

Niskotemperaturowe przekształcenie monacytu (Ce,U,Th)PO₄ w piromorfite Pb₅(PO₄)₃Cl - badania podstawowe dla technologii przyszłości

Materiały zrobione z minerału monacytu CePO₄ i ceramika na bazie monacytu są wprowadzane w technologiach składowania odpadów radioaktywnych, ponieważ są odporne, trwałe i mają bardzo niską rozpuszczalność. Podczas rozpuszczania w roztworach wodnych materiały monacytowe pokrywają się warstwą fosforanów wtórnych, pasywujących powierzchnię i spowolniających rozpuszczanie. W ramach tego projektu zostanie przetestowana hipoteza, że w obecności jonów Pb²⁺ i Cl⁻ rozpuszczanie naturalnego monacytu (Ce,U,Th)PO₄ przebiega nieco inaczej niż w czystych roztworach wodnych: towarzyszy mu krystalizacja piromorfitu Pb₅(PO₄)₃Cl, która przyspiesza proces rozkładu monacytu i może pogorszyć jego właściwości jako materiału do wykorzystania w składowiskach odpadów promieniotwórczych. Ołów jest powszechnie stosowany we wszystkich technologiach związanych z materiałami radioaktywnymi, więc istnienie roztworów zawierających jony Pb²⁺ jest bardzo prawdopodobne w powiązaniu z odpadami radioaktywnymi i związanymi z nimi instalacjami.

Choć rozpuszczalność monacytu jest niska (stała rozpuszczalności wynosi $K_{sp} = 10^{-28}$ w 25 °C) to jednak piromorfite ma jeszcze niższą rozpuszczalność (stała rozpuszczalności $K_{sp} = 10^{-84}$) przez co jego powstawanie może być preferowane w środowisku. Niskiej rozpuszczalności monacytów towarzyszy niska szybkość rozpuszczania: na powierzchni tworzy się cienka warstwa trudno rozpuszczalnych produktów na bazie fosforanów, co ogranicza dostęp świeżego roztworu i spowalnia reakcję. Jednak rozpuszczalności wszystkich substancji tworzących powłokę pasywną są znacznie wyższe niż w przypadku piromorfitu co w przypadku procesów konkurencyjnych również faworyzuje precypitację piromorfitu.

Istnieją więc zarówno przesłanki termodynamiczne, jak i literatura dotycząca tworzenia się fosforanów przejściowych (metastabilnych) wskazujące, że w obecności jonów Pb²⁺ i Cl⁻ wytrącanie się piromorfitu Pb₅(PO₄)₃Cl jako fazy o najniższej rozpuszczalności w układzie jest możliwe i prawdopodobne. Nikt dotąd nie badał takiej możliwości. Źródłem jonów fosforanowych byłby rozpuszczony monacyt a proces byłby kontrolowany przez dostępność jonów Pb²⁺ i Cl⁻. Powinien to być konkurencyjny proces do procesu tworzenia się innych fosforanów. Piromorfite będzie pełnił funkcję preferencyjnego pochłaniacza dla jonów PO₄³⁻ uwalnianych podczas rozpuszczania monacytu. Może to zaburzyć równowagę i doprowadzić do dalszego rozpuszczania monacytu na zasadzie reguły przekory le Chateliera. Ponieważ jedynym źródłem PO₄³⁻ jest rozpuszczanie monacytu, reakcja będzie teoretycznie trwała do momentu wyczerpania składników potrzebnych dla wytrącania piromorfitu. Celem badań będzie również identyfikacja struktur wytrącanych faz, tworzenie się warstw, powłok, pseudomorfoz i innych form, które mogą utrudniać lub przyspieszać postęp tej reakcji.

Proponuje się przeprowadzenie badań w trzech etapach:

1) Rozpuszczanie monacytu w obecności Pb²⁺ i Cl⁻ w roztworze: makroskopowy opis wpływu warunków doświadczalnych na przebieg reakcji i produkty przemiany (ciała stałe i roztwory). Sproszkowany monacyt zostanie rozpuszczony w roztworach o różnym pH i składzie, zawierających jony Pb²⁺ i Cl⁻ (doświadczenie kontrolne przeprowadzone przy braku Pb i Cl). Substancje stałe i roztwory będą analizowane przed i po reakcji. Ta część badań będzie prowadzona w laboratoriach AGH w Krakowie.

2) Mechanizmy zastąpienia monacytu piromorfitem. Przedmiotem badań będzie powierzchnia reagującego monacytu, fazy powstające na jego powierzchni oraz powierzchnia styku minerałów z wodą. Jako materiał wyjściowy do badań wykorzystane zostaną optycznie czyste, pojedyncze kryształy naturalnego monacytu. Przeprowadzone zostaną zarówno eksperymenty ex-situ jak i in-situ (te ostatnie z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych AFM z kuwetą reakcyjną). Eksperymenty będą prowadzone w celu zbadania struktury i składu wtórnych faz. Dzięki zastosowaniu mikroskopu AFM możliwe będzie opisanie elementarnych mechanizmów rozpuszczania monacytu poprzez analizę jego powierzchni z rozdzielczością subatomową w czasie rzeczywistym bezpośrednio w trakcie reakcji w roztworze. Ta część badań będzie prowadzona w laboratoriach AGH w Krakowie.

3) Synteza piromorfitu w obecności roztworów podobnych do tych wynikających z opisanych wyżej doświadczeń (zawierających Ce, i ślady U i Th). Struktura krystaliczna i spektroskopowe przejawy obecności tych jonów będą analizowane tak, aby w przyszłości możliwe było jednoznaczne identyfikowanie i wyjaśnienie obecności takich faz. Dotychczas nigdy nie badano obecności takich jonów w strukturze piromorfitu. Ta część projektu będzie realizowana w ramach stażu doktoranta (współfinansowanego przez NAWA) na Uniwersytecie Notre Dame w Indianie, USA, w Energy Frontier Research Center, Materials Science of Actinides, pod wspólnym nadzorem PI i dyrektora Centrum, dr Petera Burnsa.