

고준위 방사성폐기물의 고정화를 위한 Fe-석류석 합성 연구

Synthesis of Fe-Garnet for the Immobilization of High Level Radioactive Waste

채 수 천 (Soo-Chun Chae)^{1*} · 장 영 남 (Young-Nam Jang)¹ · 배 인 국 (In-Kook Bae)¹ ·
Yudintsev, S.V.²

¹한국지질자원연구원

(Mineral Processing Group, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea)

²러시아 광물광상학연구소

(Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM, RAS, Russia))

요약: Fe-석류석인 경우, 사면체 배위를 하는 Fe의 이온반경이 Si보다 크기 때문에 고준위 방사성 폐기물에 다량 함유되어 있는 악티나이드 원소들을 고정화시킬 수 있는 매트릭스로 고려되고 있다. 따라서 본 연구에서는 $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ 및 $\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$ 인 조성을 가진 석류석을 합성하여 이들의 상평형 관계 및 특성을 연구하였다. 혼합된 시료는 $200\sim 400\text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 성형한 후, $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ 범위에서 온도 및 분위기를 변화시키면서 소결하였으며 합성된 시료는 XRD, SEM/EDS를 사용하여 상분석과 정량분석을 실시하였다. 실험결과, 이들 조성을 가진 석류석들은 1300°C 로 가열하였을 때, 최적 합성상을 얻을 수 있었지만 소량의 페롭스카이트 등 부수상이 공존하였다. $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ 및 $\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$ 인 조성으로부터 합성된 Fe-석류석의 조성이 각각 $\text{Ca}_{2.5-3.2}\text{Ce}_{0.3-0.7}\text{Zr}_{1.8-2.8}\text{Fe}_{1.9-3.2}\text{O}_{12}$ 및 $\text{Ca}_{2.2-2.5}\text{Ce}_{0.8-1.0}\text{Zr}_{1.3-1.6}\text{Fe}_{0.4-0.7}\text{Fe}_{3-3.2}\text{O}_{12}$ 였다. 특히 화학양론적 조성과 비교시, 합성된 석류석의 8배위 자리를 점하고 있는 Ca이 초과된 양상을 보였고, Ce의 함량은 초과 또는 결핍된 양상을 보였다. 이는 8배위 자리에서의 Ca과 Ce의 이온반경의 상대적인 차이 및 전하보상적 차원에서 비롯된 것으로 해석된다.

주요어: 석류석, 페롭스카이트, 고정화, 악티나이드, 소결

ABSTRACT: Garnet has been considered as a possible matrix for the immobilization of radioactive actinides. It is expected that Fe-based garnet be able to have the high substitution ability of actinide elements because ionic radius of Fe in tetrahedral site is larger than that of Si of Si-based garnet. Accordingly, we synthesized Fe-garnet with the batch composition of $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$ and studied their phase relations and properties. Mixed samples were fabricated in pellet forms under the pressure of 400 kg/cm^2 and were sintered in the temperature range of $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ in atmospheric conditions. Phase identification and chemical composition of synthesized samples were

*교신저자: chae@kigam.re.kr

analyzed by XRD and SEM/EDS. In results, where the compounds were sintered at 1300°C, we optimally obtained Fe-garnets as the main phase, even though some minor phases like perovskite were included. The compositions of Fe-garnets synthesized from the batch compositions of $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$, are $\text{Ca}_{2.5-3.2}\text{Ce}_{0.3-0.7}\text{Zr}_{1.8-2.8}\text{Fe}_{1.9-3.2}\text{O}_{12}$ and $\text{Ca}_{2.2-2.5}\text{Ce}_{0.8-1.0}\text{Zr}_{1.3-1.6}\text{Fe}_{0.4-0.7}\text{Fe}_{3-3.2}\text{O}_{12}$, respectively. Ca contents were exceeded and Ce contents were exceeded or depleted in 8-coordinated site, comparing to the initial batch composition. These results were caused by the compensation of the difference of ionic radius between Ca and Ce.

Key words : garnet, perovskite, immobilization, actinide, sintering

서 언

원자력발전소의 원자로에서 타고난 사용 후 연료를 재처리하였을 때, 발생하는 1차 폐액 또는 이 폐액을 고형화시킨 폐기물을 일반적으로 고준위 방사성폐기물(HLW)이라 하며, 이들의 안전한 처분을 위하여 현재 borosilicate 혹은 aluminophosphate 유리 등으로 고정화시키는 방법이 사용되고 있으나 유리질 매체는 시간이 경과되면 결정화되어, 핵종의 보유능력이 저하되는 단점이 있다. 특히, 장주기 방사성 동위원소를 함유하고 있는 고준위 폐기물의 경우, 유리질 매체의 한계는 더욱 확실하므로 선진국에서는 새로운 매트릭스 개발에 노력하고 있다. 유리질 매체의 대안으로, SYNROC (Ringwood *et al.*, 1988)을 비롯한 다양한 결정질 매트릭스가 연구 개발되어 적용시험 단계에 있다. 악티나이드 원소 및 희토류를 함유하고 있는 광물구조를 근간으로 선진국의 대학은 물론, 러시아 V.G. Khlopin Radium Institute, 미국 Lawrence Livermore National Laboratory 등 세계 유수의 연구기관에서 결정질 매트릭스에 대한 합성실험 연구가 수행되어 왔으며, 국내에서는 유일하게 당 연구원에서 수행된 바 있다. 지금까지, 유망한 매질로는 전술한 SYNROC을 포함하여, pyrochlore, zircon [(Zr,An)SiO₄], zirconia [(Zr,An)O₂], cubic zirconia [(Zr,Gd,An)O₂], 석류석 [(Y,Gd,An)₃(Al,Ga,An)₃O₁₂] 및 페롭스카이트 [(Y,Gd,An)(Al,Ga)O₃] 등이 있다(Buroakov *et al.*, 2000a; Burakov *et al.*, 2000b; Burakov and Strykanova, 1998; Burakov and Anderson, 1998, Burakov *et al.*, 1999; 채수천 외, 2002a; 장영남 외, 2002; Chae *et al.*, 2002; Yudintsev *et al.*, 2002).

장주기형 방사성 폐기물의 고정화를 위해 사

용되는 결정질 매트릭스는 hot-pressing (Ringwood, 1985), 소결법(Ebbinghaus *et al.*, 1995), inductive melting (Sobolev *et al.*, 1995) 등의 방법으로 제조되지만 특히, 소결법 혹은 inductive melting법이 결정질 매트릭스를 산업적 규모로 제조하는데 적합한 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서의 석류석의 화학 구조식은 $\text{A}^{\text{VIII}}_3\text{B}^{\text{VI}}_2[\text{X}^{\text{IV}}\text{O}_4]_3$ 로 표시되며, 특히 4배위 자리를 점하는 $[\text{X}^{\text{IV}}]$ 의 원소에 따라 aluminates (Al^{3+}), gallates (Ga^{3+}), ferrates (Fe^{3+}), silicates (Si^{4+}), germanates (Ge^{4+}) 및 vanadates (V^{5+}) 등으로 나눌 수 있다(Yudintsev, 2001). 석류석이 악티나이드 원소를 적재할 수 있는 능력, 즉 고정화 능력은 이러한 성분에 따라 차이를 보이는데, Burakov 외 (2000b)는 REE-Al-Ga 석류석의 경우, Ce^{4+} , U^{4+} 및 Pu^{4+} 등을 함유할 수 있는 적재한계가 4~6 wt.%에 불과한 것으로 분석한 바 있다. 이와는 대조적으로 Ioudintseva and Yudintsev (2002)는 REE-Fe 석류석의 경우, 최대 30 wt.% Th, 20% U 및 15% Pu의 고용능력을 가지고 있음을 확인하였다.

이와 같이 화학조성에 따른 4가의 악티나이드에 대한 고용능력의 차이를 근거로, 석류석의 화학조성과 고용능력의 관계규명을 위한 실험이 요구된다. 비교적 이온반경이 큰 4가의 악티나이드 원소 또는 희토류 원소가 8배위 또는 6배위 자리를 차지하기 위하여는 4배위 자리에서의 상대적인 전하의 감소 및 이온반경의 증가가 필요하다. 이러한 조건에 적합한 이온 중에서 Fe^{3+} 는 낮은 전하를 가진 다른 이온들(Al^{3+} 및 Ga^{3+})에 비해 상대적으로 큰 이온크기를 가지기 때문에, Fe^{3+} -석류석은 Th^{4+} , U^{4+} , Np^{4+} 및 Pu^{4+} 에 대해서 가장 큰 고용능력을 가질 것으로 기대되었다. 따라서 본 연구에서는 4가의 악티나이드의 모조제(imitator)로써 Ce를 사용하여, Ca-

Ce-Zr-Fe-O계에 대한 합성실험을 수행하였고 이들의 상평형 및 특성을 연구하였다.

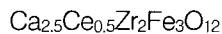
실험방법

초기출발 물질인 CaCO_3 (High Purity Chemicals, 4N), ZrO_2 (Rare Metallic Co., Ltd., 99.9%), Fe_2O_3 (Hayashi Pure Chemical Industries, Ltd, 3N) 및 CeO_2 (Johnson Matthey, 3N) 등 고순도 2 성분계 화합물을 $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ 및 $\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$ 인 조성으로 평량한 후 혼합하였다. 혼합된 시료는 상온에서 400 kg/cm^2 의 압력으로 성형한 후, $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ 범위에서 소결시켰다. 소결반응은 분위기를 조절할 수 있는 슈퍼칸탈 히터(superkanthal heater)가 장착된 실린더형 전기로에서 5~20시간 동안 실행되었다. 합성된 시료의 상동정을 위하여, 흑연 모노크로메터(monochrometer)가 부착된 Phillip사의 X-선 분말 회절기(Model명 : X'pert MPD powder diffractometer ; Cu-K α tube ; accelerate volatage : 40 kV, current : 30 mA)를 사용하였다. 또한 각 상들에 대한 분포양상 및 성분분석을 위해, SEM/EDS (JSM-5300/Oxford Link ISIS EDS)장치를 이용하였다. 이때의 가속전압은 25 kV, 빔의 크기는 $1\sim 3 \mu\text{m}$ 였으며, 오차범위는 $0.2\sim 0.4 \text{ wt.}\%$ 였다.

합성 실험결과

XRD 분석 결과

화학양론적 성분인 $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ 와 $\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$ 인 조성을 사용하여 $1100\sim 1400^\circ\text{C}$, 5~20시간에서의 합성실험을 실시하였다. 또한 분위기에 따른 변화양상을 관찰하기 위하여 O_2 분위기를 사용하여 공기 중에서의 실험결과와 비교하였다.



공기 중에서 소결된 시료의 경우(Fig. 1a), 1100°C 에서 수행된 실험에서, 페롭스카이트 II ($d=2.84 \text{ \AA}$)가 가장 강한 회절강도를 보였으며, 석류석($d=2.84 \text{ \AA}$), 페롭스카이트 I($d=2.73 \text{ \AA}$), AB_2O_8 형 산화물 및 파이로클로어(pyrochlore) 그리고 초기물질이었던 Fe_2O_3 및 CeO_2 등이 관찰

되었다. AB_2O_8 는 $d=4.0, 3.18, 2.495, 2.01, 1.84, 1.695, 1.649, 1.589 \text{ \AA}$ 등에서 피크를 나타내며, $\text{U}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_8$ (JCPDS No. 29-1435)과 XRD 패턴이 동일한 합성상인 것으로 판단된다. 1200°C 에서, 석류석은 최대 회절강도를 보였으며, AB_2O_8 형 산화물을 제외하고는 페롭스카이트 I, II의 상대적 회절강도는 1100°C 에 비해 급감되었으며, 파이로클로어, Fe_2O_3 , 및 CeO_2 등 부수상들이 소멸되었다. 1300°C 에서는 1200°C 에서와 마찬가지로 석류석과 더불어, 페롭스카이트 II 및 AB_2O_8 형의 산화물만이 소량 존재하였으나, 페롭스카이트 I은 완전 소멸되었다. 1400°C 에서는 시료가 완전 용융되어, 석류석과 더불어, 페롭스카이트 II의 회절강도가 우세한 경향을 보였으며, 1200°C 에서 소멸되었던 파이로클로어와 AB_2O_8 형 산화물이 존재하였다. 따라서, 이러한 공존상으로부터, 본 조성은 비조화용융체임을 확인하였다. 부가적으로, 1300°C 에서 공존하는 상의 수가 적다는 점과 가열시간을 20시간으로 증가시켰음에도 불구하고 XRD 패턴이 변화되지 않았다는 사실은 1300°C 가 본 조성으로부터 석류석 생성의 최적조건임을 지시하고 있다 (Fig. 1a와 Fig. 2a).

분위기에 따른 변화를 관찰하기 위하여 산소를 주입한 실험을 수행하였다(Fig. 1b). 1100°C 에서 페롭스카이트 II가 주된 상이었으며, 석류석은 페롭스카이트 I, AB_2O_8 형 산화물, 파이로클로어 및 CeO_2 등과 같이 부수상으로 관찰되었다. 소결온도를 1200°C 까지 증가시켰을 때, 석류석이 최대 회절강도를 보인 반면, 페롭스카이트 II 및 CeO_2 가 급감하는 경향을 보였다. 또한 AB_2O_8 형의 산화물 및 페롭스카이트 I이 다소 증가한 반면, 파이로클로어는 소멸되었다. 1300°C 에서, 석류석이 여전히 최대회절 강도를 보였으며, 페롭스카이트 II는 감소하였고 AB_2O_8 형 산화물은 큰 변화를 나타내지 않고 있으나, 페롭스카이트 I과 CeO_2 는 완전히 소멸하였다 (Fig. 1b와 Fig. 2b). 이 온도에서 소결시간을 20시간 동안 증가 시켰음에도 불구하고 대기 하에서의 실험과 같이 큰 변화를 보이지 않음으로써, 소결시간의 증가는 큰 영향을 미치지 못함을 확인하였다 (Fig. 1b).

본 조성의 소결실험 상의 특징은 페롭스카이트 I과 II가 공존된다는 점이다. 특히 온도가 증가함에 따라 페롭스카이트 I과 II가 급감하며,

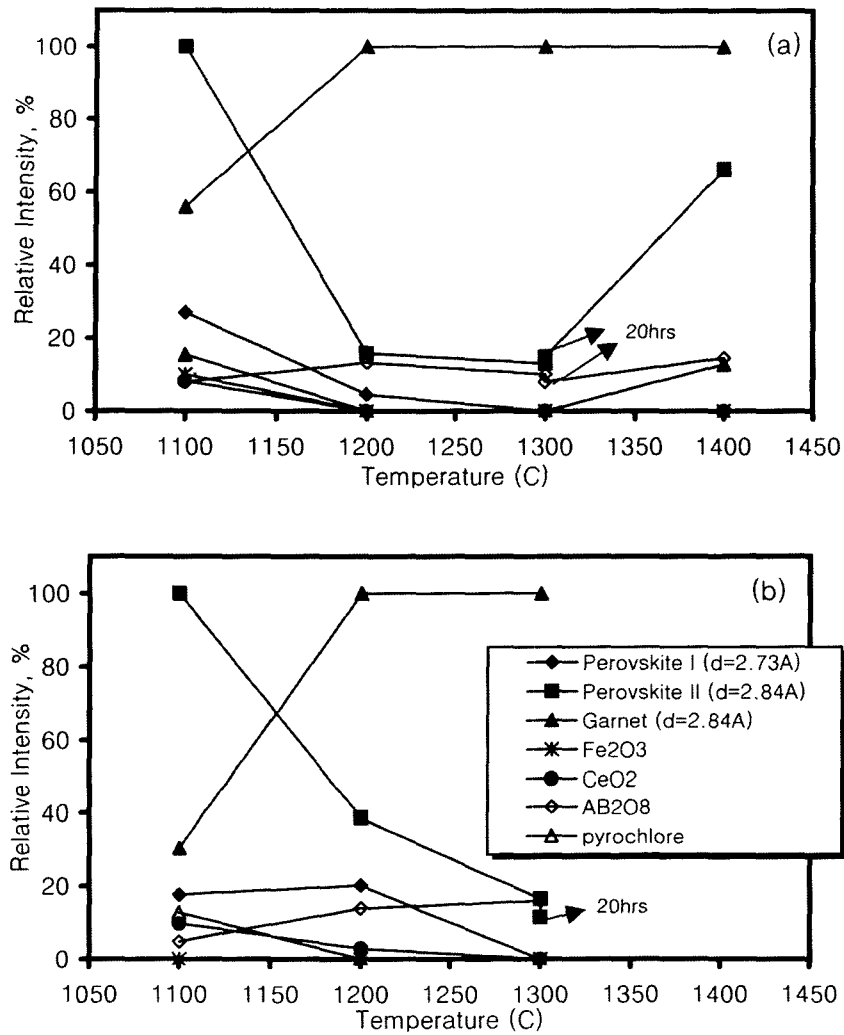
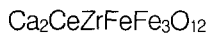


Fig. 1. Relative intensity of phases synthesized with $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ (a) in air and (b) under O_2 atmosphere. All sintering duration are 5 hours except labelled figures.

페로브스카이트 I의 경우에는 1300°C 이상에서 소멸되었다. 그러나 1400°C에서의 용융과 더불어, 페로브스카이트 II의 회절강도의 급증 및 초기에 소멸되었던 파이로클로어의 재생성, 그리고 AB_2O_8 산화물의 존재 등 4가지의 상이 존재하여, 본 조성이 비조화용융적 특징을 가진 것을 확인하였다.



대기 하 1100°C에서는 페로브스카이트 I(d=

2.72 Å)과 석류석(d=2.83 Å)이 가장 강한 회절강도를 보여주었으며, 페로브스카이트 II(d=2.84 Å), CeO_2 , 스피넬 구조를 갖는 CaFe_2O_4 및 ZrO_2 가 관찰되었다(Fig. 3a). 1200°C에서는 석류석이 최대 회절강도를 보였으며, 페로브스카이트 II, CeO_2 , ZrO_2 및 CaFe_2O_4 가 소멸되었으며, 부수상으로 페로브스카이트 I만이 관찰되었다. 그러나 페로브스카이트 I조차도 1300°C로 가열 시, 회절강도가 상당히 감소되는 경향을 보인 반면, 1200°C에 소멸된 것으로 확인되었던 CeO_2 가 관찰되

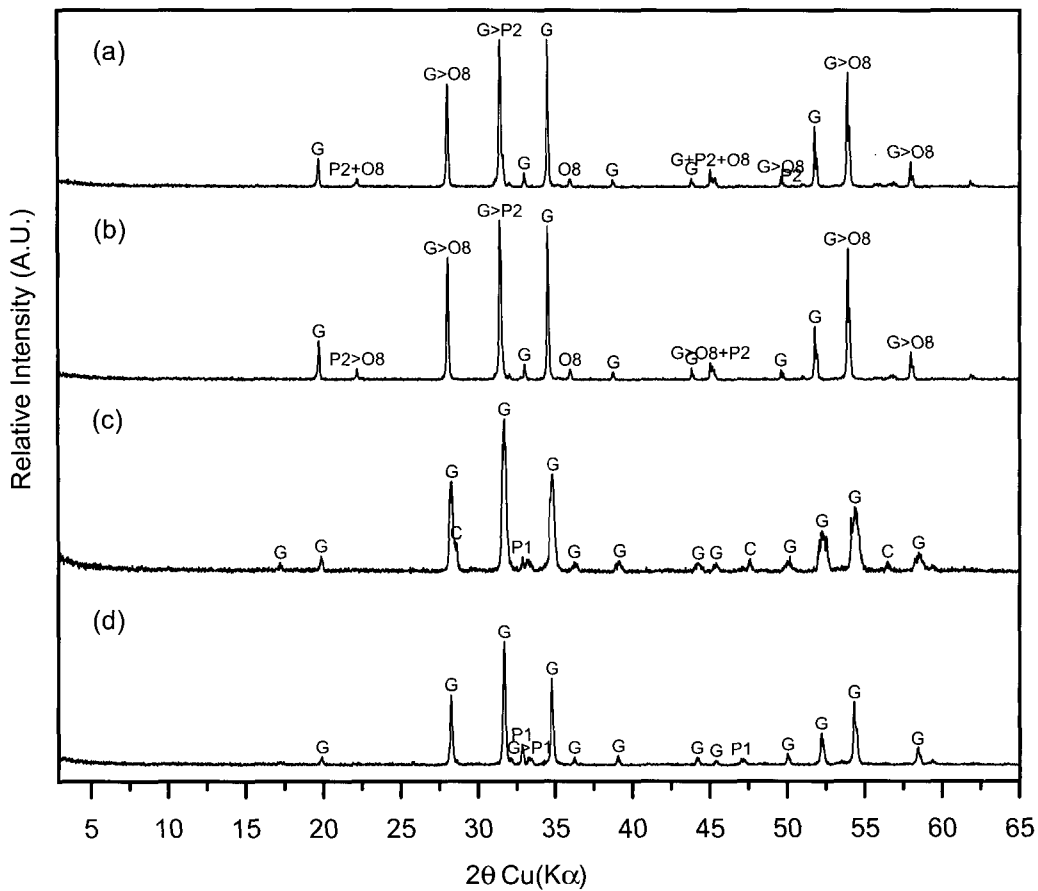


Fig. 2. XRD patterns of $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ sintered at 1300°C (a) in air and (b) under O_2 atmosphere, and of $\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$ sintered at 1300°C (c) in air and (d) under O_2 atmosphere. G : garnet, P1 : perovskite ($d = 2.73 \text{ \AA}$), P2 : perovskite ($d = 2.84 \text{ \AA}$), C : cerianite, O8 : AB_2O_8 oxide.

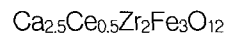
었다(Fig. 3a와 Fig. 2c).

산소분위기의 경우(Fig. 3b), 대기 하에서의 경향과는 상이하였다. 즉 1100°C 에서 페롭스카이트 II가 가장 강한 회절강도를 보여 주었으며, 페롭스카이트 I, 석류석, CeO_2 , CaFe_2O_4 , 그리고 초기물질인 ZrO_2 및 Fe_2O_3 등 다양한 상들이 관찰되었다. 1200°C 에서는 페롭스카이트 I이 최대 회절강도를 보여주는 반면 석류석이 다소 증가된 양상을 보였으며, 페롭스카이트 II 및 Fe_2O_3 가 소멸되었고, CeO_2 및 ZrO_2 가 급감한 반면 CaFe_2O_4 는 큰 변화를 보이지 않았다. 1300°C 로 가열시, 페롭스카이트 I이 급격히 감소된 반면, 석류석이 최대 회절강도를 보였고, 페롭스카이트 II, CeO_2 , CaFe_2O_4 및 ZrO_2 가 소멸되었다. 또

한 이 온도에서 소결시간을 증가시켰음에도 큰 변화를 보이지 않았다(Fig. 2b와 Fig. 3d).

본 조성의 특징은 페롭스카이트 I과 II의 거동에 있다. $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ 조성에서의 페롭스카이트와는 달리, 온도의 증가에 따라 페롭스카이트 II가 소멸됨으로써, 정반대의 결과를 얻었다. 이는 후술할 토의에서 논의 되었듯이, 석류석에서의 Ce의 고용능력과 관계가 있는 것으로 사료된다.

SEM/EDS에 의한 상동정 및 화학성분



공기 중, 1200°C 에서 가열된 시료의 배면산란

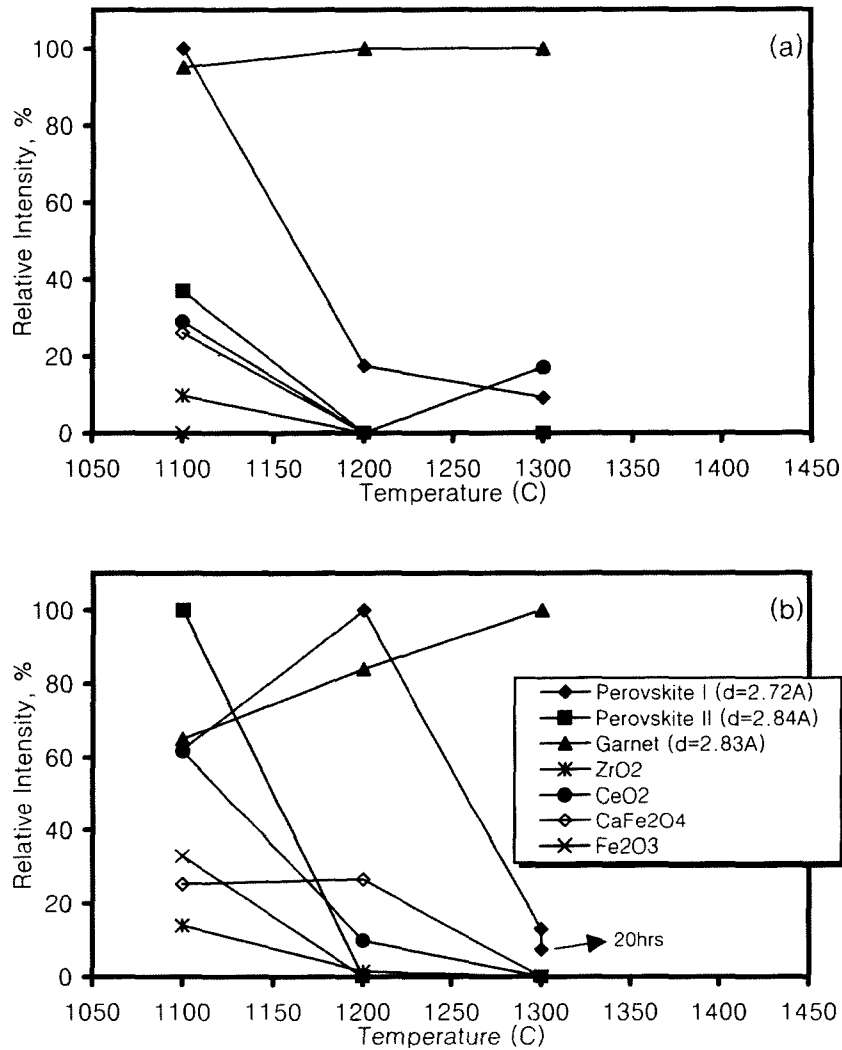


Fig. 3. Relative intensity of phases synthesized with the starting composition of $\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$ (a) in air and (b) under O_2 atmosphere. All sintering duration is 5 hours except labelled figures.

전자상(BSEI ; back scattered electron image)은 소결의 정도가 미약한 관계로 인하여 기공이 상당량 관찰되며, 이미지 자체가 불량하였다(Fig. 4a). 본 시료에 대한 EDS 분석으로 확인된 상은 석류석, 페롭스카이트 및 소량의 Fe_2O_3 ($\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_3$)였다. 석류석과 Fe_2O_3 는 연회색을 띠는데 반하여, 페롭스카이트는 밝은 색의 해골 (skeleton) 조직을 보여주고 있으며(Fig. 4a의 3), 석류석은 만곡된 형태로 관찰되었다(Fig. 4a).

1300°C에서 5시간 동안 소결된 시료의 경우

(Fig. 4b), 전체적으로 충분한 소결에 의해 기공의 수가 현격히 감소되는 경향을 보였고, 이미지 자체도 양호하였다. XRD 결과와 마찬가지로 석류석이 주된 상으로 기질부를 이루고 있으며, 그밖에 소량의 페롭스카이트, Fe_2O_3 ($\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_3$) 및 Ca-Ce-Zr-Fe 산화물($\text{Ca}_{0.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.3}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$)등이 관찰된다. 이 온도에서 가열시간을 20 시간까지 증가하여도 동일한 양상을 나타내었다 (Fig. 4c와 Fig. 4d). 본 실험의 최고온도인 1400°C에서는 석류석이 기질부를 이루고 페롭스카이트

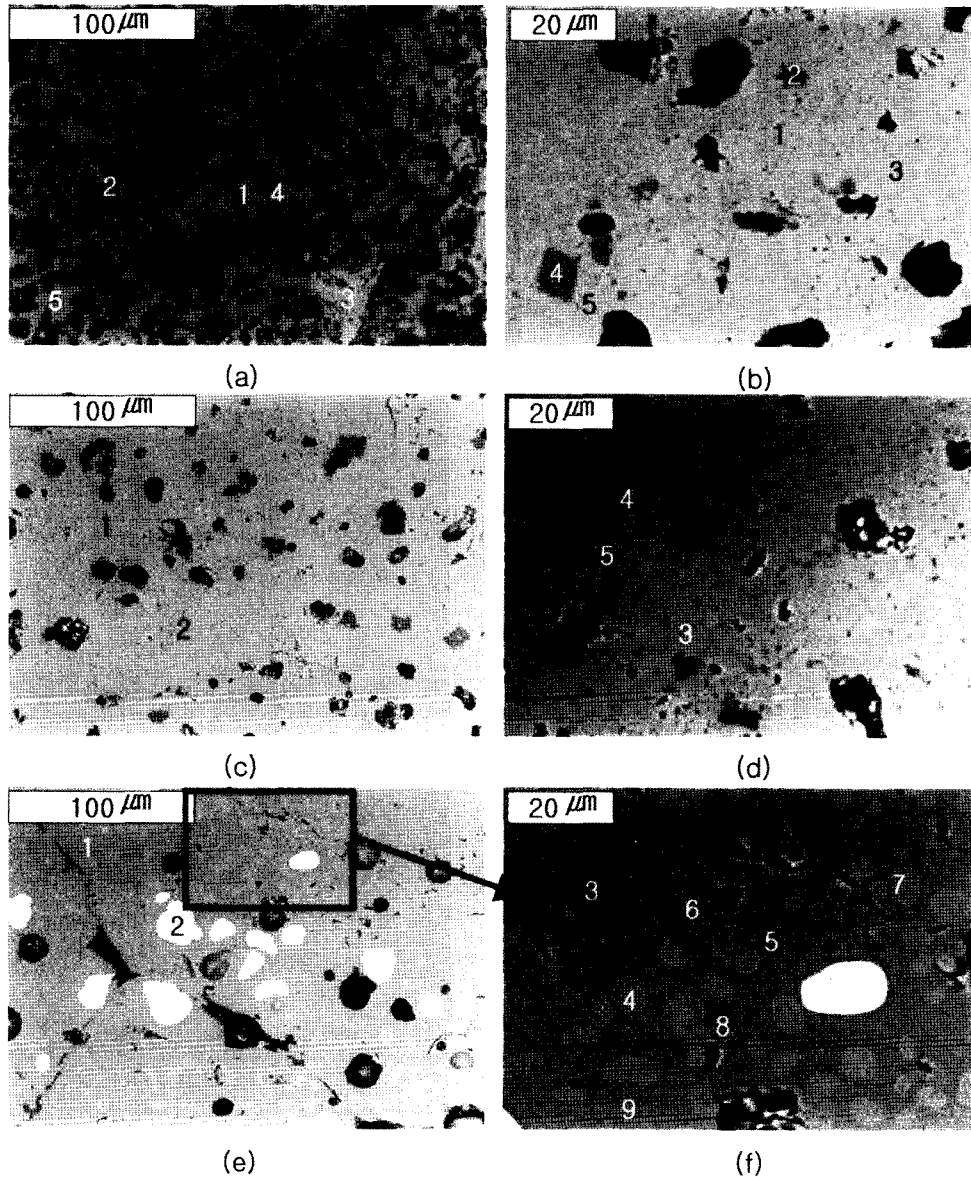


Fig. 4. BSE (back scattered electron) images of samples synthesized with $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ in air. (a) Gat-11 (1200°C/5hrs); 1,4,5 : garnet, 2 : Fe_2O_3 , 3 : perovskite, (b) GAT 21 (1300°C/5 hrs); 1,3 : garnet, 2 : Fe_2O_3 , 4 : Ca-Ce-Zr-Fe oxide, 5 : perovskite, (c) and (d) GAT 46 (1300°C/20 hrs); 1,2,5 : garnet, 3,4 : perovskite, (e) and (f) GAT 17 (1400°C/5 hrs); 1,3,5,8,9 : garnet, 2 : pyrochlore, 4,6,7 : perovskite.

트가 원형의 반정상태(Fig. 4f의 4,6,7)로, 그리고 부분적으로 밝은 색조를 띠는 원형의 파이로클로어(Fig. 4f의 2)가 관찰되어, XRD결과에서의 석류석, 페로프스카이트 및 파이로클로어의 회절강도와 유사한 경향을 보였다(Fig. 4e와 Fig. 4f).

또한 산소 분위기 하에서 소결된 시료 역시 공기 중에서 소결된 시료와 거의 유사한 양상을 보였다(Fig. 5).

공기 중 및 산소 분위기에서 합성된 석류석의 조성 (Table 1)은 각각 $[\text{Ca}_{2.5-2.8}\text{Ce}_{0.3-0.7}]^{\text{VIII}}[\text{Zr}_{1.9-2.3}]^{\text{VI}}[\text{Fe}_{2.4-3.1}]^{\text{IV}}$

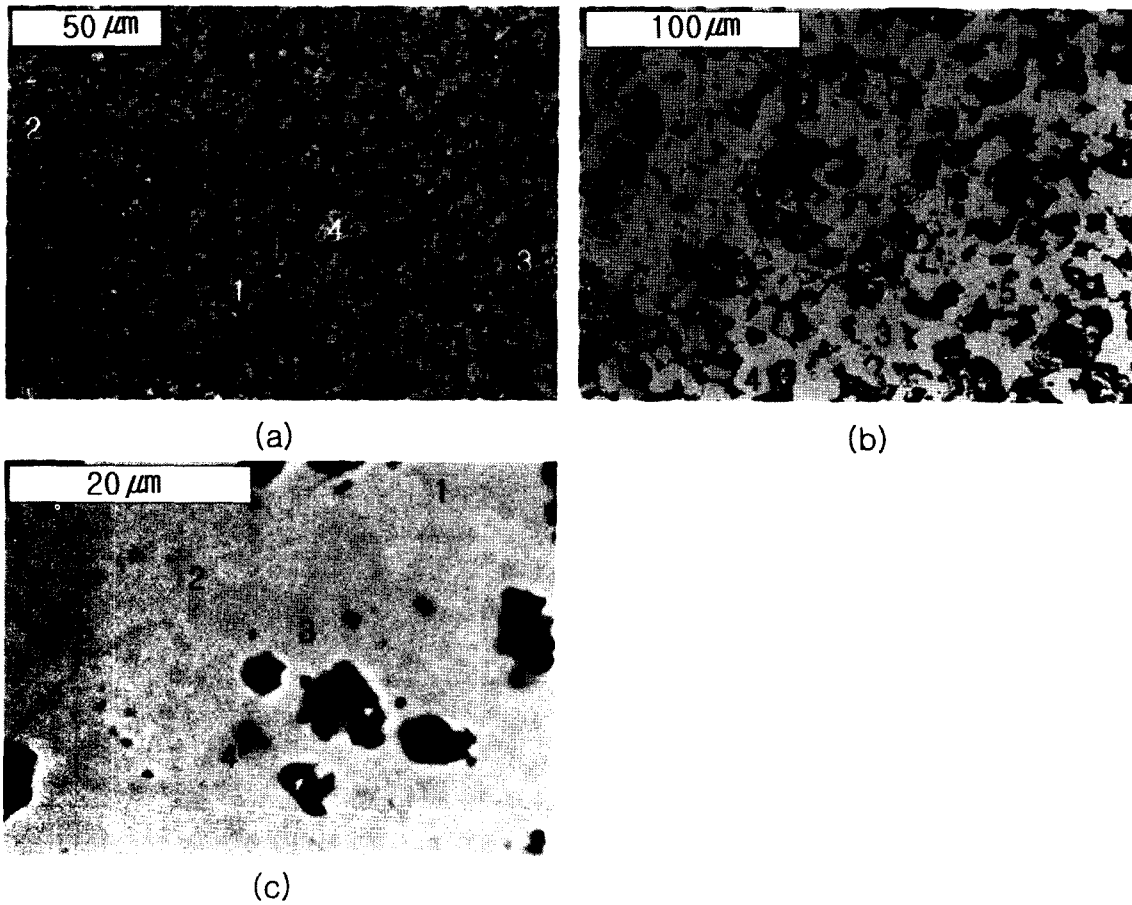


Fig. 5. BSE (back scattered electron) images of samples synthesized with $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ under O_2 atmosphere. (a) Gat-12 (1200°C/5 hrs); 1,2,3 : garnet, 4 : perovskite, (b) GAT 26 (1300°C/5 hrs); 1-5 : garnet, (c) GAT 51 (1300°C/20 hrs); 1,5 : perovskite, 2,3 : garnet, 4 : Fe_2O_3 .

O_{12} 및 $[\text{Ca}_{2.5-3.2}\text{Ce}_{0.3-0.7}]^{\text{VIII}}[\text{Zr}_{1.8-2.8}]^{\text{VI}}[\text{Fe}_{1.94-3.2}]^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ 로, 대체로 초기 batch 성분 ($\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$)보다 Ca성분이 초과된 양상을 보이는 것이 특징적이었다. 이는 8배위 자리에서의 Ca (1.12 Å)과 Ce (0.97 Å)의 이온반경의 차이에 기인되어, 실제 Fe-석류석의 형성조건(ionic radii^{VIII}/ionic radii^{VI} = 1.51~1.66; Yudintsev *et al.*, 2002)에 부합되기 위한 보완적인 관계에서 비롯된 것으로 사료된다. 페롭스카이트의 경우(Table 1), (Ca,Ce)FeO₃ 타입(페롭스카이트 I)과 CaZrO₃ 타입(페롭스카이트 II)으로 구분되며, 이들의 화학조성은 각각 $\text{Ca}_{0.6}\text{Ce}_{0.5-0.6}\text{FeO}_3$ 및 $\text{Ca}_{0.9-1.0}\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.8-0.9}\text{Fe}_{0.1-0.2}\text{O}_3$ 였다. 특히 고온영역(>1300°C)에서는 CaZrO₃ 타입이, 저온영역(<1300°C)에서는 (Ca,Ce)FeO₃ 타입의 페롭스카이트가 안정함으로써, XRD 회절

분석 결과와 일치하였다.

$\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$

공기 중에서 1300°C로 소결된 시료는 석류석이 기질부를 형성하고 있으며, 페롭스카이트, Ca-Ce-Zr-Fe oxides ($\text{Ca}_{0.3-0.5}\text{Ce}_{0-0.1}\text{Zr}_{0-0.1}\text{Fe}_{1.5-1.8}\text{O}_3$; hematite (?) 및 CeO₂)가 소량 관찰된다. 이 온도에서 산소 분위기로 소결된 경우도 기질부는 석류석으로 구성된다는 점에서 거의 일치하였다(Fig. 6). 산소분위기 하에서 가열시간을 증가(20시간)시킨 경우도 5시간동안 소결시킨 경우와 거의 유사한 경향을 보임으로써 가열시간증감에 따른 변화양상을 관찰할 수 없었다(Fig. 6).

정량분석 결과, 석류석의 화학조성은 $[\text{Ca}_{2.2-2.5}\text{Ce}_{0.8-1.0}]^{\text{VIII}}[\text{Zr}_{1.3-1.6}\text{Fe}_{0.4-0.7}]^{\text{VI}}[\text{Fe}_{3-3.2}]^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ 로, 앞서

Table 1. Chemical formula of garnets and perovskites synthesized from the precursor composition of $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$

No.	Condition	Garnet Composition	AP*	Perovskite Composition	AP*
<i>In Air</i>					
GAT-11	1200°C/5 hrs	$\text{Ca}_{2.8}\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{2.5}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_{12}$	1	$\text{Ca}_{0.6}\text{Ce}_{0.6}\text{FeO}_3$	3
		$\text{Ca}_{2.7}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{2.1}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	4		
		$\text{Ca}_{2.6}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{2.0}\text{Fe}_{3.1}\text{O}_{12}$	5		
GAT-21	1300°C/5 hrs	$\text{Ca}_{2.8}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{1.9}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	1	$\text{Ca}_{1.0}\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	5
		$\text{Ca}_{2.7}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{2.0}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	3		
GAT-46	1300°C/20 hrs	$\text{Ca}_{2.7}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{2.0}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	1	$\text{Ca}_{1.0}\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	3
		$\text{Ca}_{2.6}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{2.1}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	2	$\text{Ca}_{1.0}\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	4
		$\text{Ca}_{2.7}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{2.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_{12}$	5		
GAT-17	1400°C/5 hrs	$\text{Ca}_{2.7}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{2.0}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	1	$\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	4
		$\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{2.0}\text{Fe}_{3.1}\text{O}_{12}$	3	$\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	6
		$\text{Ca}_{2.6}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{2.0}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	5	$\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	7
		$\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{2.0}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	8		
		$\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{2.0}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	9		
<i>Under O₂</i>					
GAT-12	1200°C/5 hrs	$\text{Ca}_{2.8}\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{1.8}\text{Fe}_{3.5}\text{O}_{12}$	1	$\text{Ca}_{0.6}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$	4
		$\text{Ca}_{2.6}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{2.2}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_{12}$	2		
		$\text{Ca}_{2.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{2.3}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_{12}$	3		
GAT-26	1300°C/5 hrs	$\text{Ca}_{2.7}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{2.0}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	1		
		$\text{Ca}_{2.6}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{2.0}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	2		
		$\text{Ca}_{3.2}\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{2.8}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{12}$	3		
		$\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{1.8}\text{Fe}_{3.2}\text{O}_{12}$	4		
		$\text{Ca}_{2.6}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{1.8}\text{Fe}_{3.2}\text{O}_{12}$	5		
GAT-51	1300°C/20 hrs	$\text{Ca}_{2.8}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{2.3}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_{12}$	2	$\text{CaZr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	1
		$\text{Ca}_{2.6}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{2.1}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	3	$\text{CaZr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	5

* : Analytical points number in SEM images (Fig. 4~Fig. 6)

기술한 $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ 에서의 결과와 마찬가지로 초기 batch 성분($\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$)과 비교 시, 8배위 위치에서, Ca 성분이 초과된 양상을 보였다. 또한 페롭스카이트 I의 화학조성은 $[\text{Ca}_{0.5-0.6}\text{Ce}_{0.5-0.8}\text{Zr}_{0-0.1}][\text{Fe}_{0.8-1.0}]\text{O}_3$ 로, $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ 인 초기조성으로 1200°C까지 가열 시 관찰되는 (Ca,Ce)FeO₃ 타입과 거의 유사한 조성을 보여 주었다. 그러나 초기조성이 $\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$ 일 때는 1300°C까지 (Ca,Ce)FeO₃ 타입의 페롭스카이트가 관찰된다는 점에서 차이를 보인다 (Table 2). 그밖에 Fe와 소량의 Ca 그리고 극미량의 Ce 및 Zr을 함유하고 있는 합성상 ($\text{Ca}_{0.3-0.5}\text{Ce}_{0-0.1}\text{Zr}_{0-0.1}\text{Fe}_{1.5-1.8}\text{O}_3$)이 관찰되었다.

토 의

방사성 원소의 고정화를 위한 매트릭스를 개

발하기 위하여, Ca-Ce-Zr-Fe-O 시스템에서 Ce 성분에 대한 Fe-석류석의 고용능력에 대한 실험을 하였다. 본 연구에서 합성된 석류석의 성분을 결정학적 측면을 고려한 화학식은 다음과 같이 표시된다.

- $[\text{Ca}^{+2}_{2.5}\text{Ce}^{+4}_{0.5}]^{\text{VIII}}[\text{Zr}^{+4}_2]^{\text{VI}}[\text{Fe}^{+3}_3]^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ (이하 석류석-I으로 표기)
- $[\text{Ca}^{+2}_2\text{Ce}^{+4}]^{\text{VIII}}[\text{Zr}^{+4}\text{Fe}^{+3}]^{\text{VI}}[\text{Fe}^{+3}_3]^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ (이하 석류석-II으로 표기)

기존의 실험결과를 근거로 하여 종합해 보면, 희토류를 함유한 Al-, Ga-, Fe-석류석에서 6 및 8배위 자리를 차지하고 있는 원소들의 이온반경 비($r_{\text{VIII}}/r_{\text{VI}}$)는 각 화합물 별로 일정한 범위가 있다 (Table 3). 예를 들면, Fe-석류석 결정구조를 안정화시킬 수 있는 원소들의 이온반경 비 $r_{\text{VIII}}/r_{\text{VI}}$ 는 1.51~1.66 범위이고, 아직까지 합성되지 않은 석류석을 고려하면 $r_{\text{VIII}}/r_{\text{VI}}$ 의 값은 1.51

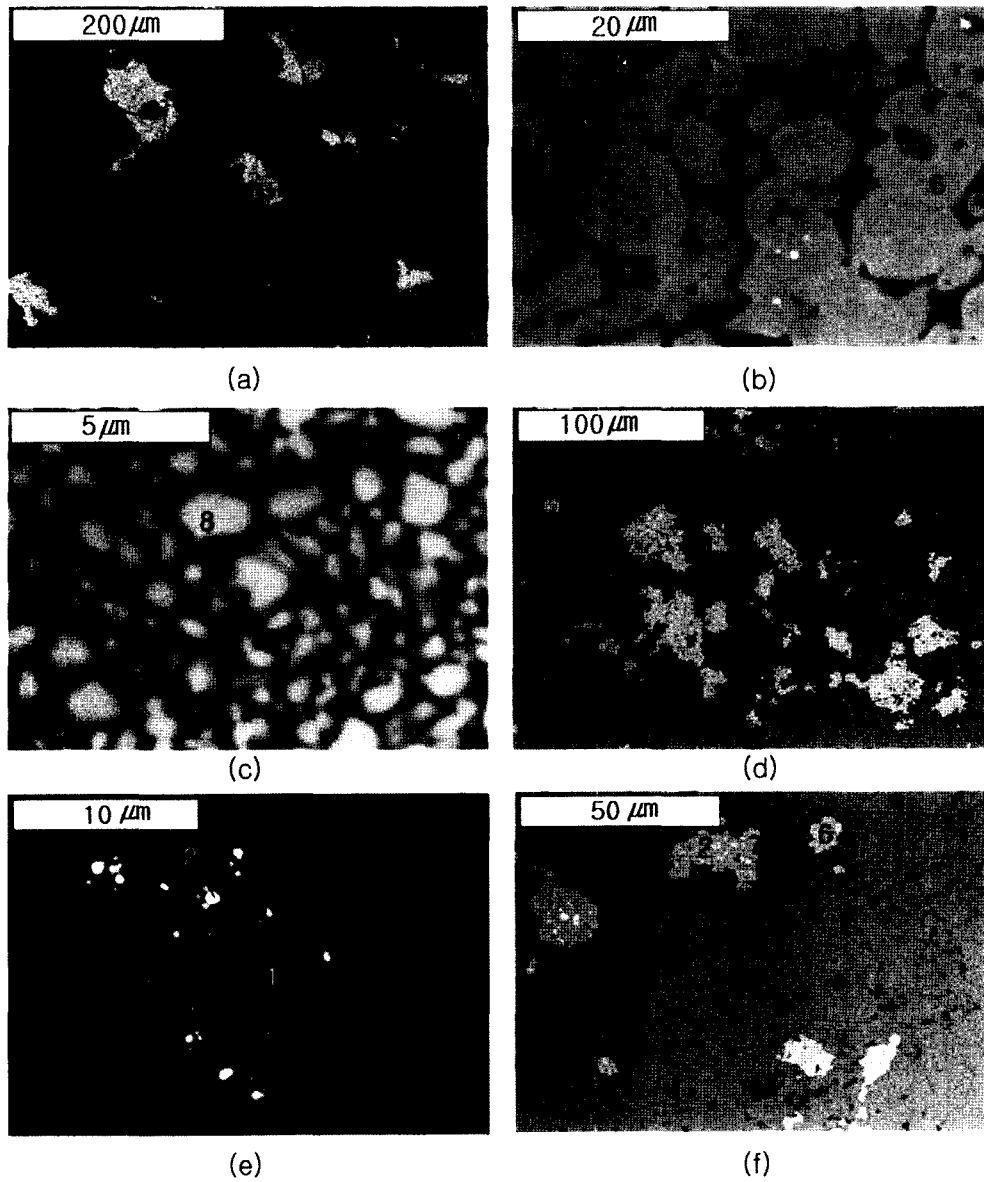


Fig. 6. BSE (back scattered electron) images of samples synthesized with $\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$. (a), (b), and (c) GAT 28 (1300°C/5 hrs in air); 1-3,7 : Ca-Ce-Zr-Fe oxide, 4,5,6,10 : garnets, 8 : CeO_2 , 9 : perovskite; (d) and (e) GAT 19 (1300°C/5 hrs under O_2 atmosphere); 1,2 : perovskite; (f) GAT 53 (1300°C/20 hrs under O_2 atmosphere); 1,4,5 : garnet, 2,6 : perovskite, 3 : Fe_2O_3 .

~1.75이다. 본 연구에서 합성된 Fe-석류석의 화학분석결과를 토대로 화학양론적 조성에서 원자비를 고려한 평균이온반경을 근거로 계산해 보면, 석류석-I의 경우, $r_{\text{VIII}}/r_{\text{VI}} = 1.53 \sim 1.68$, 그리고 석류석-II는 $r_{\text{VIII}}/r_{\text{VI}} = 1.63 \sim 1.79$ 였다. 이러한 영

역은 일부 예외적인 분석치를 제외하고는 상술한 기존 석류석의 합성에 요구되는 이온반경비의 범주에 속하였다.

석류석의 경우, 8배위 자리에는 구성원소 중에서 가장 큰 이온반경을 가진 원자가 점하는

Table 2. Chemical formula of garnets and perovskites synthesized from the precursor composition of $\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$

No.	Condition	Garnet Composition	AP*	Perovskite Composition	AP*
<i>In Air</i>					
GAT-28	1300 °C/5 hrs	$\text{Ca}_{2.4}\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	4	$\text{Ca}_{0.5}\text{Ce}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	9
		$\text{Ca}_{2.3}\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Fe}_{3.2}\text{O}_{12}$	5		
		$\text{Ca}_{2.3}\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Fe}_{3.1}\text{O}_{12}$	6		
		$\text{Ca}_{2.4}\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	10		
<i>Under O₂</i>					
GAT-19	1300 °C/5 hrs	$\text{Ca}_{2.2}\text{Ce}_{1.0}\text{Zr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Fe}_{3.1}\text{O}_{12}$	3	$\text{Ca}_{0.6}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$	1
		$\text{Ca}_{2.4}\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	4	$\text{Ca}_{0.6}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_3$	2
GAT-53	1300 °C/20 hrs	$\text{Ca}_{2.3}\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Fe}_{3.1}\text{O}_{12}$	1	$\text{Ca}_{0.6}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_3$	2
		$\text{Ca}_{2.4}\text{Ce}_{1.0}\text{Zr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	4	$\text{Ca}_{0.6}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_3$	6
		$\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$	5		

Table 3. Stability of garnets with stoichiometry: $[\text{REE}^{\text{VIII}}]_3[\text{B}^{\text{VI}}]_2[\text{B}^{\text{IV}}]_3\text{O}_{12}$, where the $[\text{B}]^{\text{VI-IV}}$ sites are occupied by Al^{3+} , Ga^{3+} , or Fe^{3+} (modified from Yudintsev *et al.*, 2002)

Ion and its radii in coordination VIII (Å)		Al^{3+} ($r_{\text{VI}}=0.545$ Å)	Ga^{3+} ($r_{\text{VI}}=0.62$ Å)	Fe^{3+} ($r_{\text{VI}}=0.65$ Å)
		$r_{\text{VIII}}/r_{\text{VI}}$	$r_{\text{VIII}}/r_{\text{VI}}$	$r_{\text{VIII}}/r_{\text{VI}}$
La^{3+}	1.16	2.13(-)	1.87(-)	1.78(-)
Ce^{3+}	1.14	2.09(-)	1.84(-)	1.75(?)
Pr^{3+}	1.13	2.07(-)	1.82(-)	1.74(?)
Nd^{3+}	1.11	2.04(-)	1.79(+)	1.71(?)
Pm^{3+}	1.09	2.00(-)	1.76(+)	1.68(?)
Sm^{3+}	1.08	1.98(-)	1.74(+)	1.66(+)
Eu^{3+}	1.07	1.96(-)	1.73(+)	1.65(+)
Gd^{3+}	1.05	1.93(+)	1.69(+)	1.62(+)
Tb^{3+}	1.04	1.91(+)	1.68(+)	1.60(+)
Dy^{3+}	1.03	1.89(+)	1.66(+)	1.58(+)
Y^{3+}	1.02	1.87(+)	1.65(+)	1.57(+)
Ho^{3+}	1.02	1.87(+)	1.65(+)	1.57(+)
Er^{3+}	1.00	1.83(+)	1.61(+)	1.54(+)
Tm^{3+}	0.99	1.82(+)	1.60(+)	1.52(+)
Yb^{3+}	0.99	1.82(+)	1.60(+)	1.52(+)
Lu^{3+}	0.98	1.80(+)	1.58(+)	1.51(+)

* Garnet structure is (+) stable, (-) unstable and (?) no data

것이 일반적이다(Yudintsev *et al.*, 2002), Ca^{+2} 와 Ce^{+4} 의 이온반경이 각각 1.12 Å, 0.97 Å으로 다른 구성 원소의 이온반경에 비해 월등히 크므로, Ca^{+2} 와 Ce^{+4} 는 석류석 구조 중 8배위 자리를 점한 것으로 사료된다. 또한, 전반적으로 초기 batch 성분과 유사한 Fe-석류석이 합성되었으나, 8배위 자리에 위치하고 있는 Ca의 원자비는 석류석-I과 석류석-II에서 각각 2.5~3.2와 2.2~2.5

로, 각 조성의 화학양론적인 비보다 다소 높았다(Fig. 7과 Fig. 8). 또한 양자의 차이는 석류석-I의 경우, 초기 출발조성과 비교해 볼 때, 일부 예외적인 경우도 있으나, 대체로 Ce이 초과된 양상을 보인 반면(Table 1과 Fig. 7), 석류석-II의 경우, 오히려 Ce이 결핍된 양상을 보였다(Table 2와 Fig. 8)). 이와 같이 석류석-I과 석류석-II 사이의 Ce의 함량변화를 근거로, Fe-석류석에서

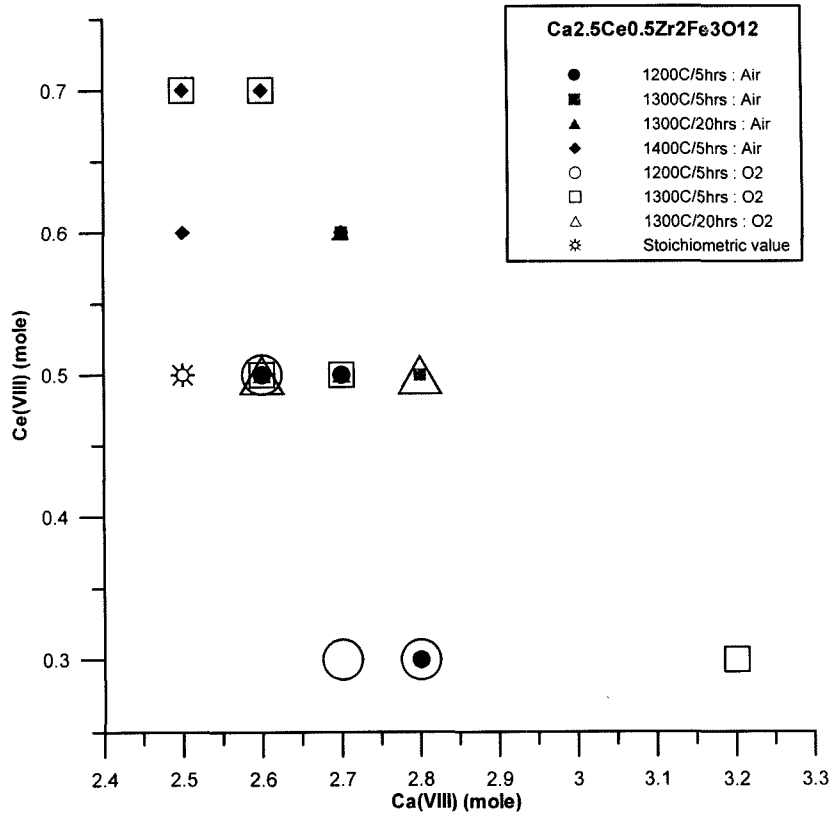


Fig. 7. The relation of Ca(VIII) and Ce(VIII) in garnets synthesized from $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ composition.

Ce가 8-배위 자리를 점유할 수 있는 능력 즉 고용능력은 원자비로 0.5~1.0 정도임을 유추할 수 있다. 즉 석류석-I의 경우, Ce의 고용능력이 화학양론적인 원자비(Ce0.5) 보다 높기 때문에 Ce의 함량이 증가된 것이며, 반대로, 석류석-II의 경우는 Ce의 고용능력이 화학양론적인 원자비(Ce1.0)보다 낮기 때문에 오히려 Ce의 원자비가 감소된 것으로 판단된다. 부가적으로 전하의 보상도 한 원인으로 작용된 것으로 해석된다.

이러한 고용능력은 상술한 XRD결과 중 페롭스카이트-I의 거동과도 일치하고 있다. 즉 $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ 조성(석류석-I)에서는 석류석의 합성과정에 화학양론적인 비보다 많은 양의 Ce이 첨가됨으로써, 페롭스카이트-I이 고온에서 소멸된 것이며, $\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$ 조성(석류석-II)에서는 화학양론적 비보다 적은 양의 Ce이 첨가됨으로써, 페롭스카이트-I이 잔존하고 있는 경향을 보였다.

결론

Fe-석류석이 방사성폐기물에 포함된 4가의 악티나이드를 고용할 수 있는 능력을 확인하기 위하여 Ce 원소를 악티나이드 계열 원소의 모조제(imitator)로써 사용하였다. Fe-석류석을 합성하기 위하여, $[\text{Ca}^{+2}_{2.5}\text{Ce}^{+4}_{0.5}]^{\text{VIII}}[\text{Zr}^{+4}_{2}]^{\text{VI}}[\text{Fe}^{+3}_{3}]^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ 와 $[\text{Ca}^{+2}_{2}\text{Ce}^{+4}]^{\text{VIII}}[\text{Zr}^{+4}\text{Fe}^{+3}]^{\text{VI}}[\text{Fe}^{+3}_{3}]^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ 인 조성을 사용하였다.

석류석-I의 경우, 최적 합성조건은 분위기와 무관하게 소결온도 1300°C이었으며, 이때 석류석과 더불어 소량의 페롭스카이트 II(CaZrO_3)와 AB_2O_8 형 산화물이 존재하였다. 1400°C에서는 시료자체가 완전 용융되었으며, 이러한 용융의 결과 페롭스카이트 II가 급증하는 것으로 미루어, Fe-석류석의 불안정 영역임을 지시한다. 석류석-II의 경우 최적 합성조건은 석류석-I과 같이 1300°C였으며, 석류석 이외의 부수상으로 대기

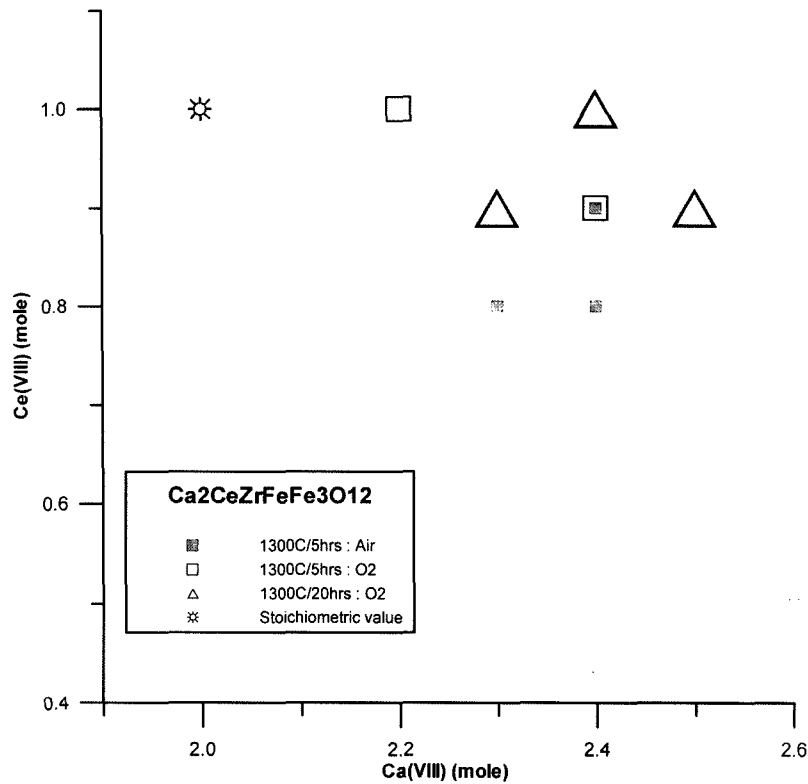


Fig. 8. The relation of Ca(VIII) and Ce(VIII) in garnets synthesized from $\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$ composition.

하에서는 페롭스카이트 I($(\text{CaCe})\text{FeO}_3$)과 CeO_2 가 그리고 산소 분위기 하에서는 페롭스카이트 I만이 관찰되었다. 또한 석류석-I과 석류석-II의 최적합성조건인 1300°C 에서 가열시간의 증가에 따른 상변화는 관찰되지 않았다.

EDS 분석에 의해 측정된 석류석의 조성은 석류석-I의 경우, $\text{Ca}_{2.5-3.2}\text{Ce}_{0.3-0.7}\text{Zr}_{1.8-2.8}\text{Fe}_{1.9-3.2}\text{O}_{12}$ 였으며, 석류석-II는 $\text{Ca}_{2.2-2.5}\text{Ce}_{0.8-1.0}\text{Zr}_{1.3-1.6}\text{Fe}_{0.4-0.7}\text{Fe}_{3-3.2}\text{O}_{12}$ 로, 화학양론적 조성과 비교 시, 팔면체 배위(VIII) 위치에서 Ca 함량은 양자 모두 초과된 양상을 보였으나, Ce의 함량은 전자의 경우는 초과 그리고 후자의 경우는 결핍되었다. Ca함량의 초과 양상은 Ce이 8배위 자리를 점유하였을 때, 6배위 및 4배위 자리를 차지하고 있는 원소들의 전하 등 결정화학적 보상이 증가의 원인인 것으로 사료된다. Ce의 함량변화를 근거로, Ce의 8배위 자리를 점유할 수 있는 능력 즉 실제 고용능력은 원자비로 0.5~1.0 범위였다. 따라서 석류석-I의 경우, 실제 Ce의 고용능력이 화학양론

적인 원자비보다 높기 때문에 Ce의 함량이 증가된 것이며, 반대로, 석류석-II의 경우는 Ce의 고용능력이 화학양론적인 원자비보다 낮기 때문에 오히려 Ce의 원자비가 감소된 것이며, 부가적으로 전하보상적 원인도 작용된 것으로 해석 된다.

사 사

본 연구는 과학기술처 국제공동연구사업(M6-0302-00-0096)의 재정적 지원에 의하여 수행되어 이에 깊은 사의를 표한다.

참 고 문 헌

- 장영남, 채수천, 배인국, Yudintsev, S.V. (2002) 새로운 파이로클로어의 합성 및 결정화학적 특징. 한국 광물학회지, 15, 1, 78-84.
- 채수천, 장영남, 배인국, Yudintsev, S.V. (2002) 고준위 핵폐기물의 고정화를 위한 매트릭스 개발: Ce-파이로클로어 합성연구. 자원환경지질 35, 2, 97-

- 102.
- Burakov, B.E. and Strykanova, E.E. (1998) Garnet Solid Solution of $Y_3Al_5O_{12}-Gd_3Ga_5O_{12}-Y_3Ga_5O_{12}$ (YAG-GGG-YGG) as a Prospective Crystalline Host-Phase for Pu Immobilization in the Presence of Ga. Proceedings of the International Conference Waste Management'98, Tucson, Arizona, USA, 1-5/03/1998, CD version, <http://localhost:6017/html/sess34/34-05/34-05.htm>.
- Burakov, B.E. and Anderson, E.B. (1998) Development of Crystalline Ceramic for Immobilization of TRU Wastes in V.G. Khlopin Radium Institute. Proceedings of the 2nd NUCEF International Symposium NUCEF'98, 16-17/11/98, Hitachinaka, Ibaraki, Japan, JAERI-Conf.99-004(Part I), 295-306.
- Burakov, B.E., Anderson, E.B., and Khlopin, V.G. (2000a) Experience of V.G. Khlopin Radium Institute on Synthesis and Investigation of Pu-Doped Ceramics. AIP Conf. Proc. Melville, NY, 159-160.
- Burakov, B.E., Anderson, E.B., and Knecht, D.A. (1999) Ceramic Forms for Immobilizing Pu Using Zr, Y, Al Metal Additives. Environmental Issues and Waste Management Technologies IV, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 349-356.
- Burakov, B.E., Anderson, E.E., Zamoryanskaya, M.V., and Petrova, M.A. (2000b) Synthesis and study of ^{239}Pu -doped gadolinium-aluminum garnet. Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 608, 419-422.
- Chae, S.C., Yuditseva, S.V., Jang, Y.N., and Bae, I.K. (2002) Host Phases for Actinides and Long-Lived Fission Products Transmutation/Immobilization. 7th Information Exchange Meeting, 14-16/10/2002, Jeju, Republic of Korea, 79; Actinide and Fission Product partitioning & transmutation.
- Ebbinghaus B.B., VanKonenburg R.A., Vance, E.R., Jostsons, A., Anthony, R.G., Philip, C.V., and Wronkiewicz, D.J. (1995) Status of Plutonium Ceramic Immobilization processes and Immobilization Forms. Report No. CoONF-951259. Proceedings: Plutonium stabilization & immobilization workshop, Final Proceedings. Dec. 12-14, Washington, D.C. Sponsored by the U.S. Department of Energy, Washington, D.C. (U.S.A.). pages: 10. Size : 449kb.
- Ioudintseva, T. and Yuditseva, S.V. (2002) Crystal-Chemical Approach to Design of Novel Actinide Waste Forms. 7th International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 50.
- Ringwood A.E. (1985) Disposal of high-level nuclear waste: a geological perspective. Mineralogical Magazine, 49, pt2, 159-176.
- Ringwood A.E., Kesson, S.E., Reeve, K.D., Levins, D.M., and Ramm, E.J. (1988) Synroc; Radioactive Waste Forms for the Future, Edited by Lutze, W. and Ewing, R.C., Elsevier, North-Holland, Amsterdam, Netherlands, 233-334.
- Sobolev, I.A., Stefanovsky, S.V., and Lifanov, F.A. (1995) Synthetic melted rock-type wasteforms. In: Scientific Basis for Nuclear Waste management-XVIII. MRS Symposia Proceedings, 353, pt2, 833-838.
- Yuditseva, S.V. (2001) Incorporation of U, Th, Zr and Gd into the Garnet-Structured Host. Proc. of the ICEM'01 (the 8th Int. Conf. Rad. Waste Management and Environ. Remed.).
- Yuditseva, S.V., Lapina, M.I., Ptashikin, A.G., Ioudintseva, T.S. Utsunomiya, S., Wang, L.M., and Ewing, R.C. (2002) Isomorphic Capacity and Radiation Stability of the Garnet-Structured Actinide Host. Proc. of the MRS Symp., 713, JJ11.28.1-4.

2003년 11월 3일 원고접수, 2003년 12월 9일 게재승인.