

DYNAMIKA ROZPOUŠTĚNÍ XENOTIMU V NEUTRÁLNÍM A KYSELÉM PROSTŘEDÍ

Xenotime dissolution dynamics under neutral and acidic conditions

Jiří Faimon¹, Eva Šebestová¹, Dominik Talla^{1,2}, Karel Novotný^{3,4}

¹ Ústav geologických věd PŘF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: faimon@sci.muni.cz

² Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien–Geozentrum, Althanstrasse 14, 1090 Wien, Austria

³ Ústav chemie, PŘF MU, Kamenice 753/5, 625 00 Brno-Bohunice

⁴ Laboratoř syntézy a analýzy nanostruktur, Středoevropský technologický institut, Kamenice 753/5, 625 00 Brno-Bohunice

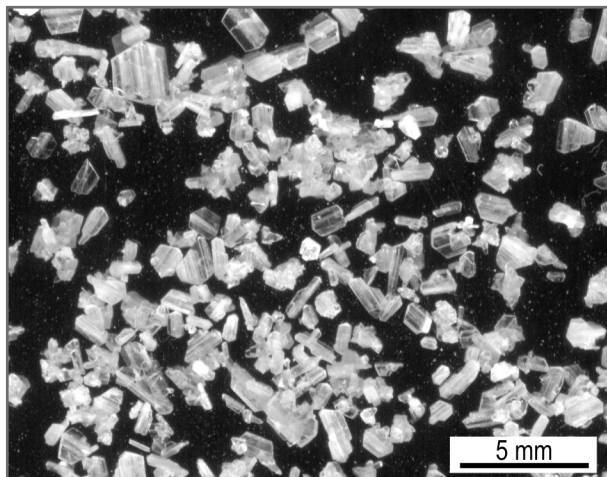
Key words: discontinuous flow-through reactor, dissolution dynamics, experiment, radioactive waste, synthetic xenotime

Abstract

Dissolution dynamics of synthesized xenotime was experimentally studied in a discontinuous flow-through reactor. The dissolution rate constants derived from yttrium release were determined as $(1.71 \pm 0.74) \times 10^{-17}$ mol/m²/s in near neutral solution (pH = 5.4) and $(3.77 \pm 0.91) \times 10^{-15}$ mol/m²/s in strongly acidic solution (pH = 1.14). Compared to the dissolution dynamics of other minerals, xenotime (1) has better stability than, e.g., quartz or even monazite under given conditions and (2) could be potentially considered as suitable collector for fixation of the radionuclides from radioactive waste.

Úvod

Vazba radionuklidů z jaderného odpadu do struktury odolných minerálů je perspektivní cesta k omezení environmentálních hrozeb při dlouhodobém uložení odpadu. Kromě oxidů a silikátů se za vhodné fixátory radionuklidů považují i fosforečnany vzácných zemin. Minerály monazit-xenotimové řady byly vytipovány díky své stabilitě a schopnosti vázat aktinoidy do své struktury (viz např. McCarthy et al. 1978, Montel et al. 2006). Další vlastností těchto minerálů je (kromě odolnosti vůči vodě) také odolnost struktury vůči radioaktivnímu záření. Základní termodynamické vlastnosti xenotimu jako rozpustnost byly studovány v širokém rozmezí podmínek (Cetiner et al. 2005, Tropper et al. 2011), avšak žádná práce se dosud nezabývala určením rychlosti rozpouštění. Cílem této práce bylo určit rychlosti rozpouštění v neutrálním a kyselém prostředí za normálních teplot.



Obr. 1: Vzorek syntetického xenotimu.
Fig. 1: The sample of synthesized xenotime.

Metody

Vzorky xenotimu

Pro studium rychlosti rozpouštění byl použit uměle připravený xenotim s dobře definovaným složením, YPO₄ (Talla et al. 2011). Minerál byl tvořen průhlednými tabulkovitými krystaly s průměrnou velikostí 1,26 mm (viz obr. 1). Celková hmotnost vzorku xenotimu v reaktoru byla 19,34 g. Na základě hustoty $\rho_{\text{xenotim}} = 4,3$ g/cm³ (Seydoux-Guillaume et al. 2012) a průměrných rozměrů krystalů 1,26 mm byla odhadnuta reakční plocha minerálu na $(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-2}$ m². Reakční roztoky byly (1) destilovaná voda (pH ~ 5,4) a (2) 0,1 mol/l roztok HCl (pH ~ 1,14).

Diskontinuální průtokový reaktor

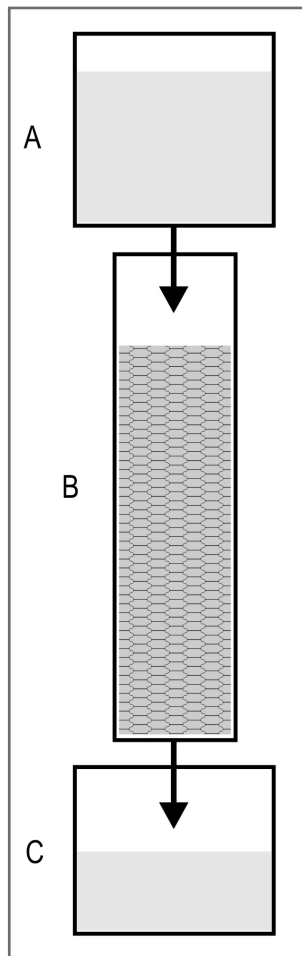
Pro experimenty byl zvolen diskontinuální průtokový reaktor (DPR) (Faimon 1999). Reaktor je kombinací vsádkového a průtočného reaktoru (obr. 2). Výhodou DPR je dosažení maximální hodnoty poměru povrchové plochy minerálu k objemu interagujícího roztoku, $\{A\}/V$, což dovoluje zkoumání i málo rozpustných minerálů v relativně krátkých časových krocích. Rychlostní konstanta pro rozpouštění byla počítána ze vztahu

$$k_{\text{dissol}} = \frac{\Delta c V}{\Delta t \{A\}}, \quad (1)$$

kde k_{dissol} je rychlostní konstanta pro rozpouštění [mol/m²/s], Δc je změna koncentrace během interakce [mol/l], Δt je doba interakce (krok interakce) [s], $\{A\}$ je celková plocha minerálu [m²], V je objem roztoku v reaktoru [l]. V relaci na navážku a zrnitost vzorku byl objem $V = 5,62$ ml, tj., $5,62 \times 10^{-3}$ l).

Analýzy roztoků

Stanovení Y a P v experimentálním roztoku bylo provedeno metodou ICP-MS (Agilent 7500, Japonsko).



Obr. 2: Diskontinuální průtokový reaktor. (A) zásobník promývacího roztoku, (B) kolona/reaktor vyplněná zrny minerálu s povrchem $\{A\}$ a interagujícím roztokem o objemu V , (C) rezervoár výsledného roztoku vytěsněného z kolony po uplynutí času Δt .

Fig. 2: Discontinuous flow-through reactor. Reservoir of a rinsing solution (A); column/reactor filled with the mineral grains of surface area $\{A\}$ and with interacting solution of volume V (B); reservoir of the resulting solution displaced out of the column after the time Δt (C).

Koncentrace byla určena jako průměr ze dvou paralelních měření. Koncentrace P nebylo možné použít pro výpočet rychlostních konstant vzhledem k inkluzím Na_3PO_4 v minerálu jako artefaktu syntézy. Rychlostní konstanty byly proto odvozovány pouze z koncentrace yttria.

Výsledky a diskuze

Za předpokladu, že během experimentálních kroků (doba interakce v reaktoru v délce 100 až 350 hodin) zůstal systém *xenotim-voda* daleko od rovnováhy byly z rovnice (1) vypočteny rychlostní konstanty pro rozpuštění xenotimu. Na základě celkového množství vzorku

19,34 g, reakční plochy $\{A\} = (2,1 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ m}^2$, objemu experimentálního roztoku $V = 5,62 \text{ ml}$ a koncentrací Y v roztoku (celkem 11 měření) byly hodnoty konstant určeny jako $k_{\text{dissol}} \sim (1,71 \pm 0,74) \times 10^{-17} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ v blízkce neutrálním prostředí ($\text{pH} \sim 5,4$) a $\sim (3,77 \pm 0,91) \times 10^{-15} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ v silně kyselém prostředí ($\text{pH} = 1,14$). V porovnání např. s monazitem a jeho rychlostní konstantou $8,10^{-14} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ při $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2$ (Oelkers – Poitrasson 2002) se zdá být xenotim znatelně stabilnější. Např. v porovnání s křemenem, nejstabilnějším horninotvorným minerálem s rychlostní konstantou $4,0 \times 10^{-14} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ pro rozpouštění v neutrálním prostředí (Tester et al. 1994, Faimon 2005), je xenotim až o tři řády stabilnější. Jak ukázala tato studie, odolnost xenotimu vůči vodě je vysoká a jak je známo z literatury, výhodná je i jeho schopnost koncentrovat ve své struktuře aktinoidy a také odolávat dlouhodobé expozici radioaktivním zářením (Grambow 2006).

Závěr

Stabilita některých minerálů je v dnešní době detailně studována v rámci hledání nových technologií ukládání jaderného odpadu. Navázání radiogenních nuklidů přímo do struktury stabilních minerálů by mohlo přispět k omezení migrace v případě poškození kontejnerů v úložišti. Experimentální studium za pokojových podmínek uměle připraveného xenotimu (YPO_4) umožnilo určit rychlostní konstantu pro rozpouštění v čisté vodě a silně kyselém prostředí. Srovnání se stabilitou dalších minerálů ukázalo, že xenotim za daných podmínek je velmi stabilní. Odolnost vůči vodě, a také obecně známá schopnost koncentrovat ve své struktuře aktinoidy a odolávat dlouhodobé expozici radioaktivním zářením činí z xenotimu vhodný minerál pro aplikace při ukládání radionuklidů. Rychlost rozpouštění xenotimu byla v této studii určena z relativně malého datového souboru. V následující etapě studia je třeba znovu ověřit experimentální data a dále se zaměřit na studium stability minerálu za zvýšených teplot.

Poděkování

Práce byla podporována projektem GAČR P207-11-0555. Autoři děkují recenzentovi J. Zemanovi za kritické připomínky.

Literatura

- Cetiner, Z. S. – Wood, S. A. – Gammons, C. H. (2005): The aqueous geochemistry of the rare earth elements. Part XIV. The solubility of rare elements phosphates from 23 to 150 °C. – *Chemical Geology*, 214, 147–169.
- Faimon, J. (1999): Studium interakce hornina – voda. Diskontinuální průtokový reaktor. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 1999*, 136–137. Brno.
- Faimon, J. (2005): Total Dynamics of Quartz–Water System at Ambient Conditions. – *Aquatic Geochemistry*, 11, 139–172.
- Grambow, B. (2006): Nuclear waste glasses. How durable? – *Elements*, 2, 357–364.
- McCarthy, G. J. – White, W. B. – Pfoertsch, D. E. (1978): Synthesis of nuclear waste monazites, ideal actinide hosts for geologic disposal. – *Materials Research Bulletin*, 13, 11, 1239–1245.
- Montel, J.-M. – Glorieux, B. – Seydoux-Guillaume, A.-M. – Wirth, R. (2006): Synthesis and sintering of a monazite–brabantite solid solution ceramic for nuclear waste storage. – *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 2489–2500.
- Oelkers, E. H. – Poitrasson, F. (2002): An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230 °C and pH from 1.5 to 10. – *Chemical Geology*, 191, 73–87.
- Seydoux-Guillaume, A.-M. – Montel, J.-M. – Bingen, B. – Bosse, V. – de Parseval, P. – Paquette, J.-L. – Janots, E. – Wirth, R. (2012): Low-temperature alteration of monazite: Fluid mediated coupled dissolution–precipitation, irradiation damage, and disturbance of the U–Pb and Th–Pb chronometers. – *Chemical Geology*, 330–331, 140–158.
- Talla, D. – Beran, A. – Škoda, R. – Losos, Z. (2011): On the presence of OH defects in the zircon – type phosphate mineral xenotime (Y, REE)PO₄. – *American Mineralogist*, 96, 1799–1808.
- Tester, J. W. – Worley, W. G. – Robinson, B. A. – Grigsby, C. O. – Feerer J. L. (1994): Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 °C to 625 °C. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2407–2420.
- Tropper, P. – Manning, C. E. – Harlov, D. E. (2011): Solubility of CePO₄ monazite and monazite and PO₄ xenotime in H₂O and H₂O – NaCl at 800 °C and 1GPa: Implication for REE and Y transport during high-grade metamorphosis. – *Chemical Geology*, 282, 58–66.