаллической структуры из изолированных титанатных кластеров  $4 \times \text{TiO}_6$  и кремнекислородных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  (рис. 3). Этот каркас образует трехмерную систему каналов диаметром



**Рис. 2.** Кристаллическая структура LHT-9

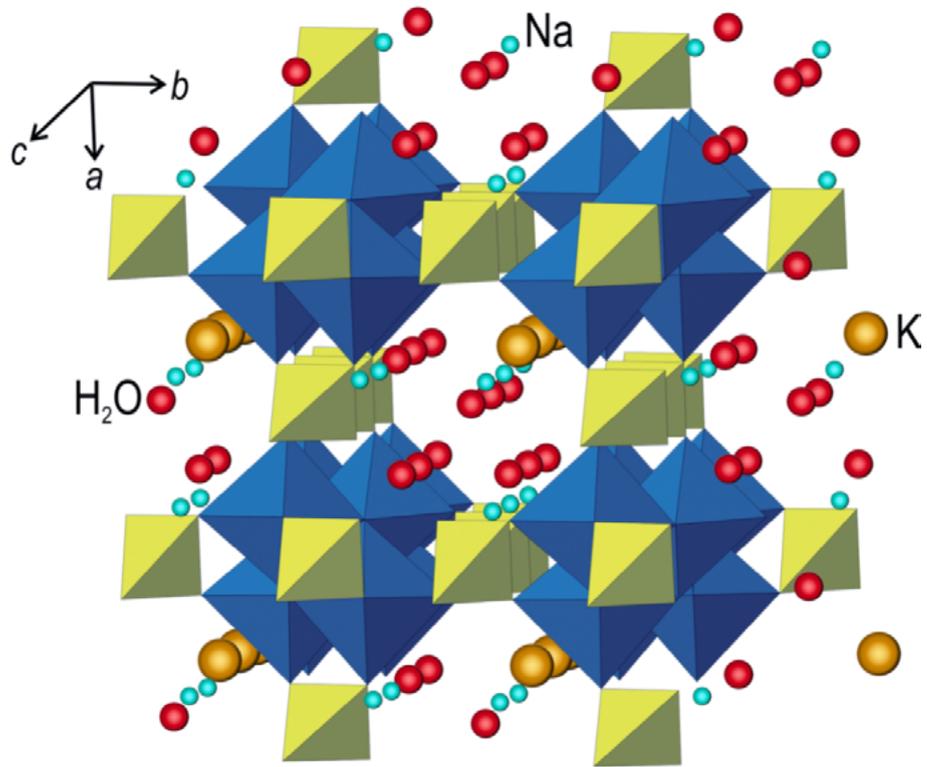


Рис. 3. Кристаллическая структура иванюкита

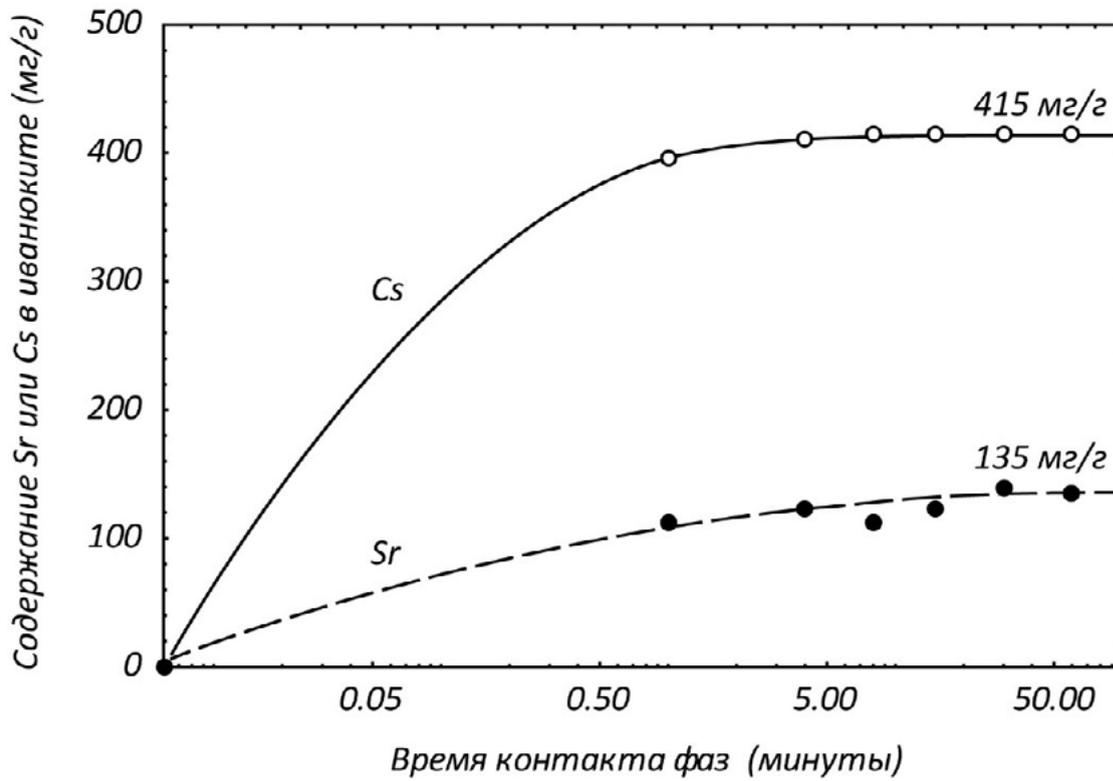


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции Sr и Cs на иванюките

около  $3,5 \text{ \AA}$ , которые в исходном иванюките заняты катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , а также молекулами воды, а после взаимодействия с ЖРО – катионами  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ .

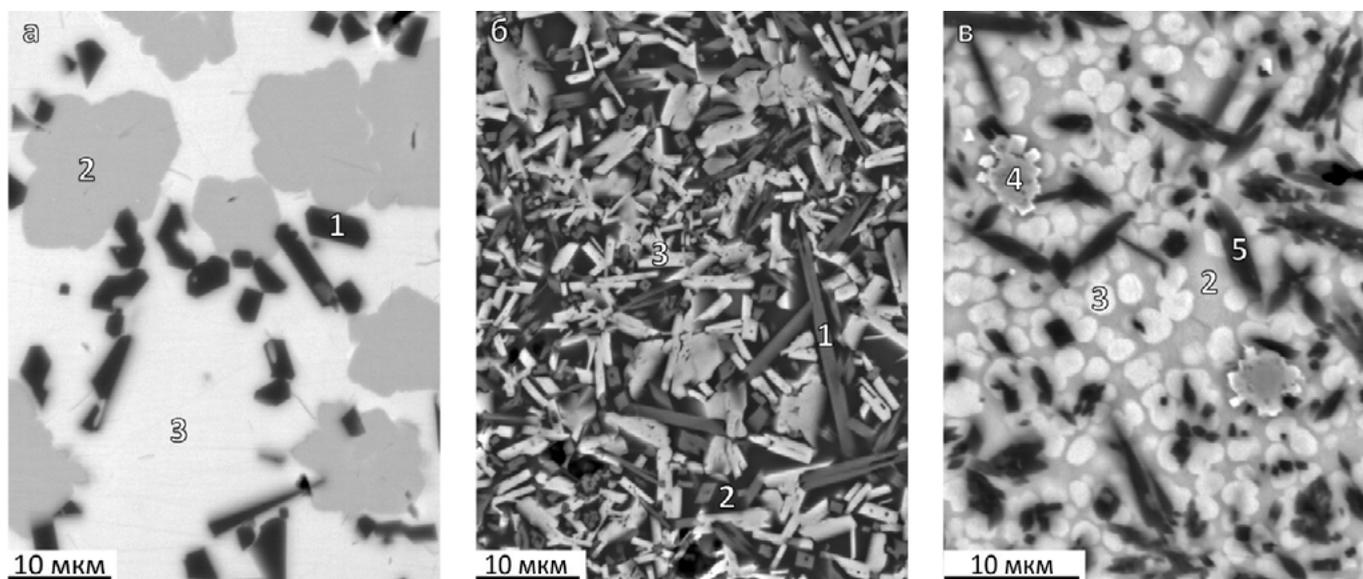
В ходе обменных реакций в водных растворах солей цезия и стронция содержание этих металлов уже через 30 секунд достигает, соответственно, 90 и 13% от своего максимального значения. В течение последующих 8 минут происходит нарастание концентрации обоих элементов до предельно допустимого значения 415 и 135 мг на 1 г сорбента, соответственно (рис. 4). В смешанных растворах солей Cs, Sr, Na, K и Ca, имитирующих состав ЖРО-II, иванюкит селективно обменивает Na и K на Cs и Sr, тогда как остальные катионы остаются в растворе.

Отжиг Cs-замещенного иванюкита при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 часов приводит к образованию тонкозернистой керамики (рис. 5), состоящей из титанатов со структурами рутила ( $\text{TiO}_2$ ), голландита ( $\text{CsTi}_8\text{O}_{16}$ ), лейцита ( $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ ) и пирохлора ( $\text{Cs}_4\text{Si}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ). При спекании иванюкита-Sr происходит его переход в керамику из Sr-содержащего рутила, лейцитоподобной фазы  $(\text{K,Sr})_2\text{Si}_4\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  и пирохлороподобной фазы  $\text{Sr}_2\text{Si}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Керамика, образующаяся при спекании Cs-Sr-замещенного иванюкита, содержит рутил, таусонит  $\text{SrTiO}_3$ , голландитоподобный титанат  $\text{CsTi}_8\text{O}_{16}$ , лейцитоподобную фазу  $(\text{Cs,Sr})_{1-2}\text{Si}_4\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  и пирохлороподобное соединение  $(\text{Sr,Cs})_{2-4}\text{Si}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Сколь угодно существенных потерь Cs и Sr при прокаливании не происходит.

## Процедура сорбции ЖРО

Для проведения лабораторных экспериментов по очистке от радионуклидов нерегламентных ЖРО-I (при помощи ЛНТ-9 и иванюкита) и регламентных ЖРО-II (при помощи иванюкита) были разработаны лабораторные методики.

В процессе проведения экспериментов по очистке ЖРО-I в лаборатории отделения «Гремиха» сотрудниками Северо-Западного филиала ФГУП «РосРАО» использовалась как оригинальная методика, так и методика модифицированная: нейтрализация исходных кислых растворов ЖРО аммиаком в этом случае не проводилась. Растворы ЖРО-I после нейтрализации имели  $\text{pH} = 5$ , а растворы, очищавшиеся без нейтрализации, имели после разбавления  $\text{pH} = 3$ . Исключение из методики очистки нейтрализацией аммиаком существенно упростило общую процедуру проведения экспериментов, сводившуюся в результате к простому разбавлению исходных ЖРО-I, добавлению к полученному раствору аликвоты суспензии ЛНТ-9 и фильтрованию раствора, очищенного от радионуклидов. Именно по такой сокращенной схеме проводился эксперимент по очистке от радионуклидов среднеобъемной пробы ЖРО-I. Отделение насыщенного радионуклидами сорбента от фильтрата производилось на бумажном фильтре. Объемы аликвот исходных ЖРО-I составляли от 1 до 10 мл. Концентрация ЛНТ-9 в суспензии, добавлявшейся к ЖРО, составляла 4,3 г воздушно-сухого порошка ЛНТ-9 на 100 мл суспензии.



**Рис. 5.** Минералоподобные керамики, полученные прокаливанием иванюкита-Cs (а), -Sr (б) и -Cs-Sr (в) при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. Электронно-микроскопические изображения в обратно-рассеянных электронах: 1 – рутил; 2 – лейцитоподобная фаза  $(\text{Cs,K,Sr})_{1-2}\text{Si}_4\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ ; 3 – пирохлороподобная фаза  $(\text{Cs,Sr})_{2-4}\text{Si}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ; 4 – таусонит; 5 – голландитоподобная фаза  $\text{CsTi}_8\text{O}_{16}$

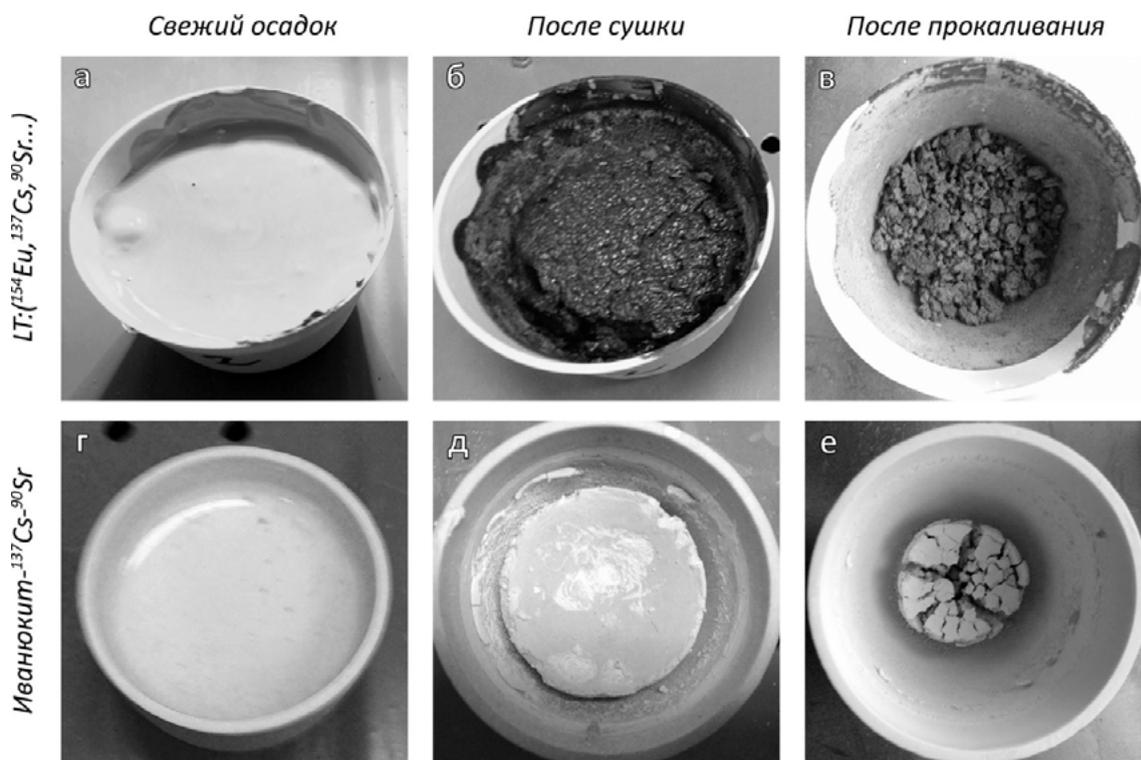
Эксперименту по доочистке ЖРО-I и очистке ЖРО-II при помощи иванюкита предшествовал лабораторный эксперимент по оценке эффективности использования иванюкитовой суспензии в маточном растворе, остающемся после гидротермального синтеза (с высоким содержанием NaOH и pH = 14), и иванюкитовой суспензии в деионизированной воде, после предварительной 4-кратной промывки порошка иванюкита водой от маточного раствора (pH = 10, иванюкит подвергся частичному протонированию). Объемы аликвот исходных ЖРО-II составляли 50 мл. Концентрация иванюкита в суспензии, добавлявшейся к ЖРО, составляла 1 г воздушно-сухого порошка иванюкита на 100 мл суспензии, а соотношение объемов сорбента и ЖРО – 1:1. Эксперименты по доочистке среднеобъемной пробы ЖРО-1 после использования ЛНТ-9 и очистка среднеобъемной пробы ЖРО-2 проводилась при помощи суспензии иванюкита в дистиллированной воде (как более эффективной) по этой же методике.

### Получение минералоподобной керамики

Илистые осадки обоих сорбентов из емкости с ЖРО, помещенные в керамические тигли объемом 125 мл для ЛТ:(Eu...) и 55 мл для иванюкита-(Cs,Sr...)

(рис. 6 а, з), были тщательно высушены под сушильной лампой с целью предотвращения вскипания остатков ЖРО и выброса пара с радиоактивными наночастицами сорбентов в атмосферу (рис. 6 б, д). После полного высыхания осадка тигли накрывались крышками и помещались в муфельную печь, температура в которой плавно увеличивалась до 1000 °С. После отжига при температуре 1000 °С в течение 2 часов печь выключалась, и последующее охлаждение тиглей проходило самопроизвольно в течение 12 часов.

Образовавшаяся керамика представлена в случае ЛТ:(Eu,Cs,Sr) высокопористой хрупкой массой коричневого цвета (рис. 6 в), легко разламывающейся на фрагменты при нажатии. По результатам изучения нерадиоактивной керамики на основе ЛТ:Eu в состав полученного продукта входят в основном рутил и пирохлороподобный титанат  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . При отжиге иванюкита-(Cs,Sr) сформировалась твердая фарфоровидная масса, разбитая на несколько крупных фрагментов контракционными трещинками (рис. 6 е). По аналогии с нерадиоактивной керамикой из продуктов переработки нерадиоактивного аналога ЖРО-II в состав этой массы, помимо рутила, входят таусонит и Cs-Sr-титанаты со структурой лейцита, пирохлора и голландита.



**Рис. 6.** Последовательные продукты перевода радиоактивных осадков, образовавшихся при очистке ЖРО сорбентами на основе ЛНТ-9 и иванюкита, в титанатную керамику

## Результаты и обсуждение

Адсорбент на основе слоистого титаната гидразина ЛНТ-9 является эффективным поглотителем радионуклидов из исследованных ЖРО. Минимальная достигнутая остаточная активность ЖРО по усредненной пробе 6 после очистки составила 0,07%, при этом МЭД пробы ЖРО снизилась с 960 до 0,23 мкЗв/ч.

Относительная очистка ЖРО при однократной обработке суспензией ЛНТ-9 в условиях проведенного лабораторного эксперимента составляет 60–130 раз по МЭД и в пределах колебаний измерений не зависит от объемного соотношения суспензия/ЖРО вплоть до соотношения суспензия/ЖРО = 1,67.

Поскольку отделение очищенных ЖРО от насыщенного радионуклидами сорбента производилось фильтрованием на бумажном фильтре, то колебания остаточной активности очищенных ЖРО могут быть связаны с проникновением наночастиц насыщенного радионуклидами сорбента через поры фильтра в очищенный раствор ЖРО.

Общий объем полученной из илистого осадка минеральных сорбентов керамики на основе ЛТ-9: (Eu,Cs,Sr) – 20 мл, на основе иванюкита-(Cs,Sr) – 2,5 мл (табл. 1). Таким образом, наблюдалось сокращение объема радиоактивных отходов с использованием комплексного сорбента на основе ЛНТ-9 в 17 раз, а селективного в отношении Cs и Sr сорбента на основе иванюкита – в 250 раз [1].

Таким образом, установлена высокая эффективность использования ЛНТ-9 для коллективной сорбции радионуклидов (в основном,  $^{152}\text{Eu}$ ) из нерегламентных ультракислых ЖРО-I, которые образовались в результате работ по выгрузке отработавших частей реактора

на жидкометаллическом теплоносителе атомной подводной лодки № 910 проекта 705 (ЗАТО г. Островной, Мурманская область). Требуемое количество сухого ЛНТ-9 составляет 40–100 г на 1 л ЖРО-I.

Установлена высокая эффективность иванюкита при переработке обогащенных радионуклидами цезия и стронция ЖРО-II водо-водяных реакторов. Требуемое количество сухого иванюкита составляет 10–20 г на 1 л ЖРО-II.

Оба сорбента могут быть использованы в виде их водных суспензий (с содержанием 40 г ЛНТ-9 и 10 г иванюкита в 1 л суспензии), которые смешивают с ЖРО без какой-либо предварительной подготовки последних (разбавления, нейтрализации и т. п.).

Образовавшиеся при использовании обоих сорбентов радиоактивные осадки могут быть переведены в более устойчивую титанатную керамику, близкую по составу к керамикам типа Synroc [1], посредством отжига при температуре 1000 °С в течение 2 часов. На сегодня Северо-западный научно-производственный центр «Социум» в партнерстве с СПбГУ и другими партнерами находится на опытно-промышленной стадии внедрения двух титановых сорбентов. Эти инновационные разработки имеют широкие перспективы применения в промышленности и в решении экологических проблем арктического побережья. В г. Апатиты Мурманской области создается современный научно-производственный центр, нацеленный на открытие, изучение и производство в промышленно необходимом объеме продуктов формирующейся новой отрасли геологических наук – геоники, в частности, новых синтезированных сорбентов на основе минералов Кольских Хибин.

Табл. 1

**Объем и масса исходных ЖРО, радиоактивных осадков и керамики на их основе**

	ЛНТ-9	Иванюкит
Тип ЖРО	I	II
Объем ЖРО, переработанных до состояния НАО, л	1	1,5
Объем высушенного радиоактивного осадка, мл	140	30
Масса высушенного радиоактивного осадка, г	143,4	14,1
Объем керамики*, мл	60	6
Масса керамики, г	55,6	9,9
Уменьшение объема, разы	17	250

*Примечание.* \* Оценка без учета пористости керамики.

## Литература

## Список русскоязычной литературы

1. Бритвин СН, Герасимова ЛГ, Иванюк ГЮ, Калашникова ГО, Кржижановская МГ, Кривовичев СВ, Марарица ВФ, Николаев АИ, Огинова ОА, Пантелеев ВН, Хандобин ВА, Яковенчук ВН, Яничева НЮ. Применение титаносодержащих сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей консервацией радионуклидов в титанатных керамиках типа Synroc. *Химическая технология*. 2015;4:229-38.
2. Вернадский ВИ. Биосфера. М.: Издательский дом Ноосфера; 2001.
3. Герасимова ЛГ, Николаев АИ, Щукина ЕС, Маслова МВ, Селиванова ЕА. Титаносиликаты с каркасной структурой, синтез и сорбционные свойства. *Перспективные материалы*. 2014;(3):21-7.
4. Маркс К. К критике политической экономии. Предисловие. В кн.: Маркс К, Энгельс Ф. Сочинения. Том. 13. Изд. 2-е. М.: Государственное издательство политической литературы; 1959. С. 1-167.
5. Менделеев ДИ. Докладная записка об исследовании Северного полярного океана Его Превосходительству Сергею Юльевичу Витте от 14 ноября 1901 г. *Советская Арктика*. 1937;(6):72-6.
6. Николаев АИ, Герасимова ЛГ, Маслова МВ. Обезвреживание радиоактивных и токсичных объектов с использованием сорбентов, полученных из техногенных отходов ОАО «АПАТИТ». *Вестник КНЦ РАН*, 2014;2:89-97.
7. Николаев АИ, Иванюк ГЮ, Кривовичев СВ, Яковенчук ВН, Пахомовский ЯА, Герасимова ЛГ, Маслова МВ, Селиванова ЕА, Спиридонова ДВ, Коноплева НГ. Нанопористые титаносиликаты: кристаллохимия, условия локализации в щелочных массивах и перспективы синтеза. *Вестник КНЦ РАН*. 2010;3:51-62.
8. Яничева НЮ, Калашникова ГО. Синтетический иванюкит – перспективный ионообменный материал. *Вестник МГТУ*. 2014;17(1):106-11.
9. Gerasimova LG, Nikolayev AI, Shchukina YeS, Maslova MV, Selivanova YeA. [Titanosilicates having a carcass structure: Their synthesis and sorption properties]. *Perspektivnye Materialy*. 2014;3:21-7. (In Russ.)
10. Marx K. [On critics of political economy. Foreword]. In: Marx K, Engels F. *Sochineniya*. Izd. 2-e. Tom 13, Moscow: Gosudarstvennoye Izdatelstvo Politicheskoy Literatury; 1959. P. 1-167. (In Russ.)
11. Mendeleev DI. [Memorandum on exploration of the Northern Polar Ocean to His Excellency Sergey Yulyevich Vitte dated 14 November 1901]. *Sovetskaya Arktika*. 1937;(6):72-6. (In Russ.)
12. Nikolaev AI, Gerasimova LG, Maslova MV. [Decontamination of radioactive and toxic objects using sorbents manufactured from technological wastes of ОАО Apatit]. *Vestnik KNTs RAN*. 2014;(2):89-97. (In Russ.)
13. Nikolaev AI, Ivaniuk GYu, Krivovichev SV, Yakovenchuk VN, Pakhomovsky YaA, Gerasimova LG, Maslova MV, Selivanova YeA, Spiridonova DV, Konopliova NG. [Nanoporous titanosilicates: Their crystal chemistry, conditions for their localization in alkaline arrays, and prospects for their synthesis]. *Vestnik KNTs RAN*. 2010;3:51-62. (In Russ.)
14. Yanicheva NYu, Kalashnikova GO. [Synthetic ivanyukite as a promising ion exchanging material]. *Vestnik MGTU*. 2014;17(1):106-11. (In Russ.)
15. Britvin SN, Korneyko YI, Burakov BE, Lotnyk A, Kienle L, Depmeier W, Krivovichev SV. Sorption of nuclear waste components by layered hydrazinium titanate: a straightforward route to durable ceramic forms. *Mater Res Soc Symp Proc*. 2012;(1475):191-6.
16. Britvin SN, Krivovichev SV, Depmeier W, Siidra OI, Spiridonova DV, Gurzhiy VV, Zolotarev AA. Layered Titanates. *PCT WO* 2011; 116788 A1.
17. Britvin SN, Lotnyk A, Kienle L, Krivovichev SV, Depmeier W. Layered hydrazinium titanate: advanced reductive adsorbent and chemical toolkit for design of titanium dioxide nanomaterials. *J Am Chem Soc*. 2011;133:9516-25.
18. Nikolaev AI, Gerasimova LG, Maslova MV, Spiridonova DV, Yakovenchuk VN, Ivanyuk GYu. Synthesis and properties of nano-porous titanosilicates. *J Int Sci Publ*. 2012;6(2):18-26.
19. Yakovenchuk VN, Nikolaev AP, Selivanova EA, Pakhomovsky YaA, Korchak JA, Spiridonova DV, Zalkind OA, Krivovichev SV. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T. *Am Mineralogist*. 2009;94:1450-8.

## Общий список литературы/Reference list

1. Britvin SN, Gerasimova LG, Ivaniuk GYu, Kalashnikova GO, Krzhizhanovskaya MG, Krivovichev SV, Mararitsa VF, Nikolaev AI, Oginova OA, Panteleyev VN, Khandobin VA, Yakovenchuk VN, Yanicheva NYu. [The use of titanium-containing sorbents for treating of liquid radioactive wastes and subsequent conservation of radionuclides in Synroc-type titanate ceramics]. *Khimicheskaya Tkhnologiya* 2015;4:229-38. (In Russ.)
2. Vernadsky VI. *Biosfera*. Moscow: Izdatelskiy Dom Noosfera; 2001. (In Russ.)