

**ОРЛОВА МАРИЯ ПАВЛОВНА**

**МИНЕРАЛОПОДОБНЫЕ ФОСФАТЫ,  
СОДЕРЖАЩИЕ АКТИНИДЫ И ЛАНТАНИДЫ,  
КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВАО.  
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, УСТОЙЧИВОСТЬ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ.**

**05.17.02 - технология редких, рассеянных и радиоактивных  
элементов**

**02.00.01 - неорганическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Нижний Новгород - 2006**

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

**Научные руководители:** доктор химических наук, профессор  
Стефановский Сергей Владимирович

доктор химических наук, профессор  
Орлова Альбина Ивановна

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор,  
Очкин Александр Васильевич

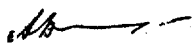
доктор технических наук,  
Алой Альберт Семенович

**Ведущая организация:** Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт (технический  
университет), г. Санкт-Петербург

Защита состоится " 7 " декабря 2006 г. в " 13 " часов на заседании диссертационного совета К 850.008.01 в Государственном унитарном предприятии города Москвы – объединенном эколого-технологическом и научно-исследовательском центре по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды (ГУП МосНПО "Радон") по адресу: 119121 Москва, 7-ой Ростовский пер., 2/14.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГУП МосНПО «Радон».  
Автореферат разослан " 11 " ноября 2006 г.  
Автореферат диссертации размещен на сайте [www.radon.ru](http://www.radon.ru)

Ученый секретарь  
диссертационного совета К 850.008.01  
кандидат технических наук



А.В. Ткаченко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Радиоактивные отходы (РАО) представляют значительную опасность для человека и биосферы. Для минимизации их вредного радиационного и токсического воздействия на объекты биосферы и уменьшения риска их делокализации и распространения в окружающей среде их необходимо кондиционировать путем перевода в твердые монолитные стабильные формы, устойчивые к воздействию природных и техногенных факторов. Необходимый уровень надежности иммобилизации радионуклидов РАО и изоляции их от окружающей среды могут обеспечить только химически устойчивые неорганические матричные материалы - стекло, стеклокерамика и керамика. Последняя форма РАО является предпочтительной, так как кристаллическое состояние вещества, в отличие от стеклообразного, является термодинамически стабильным.

При разработке способов переработки ВАО большое внимание в последнее время уделяется возможности их фракционирования с отделением редкоземельно-актинидной группы долгоживущих изотопов и последующим отверждением в керамических матрицах оптимального состава. Для фиксации актинид-содержащей фракции ВАО предложен ряд фаз, включая фосфатные - монацит, апатит/бритолит, фосфат-дифосфат тория.

С учетом многообразия отходов, технологий их переработки и разнообразия элементов и изотопов, присутствующих в них на различных стадиях фракционирования, необходимо разрабатывать различные матрицы и создавать базу соединений, позволяющую выбирать форму, приемлемую для конкретного вида отходов. В основу ее создания положен кристаллохимический принцип, с использованием которого можно прогнозировать составы сложных соединений и затем создавать материалы с регулируемыми свойствами на основе знания о внутреннем строении веществ.

В целом, недостаточно проработанными остаются подходы к фосфатному отверждению отходов, не содержащих щелочных элементов и содержащих только 2-, 3- и 4-валентные элементы, в том числе f-элементы (3+) и (4+), составляющие основу редкоземельно-актинидной фракции ВАО.

### Основная цель работы

Целью настоящей работы является разработка и изучение экологически безопасных химических форм отверждения высокорadioактивных отходов (ВАО), содержащих в своем составе 2-, 3-, 4-валентные элементы, в том числе f-элементы, со структурами природных минералов монацита, циркона, виллокита и лангбейнита.

Указанная цель достигается решением следующих задач:

1. Моделирование на основе кристаллохимического подхода соединений, способных включать в состав совместно актиниды (4+), лантаниды и 2-валентные элементы.
2. Синтез и оптимизация методик и отдельных технологических стадий синтеза выбранных фосфатов с предполагаемыми структурами минералов

монацита, циркона, витлокита и лангбейнита.

3. Характеризация полученных соединений методами ИК спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и микрозондового анализа, а также полнопрофильного структурного анализа (метода Ритвельда). Определение степени окисления церия в процессе синтеза фосфатов методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии XANES.

4. Изучение закономерностей фазообразования соединений со структурами монацита, витлокита, циркона и лангбейнита, содержащих 2-,3-,4-валентные элементы, в том числе f-элементы, совместно.

5. Изучение поведения фосфатов со структурой витлокита в экстремальных условиях (высокие температуры, химические среды, радиационные поля).

6. Апробация кристаллохимического подхода на примере фосфатного отверждения модельного состава отходов технологической актинид-лантанидной фракции ВАО радиохимического производства ПО «Маяк».

7. Сравнительный анализ изоморфизма катионов с участием лантанидов и актинидов в фосфатах со структурами минералов монацита, циркона, витлокита и лангбейнита, а также их устойчивости в экстремальных условиях.

#### **Научная новизна работы**

1. Впервые получены сложные фосфаты, содержащие совместно 2-, 3- и 4-валентные элементы, в том числе лантаниды, торий и уран, со структурами минералов монацита, циркона, витлокита, лангбейнита.

2. Получены новые кристаллографические данные об изучаемых фосфатах. Фосфаты охарактеризованы с помощью ИК спектроскопии, методов РФА и СЭМ. Определена степень окисления церия в фосфатах со структурой монацита. Экспериментально установлены зависимости параметров элементарных ячеек от среднего эффективного радиуса катионов в фосфатах.

3. Проведено комплексное физико-химическое исследование лантанидсодержащих фосфатов со структурой витлокита, в том числе радиационное испытание. Определены количественные характеристики радиационной устойчивости фосфата  $\text{Ca}_9\text{Sm}(\text{PO}_4)_7$ .

4. Получены новые экспериментальные данные об изоморфизме 2-, 3- и 4-валентных катионов в структуре монацита, циркона и лангбейнита, о полиморфизме и морфотропном переходе в соединениях со структурами монацита и циркона. Проведен анализ типов изоморфизма в изучаемых соединениях и координационного окружения в полиэдрах Ln-O<sub>n</sub>.

#### **Практическая значимость**

1. Проведен сравнительный анализ методик синтеза фосфатов, а также усовершенствованы некоторые из них, что может быть использовано в технологии отверждения отходов, содержащих f-элементы.

2. Показана возможность использования изученных фосфатов как основы материалов-матриц для иммобилизации отходов, содержащих 3- и 4-валентные f-элементы совместно (лантанид-актинидная фракция). Проведена адаптация «модельных реальных отходов» ПО «Маяк» к фосфатам с ожидаемой структурой минералоподобного типа (структурный тип монацита).

3. Показаны преимущества и недостатки матриц на основе фосфатов с изучаемыми структурами.
4. Предложены принципиальные схемы синтеза фосфатов с использованием золь-гель процесса, перекристаллизации в расплаве-растворе, стадии горячего прессования, предварительной активации исходных реагентов с применением приемов механохимии и сверхбыстрого плавления смеси тугоплавких оксидов (в том числе метод синтеза с использованием солнечной энергии). Показаны преимущества и недостатки различных методов.

#### **Защищаемые положения**

1. Синтез и строение новых сложных фосфатов, содержащие совместно 2-, 3- и 4-валентные элементы, в том числе лантаниды, торий и уран, со структурами минералов монацита, циркона, витлоquita, лангбейнита. Кристаллографические данные.
2. Результаты изучения термической, химической и радиационной устойчивости фосфатов лантанидов со структурой витлоquita.
3. Новые экспериментальные данные об изоморфизме 2-, 3- и 4-валентных катионов в фосфатах со структурами монацита, циркона и лангбейнита, о полиморфизме и морфотропном переходе в соединениях со структурами монацита и циркона.
4. Адаптация состава актинид-лантанидной фракции ВАО одного из радиохимических производств к фосфатам с ожидаемой структурой типа монацита.

#### **Апробация работы**

Основные материалы диссертации представлены на 6 международных, 8 российских конференциях, в том числе молодежных, по радиохимии, проблемам обращения с отходами, неорганической химии, кристаллохимии, минералогии, и опубликованы в сборниках докладов и тезисов.

#### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 7 статей в журналах «Радиохимия», «Журнал неорганической химии», «Кристаллография», в сборнике трудов конференции "Actinides-2005".

#### **Объем и структура**

Диссертационная работа изложена на 124 страницах машинописного текста и состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа содержит 26 таблиц и 48 рисунков. Список литературы включает 113 ссылок на работы зарубежных и отечественных авторов.

Экспериментальная работа по синтезу и исследованию веществ была выполнена диссертантом на кафедре химии твердого тела Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Часть экспериментов и анализов были выполнены в ГУП МосНПО «Радон»; ИГЕМ РАН; Лаборатории топлива ФГУП ГНЦ РФ: Физико-энергетический институт, г. Обнинск; Лабораториях кафедры кристаллографии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва; Лаборатории технологий, материалов и солнечной энергии, Одессе, Франция; Институте синхротронного излучения, Карлсруе, Германия.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

#### Существующие и разрабатываемые технологии отверждения ВАО

Дан краткий обзор информации об источниках образования ВАО, рассмотрены технологические методы, разрабатываемые и/или применяемые в промышленном масштабе для кондиционирования ВАО (остекловывание, керамизация). Показано, что концепция иммобилизации ВАО в минералоподобные матрицы является экологически целесообразной. Рассмотрены используемые и разрабатываемые в мире материалы для этих целей: фосфатные, силикатные, оксидные и др. Показано, что фосфатные керамики являются перспективными формами отверждения отходов, среди которых наиболее изучены монацит, NZP, апатит/бритолит и фосфат-дифосфат тория.

#### 1.2. Существование в природе, строение и некоторые свойства фосфатов со структурами природных минералов

Приведены сведения о фосфатах, содержащих лантаниды и актиниды, со структурами минералов монацита, циркона, лангбейнита и витлокита: о природных аналогах, об изоморфизме катионов в них, о температурной, химической и радиационной устойчивости.

Для расчета катионного состава фосфатов со структурами лангбейнита и витлокита использовано структурно-химическое моделирование. Данные структурные типы до сих пор не рассматривались в аспекте отверждения ВАО, содержащих 3- и 4-валентные элементы совместно и не содержащие щелочные элементы.

Об изоморфизме 2-,3-,4-валентных катионов в фосфатах со структурами монацита и циркона в литературе имеется ограниченное число данных. Данные по тепловому расширению фосфатов, содержащие f-элементы, для соединений со структурой витлокита, а также данные о радиационной устойчивости фосфатов со структурами витлокита и лангбейнита, отсутствуют.

### Глава 2 . ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

#### 2.1. Объекты исследования: обоснование выбора и объекты исследования

Объектами исследования выбраны сложные фосфаты общего вида  $Me_m(PO_4)_n$ , содержащие в своем составе совместно 2-, 3- и 4-валентные ( $B^{2+}$ ,  $R^{3+}$ ,  $M^{4+}$ ) катионы, в том числе актиниды и лантаниды. Выбор лантанидов обусловлен тем, что они являются стабильными аналогами для актинидов: лантаниды (3+) для Am, Cm; Ce (IV) для Pu. В качестве трехвалентных катионов использованы лантаниды от церия до иттербия и иттрий, двухвалентных – щелочноземельные элементы и кадмий, четырехвалентных – торий и f-элементы, такие как церий, уран, и d-элемент - цирконий. Выбор структурных типов основывался на результатах кристаллохимического анализа фосфатов известных кристаллических модификаций, вмещающих разнообразные катионы и представленных в природных минералах.

Соединения сгруппированы согласно ожидаемым на основе «кристаллохимического» моделирования структурам в виде четырех групп: в первую входят простые фосфаты ряда  $R_{1-x}R_xPO_4$  ( $R = Eu$ ,  $R = Y$ ) с ожидаемой

структурой монацита и циркона, во вторую – сложные фосфаты ряда  $B_{1.5(1-x)}R_{3x}M_{1.5(1-x)}(PO_4)_3$  ( $B = Mg, Ca, Sr, Ba, Cd$ ;  $R = Sm, Gd, Yb$ ;  $M = Ce(IV), Th, U$ ) с ожидаемыми структурами монацита и циркона, в третью – фосфаты ряда  $B_2B'_{1+0.5(1-x)}R_xM_{0.5(1-x)}(PO_4)_3$  ( $B = Ba, B' = Mg, R = Sm, Yb, M = Zr$ ) с ожидаемой структурой лангбейнита, в четвертую –  $B_9V_{1.5(1-x)}R_x(PO_4)_7$  ( $B = Ca, R = Sm, Eu, Gd$ ) с ожидаемой структурой витлоquita.

## 2.2. Методы синтеза, технологические этапы и их оптимизация

При получении фосфатов использовали несколько вариантов метода осаждения из водных растворов (1): синтез с этапом перекристаллизации из расплавов-растворов (1.1), синтез с использованием горячего прессования (1.2) и, золь-гель метод (1.3), метода синтеза из твердых реагентов (2): синтез из оксидов металлов (2.1), синтез с использованием смеси плавящихся оксидов (2.2). На рис.1. представлена схема синтеза. Используемые методы позволили получить вещества в виде порошков, керамик, монокристаллов.

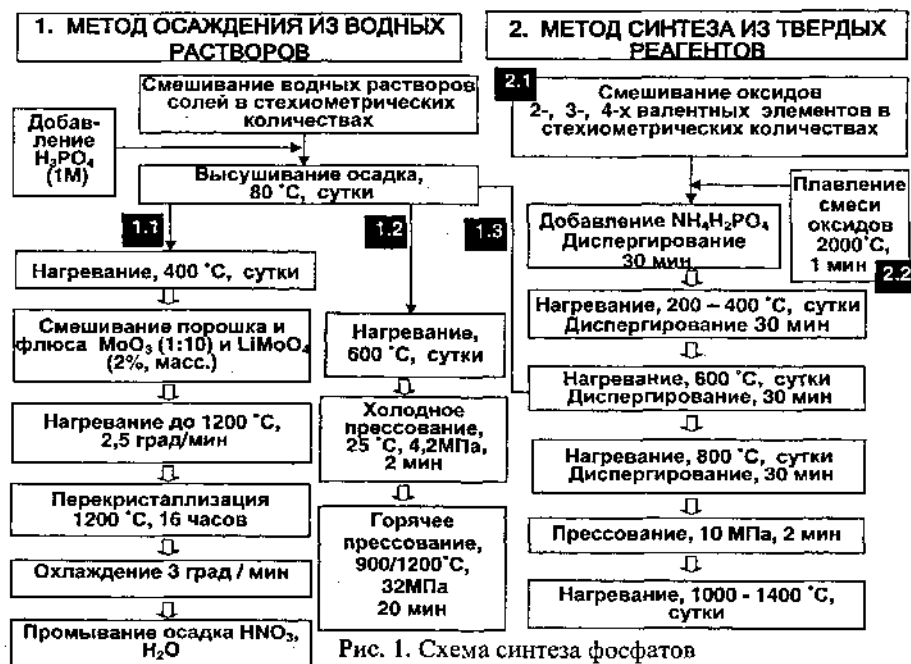


Рис. 1. Схема синтеза фосфатов

## 2.3. Методы исследования

**Рентгенографический анализ.** Для рентгенофазового анализа использовали дифрактометр ДРОН - 2.0 ( $CuK_{\alpha}$ ) и ( $CoK_{\alpha}$ ) и Philips PW 1820 ( $CuK_{\alpha}$ ). Для высокотемпературной съемки использовали ДРОН-3М с приставкой ГВПТ-1500 ( $CoK_{\alpha}$ ), для рентгеноструктурного анализа дифрактометр АДП-2 ( $CuK_{\alpha}$ ).

**ИК спектральный анализ.** ИК спектры записывали на спектрофотометре SPECORD-751R в диапазоне 1800–400 см<sup>-1</sup>.

**Сканирующая электронная микроскопия и микрозондовый анализ.** Анализы образцов проводили на аналитических комплексах JSM-5300 + Link ISIS и HITACHI S 2500.

**XANES спектроскопия.** Эксперимент проводили на ускорителе ANKA, центр синхротронного излучения, Карлсруэ.

**Выщелачивание катионов** проводили по ГОСТ Р 52126-2003.

**Атомно-адсорбционный анализ.** Элементный анализ проводили на спектрофотометре Perkin-Elmer 603.

**Радиационные испытания** керамики проводили облучением Au<sup>+</sup> на ускорителе ARAMIS, Центр ядерной и масс спектрометрии, Орсей, Франция.

## 2.4. Получение фосфатов и их идентификация с помощью методов СЭМ, ИК спектроскопии и РФА

### 2.5.1. Фосфаты с ожидаемой структурой монацита и циркона ряда R<sub>1-x</sub>R'<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (R = Eu, R' = Y)

Таблица. 1. Параметры элементарных ячеек фосфатов ряда Eu<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>

Фосфат	Пр.гр.	a, Å	b, Å	c, Å	β, град.
EuPO <sub>4</sub>	P2 <sub>1/n</sub>	6.665(3)	6.867(2)	6.353(5)	103.95(4)
Eu <sub>0,8</sub> Y <sub>0,2</sub> PO <sub>4</sub>	P2 <sub>1/n</sub>	6.647(2)	6.844(2)	6.342(2)	104.04(3)
Eu <sub>0,5</sub> Y <sub>0,5</sub> PO <sub>4</sub>	P2 <sub>1/n</sub>	6.643(2)	6.855(2)	6.343(2)	103.79(3)
Eu <sub>0,5</sub> Y <sub>0,5</sub> PO <sub>4</sub>	I4 <sub>1/amd</sub>	6.941(1)	6.941(1)	6.066(2)	
Eu <sub>0,1</sub> Y <sub>0,9</sub> PO <sub>4</sub>	I4 <sub>1/amd</sub>	6.295(1)	6.295(1)	6.101(2)	
YPO <sub>4</sub>	I4 <sub>1/amd</sub>	6.883(2)	6.883(2)	6.018(2)	

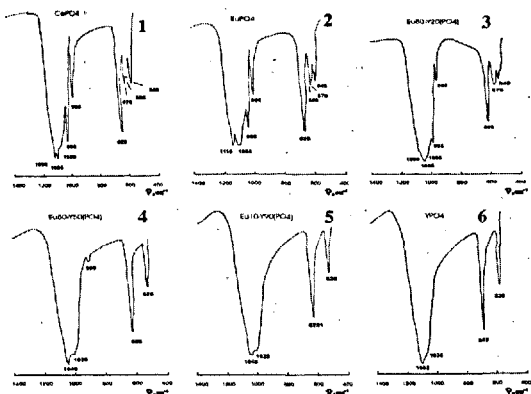


Рис. 2. ИК спектры фосфатов CePO<sub>4</sub> (1); EuPO<sub>4</sub> (2); Eu<sub>0,8</sub>Y<sub>0,2</sub>PO<sub>4</sub> (3); Eu<sub>0,5</sub>Y<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub> (4); Eu<sub>0,1</sub>Y<sub>0,9</sub>PO<sub>4</sub> (5); YPO<sub>4</sub> (6)

Фосфаты получены методом синтеза из водных растворов с перекристаллизацией из расплавов солей (рис. 1, метод 1.1). Стехиометрические количества растворов нитратов европия и иттербия смешивали с раствором H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1M). Образовавшийся осадок нагревали при 80°C и 400°C. Затем к нему добавляли флюс (MoO<sub>3</sub>) в соотношении (1:10) и LiMoO<sub>4</sub> 2%(масс.), смесь нагревали до 1200°C и выдерживали при этой температуре в течение 16 часов, затем медленно охлаждали. Осадок промывали раствором NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (25%) и дистиллированной водой. Полученные образцы представляли собой бесцветные монокристаллы размером 0.1\*0.1\*2 мм.

Результаты ИК спектроскопии (рис. 2) и рентгенофазового анализа (табл. 1)



свидетельствуют об образовании фосфатов двух структурных типов: монацита (аналог  $\text{CePO}_4$ , моноклинная сингония, пр.гр.  $P2_1/n$ ) для первой половины ряда при  $0 \leq x \leq 0.5$  и циркона (аналог  $\text{ZrSiO}_4$ , тетрагональная сингония, пр.гр.  $I4_1/amd$ ) для второй половины при  $0.5 \leq x \leq 1$ .

2.5.2. Фосфаты с ожидаемыми структурами монацита и циркона общего вида



2.5.2.1. Фосфаты вида  $\text{BRM}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{B} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Cd}$ ;  $\text{R} = \text{Gd}$ ;  $\text{M} = \text{Th, U}$

Соединения вида  $\text{BRM}(\text{PO}_4)_3$  с ураном и торием и гадолинием получали методом синтеза из твердых реагентов (рис.1, метод 2.1). Исходные реагенты –

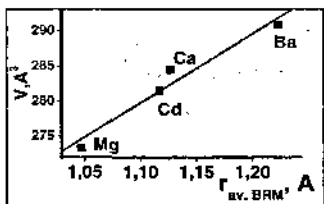


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки фосфатов  $\text{BGdTh}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{B} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Cd}$ ) от  $r_{\text{эфф, BRM}}$

керамику со структурой монацита и плотностью 0.97. Синтезированные образцы представляли мелкокристаллические порошки. По данным РФА и ИК спектроскопии полученные вещества являются фосфатами с моноклинной ячейкой (пр.гр.  $P2_1/n$ , структурный тип минерала монацита). Для них прослеживается общая тенденция закономерного увеличения объема ячейки с увеличением среднего эффективного радиуса катионов  $\text{B, R, M}$  (рис. 3).

2.5.2.2. Фосфаты вида  $\text{B}_{1.5(1-x)}\text{R}_{3x}\text{M}_{1.5(1-x)}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{B} = \text{Ca}$ ,  $\text{R} = \text{Sm}$ ,  $\text{M} = \text{Ce}$  с ожидаемой структурой монацита и  $\text{B} = \text{Mg}$ ,  $\text{R} = \text{Yb}$ ,  $\text{M} = \text{Ce}$  с ожидаемой структурой циркона

Вещества с  $x = 0.33$  и 1.00 получали методом синтеза из твердых реагентов (рис.1, метод 2.1). Для увеличения степени смешения исходных реагентов фосфаты, содержащие церий,  $\text{Ca}_{0.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}(\text{PO}_4)_{1.1}$  и  $\text{Mg}_{0.1}\text{Yb}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}(\text{PO}_4)_{1.1}$  ( $x=0.81$ ) синтезировали из сплавленных оксидов (рис.1, метод 2.2). Стехиометрические количества оксидов кальция, самария и церия плавляли в солнечной печи при температуре ~ 2000 °С в течение нескольких десятков секунд, затем быстро охлаждали. Таким образом, были получены твердые растворы исходных реагентов (наличие твердого раствора устанавливали под контролем РФА). Затем шарики плавленной смеси оксидов измельчали, смешивали с дигидрофосфатом аммония и синтезировали фосфаты по технологии синтеза из твердых реагентов. Порошки имели ярко желтую окраску.

С использованием РФА (рис. 4) вещества с самарием были индцированы в структурном типе монацита (аналог  $\text{CePO}_4$ , пр.гр.  $P2_1/n$ ). Фосфаты с иттербием



## 2.6. Уточнение структур некоторых фосфатов методом анализа Ритвелда

Для получения более детальной информации о внутреннем строении веществ, структуру фосфата тория уточнили методом полнопрофильного анализа в порошке (методом Ритвелда). По результатам были рассчитаны координаты атомов, длины связей и валентные углы. Выявлено, что при вхождении в структуру разноразных атомов происходит искажение структуры за счет удлинения одной из связей Met-O<sub>4</sub> (2,86Å) в металл-кислородном полиэдре по сравнению с связью в CePO<sub>4</sub> (2,49 Å) (рис. 6).

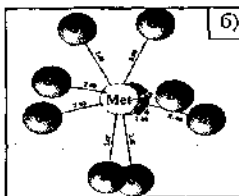
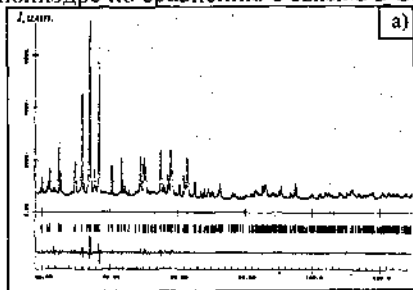


Рис. 6. Фосфат CaGdTh(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>  
 а) рентгенодифракционные спектры:  
 \* теоретический,  
 — экспериментальный  
 б) рассчитанные длины связей в Met-O<sub>4</sub> полиэдре

## 2.7. Определение степени окисления церия в фосфатах

В связи с возможностью восстановления церия Ce (IV) → Ce (III) при получении фосфатов было проведено определение его степени окисления в фосфатах вида B<sub>1,5(1-x)</sub>R<sub>3x</sub>M<sub>1,5(1-x)</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> методом рентгеноспектральной адсорбционной спектроскопии (XANES). Для синтеза образцов использовали следующие катионные составы и соотношения: Ca : Sm : Ce(IV) = 1:1:1 (1); Ca : Sm : Ce (IV) = 0.1 : 0.9 : 0.1 (2); Mg : Nd : Ce (IV) = 1: 1 : 1 (3). XANES спектры были получены с использованием синхротронного излучения (рис. 7). В качестве эталонов для определения церия в степени окисления (4+) использовали CeO<sub>2</sub> и Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, церия в степени окисления (3+) - Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O. Результаты линейной подгонки показывают, что в исследуемых фосфатах содержание Ce (IV) не превышает 15 % от общего. На основании полученных данных можно считать, что переход

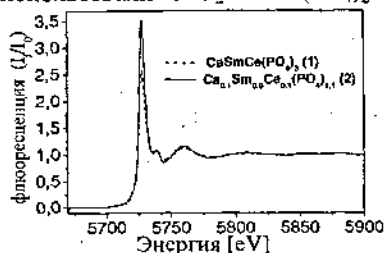


Рис. 7. XANES спектры образцов (1) и (2) реагентов.

Ce (IV) → Ce (III) в процессе синтеза возможен. Степень превращения зависит от выбранных технологических условий, в том числе от дисперсности исходных

реагентов.

## 2.8. Изучение устойчивости фосфатов лантанидов как перспективных форм для иммобилизации ВАО в экстремальных условиях (высокие температуры, радиация, водные среды)

### 2.8.1. Изучение теплового расширения

Фосфаты вида  $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Ln} = \text{Sm}(1), \text{Eu}(2), \text{Gd}(3)$  исследовали методом высокотемпературной рентгенографии в интервале температур от 25 до 1000 °С. Установлено, что фосфаты  $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_3$  с разными лантанидами имеют близкие значения коэффициентов теплового расширения  $\alpha$ :  $\alpha_a$  порядка  $1 \cdot 10^{-5}$  град $^{-1}$ ,  $\alpha_c$  порядка  $2 \cdot 10^{-5}$  град $^{-1}$ . Параметры элементарной ячейки с ростом температуры монотонно увеличиваются ( $\alpha_a > 0, \alpha_c > 0$ ), в интервале температур 400-600 °С наблюдается небольшой излом на кривых  $a = f(T)$  и  $c = f(T)$  (рис. 8).

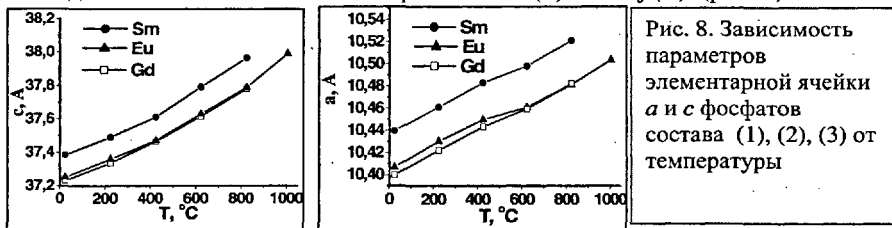


Рис. 8. Зависимость параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  фосфатов состава (1), (2), (3) от температуры

### 2.8.2. Изучение химической устойчивости

Фосфаты составов (1), (2), (3) были испытаны в дистиллированной воде. Опыты по выщелачиванию двухвалентных элементов проводили в динамическом режиме при температуре 90 °С в течение 14 суток. Скорость выщелачивания рассчитывали по формуле:  $R = m / c_{уд} \cdot s_{нов} \cdot \Delta t$ , где  $m$  – масса элемента (г), перешедшего за время  $\Delta t$  (сут) в раствор,  $c_{уд}$  – удельная концентрация элемента в твердой фазе (г/г твердой фазы),  $s_{нов}$  – площадь поверхности образца (см $^2$ ).

Минимальная скорость выщелачивания  $\text{Ca}^{2+}$  из образцов на 14 сутки составила  $1.49 \cdot 10^{-5}$  г/см $^2 \cdot$  сут для  $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  и  $1.56 \cdot 10^{-5}$  г/см $^2 \cdot$  сут для  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{PO}_4)_7$ .

### 2.8.3. Изучение радиационной устойчивости

Радиационные испытания проводили на ускорителе ARAMIS с использованием ионов золота для керамических образцов на основе фосфата  $\text{Ca}_9\text{Sm}(\text{PO}_4)_7$ . Для приготовления керамики порошок фосфата прессовали под давлением 10 МПа в виде таблеток и отжигали при температуре 800 °С в течение 2-3 часов. Время облучения составило 1-3 часа. Значения поглощенной дозы в пересчете на альфа частицы и число смещений на атом приведены в табл. 1. Число смещений на атом рассчитывали по формуле:

$$d_{ра,ионс} = (FE_{кин}f_i) / (2LE_d\rho_a)$$

где  $F$  – флюенс ионов Au, ион/см $^2$ ,  $E_{кин} = 78240$  эВ,  $f_i$  – доля энергии, идущей на смещения атомов,  $L$  – длина пробега ионов, мкм,  $E_d = 25$  эВ – средняя энергия смещения атома,  $\rho_a = 2.2$  г/см $^3$  – плотность облучаемого материала

На СЭМ изображениях образцов 3 и 4 после облучения наблюдается увеличение размера частиц, уменьшение расстояния между частицами, уменьшение пористости по сравнению с СЭМ до облучения (рис. 9). По данным РФА, относительная интенсивность рефлексов на дифрактограммах понижается (но не более чем на 30%) после облучения (рис. 9), также

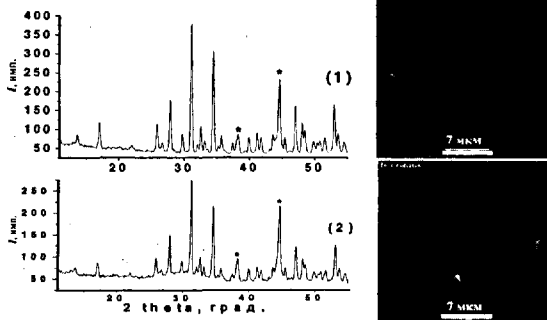
происходит небольшое (от 5 до 15 %) уширение пиков, следовательно, происходит понижение кристалличности.

В работе проведено сравнение радиационной устойчивости  $\text{Ca}_9\text{Sm}(\text{PO}_4)_7$  относительно других изучаемых потенциальных матриц. Структура витлокита демонстрирует высокую устойчивость под действием радиации.

Таблица 2. Условия облучения

образец	Доза симулированная П.д./г	Смещения на атом. др.
1	$1.20 \cdot 10^{18}$	0.081
2	$3.28 \cdot 10^{18}$	0.222
3	$2.47 \cdot 10^{19}$	1.672
4	$7.84 \cdot 10^{19}$	5.309

Рис. 9. Рентгенограммы и СЭМ изображения керамики до (сверху) и после (снизу) облучения.



## 2.9. Адаптация составов реальных радиоактивных отходов к фосфатам со структурой минерала монацита

С учетом полученных результатов и литературных данных нами реализован кристаллохимический подход в реальной системе.

Отходы экстракционной переработки ОЯТ ПО «Маяк», технологическую лантанид - актинидную фракцию (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Am, Cm, Pd, Al, Cr, Fe, Ni, Mn), адаптировали к одной из изучаемых структур – монациту. Вместо радиоактивных изотопов кюрия и америция использовали аналоги Eu, Gd. Для формирования ожидаемой структуры монацита дополнительно вводили катионы ( $\text{Ce}^{4+}$ ) и анионы ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). При синтезе соединения были использованы исходные реагенты и в виде растворов, и в виде твердых веществ. Из данных РФА следует, что фосфат со структурой монацита кристаллизовался при температуре 1300 °С. СЭМ исследования подтверждает, что доминирующей фазой является монацитоподобная (примеси Al-Fe фосфата и металлического палладия).

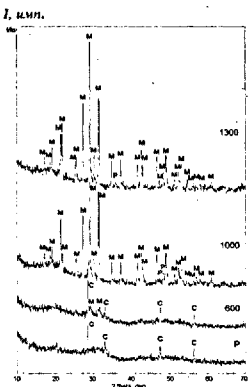


Рис. 10. Рентгенограммы образцов, выдержанных при T = 80, 600, 1000 и 1300 °С:

M- монацит, C -цирианит, P -Al-Fe-фосфат.

Таким образом, показана возможность реализации кристаллохимического подхода для технологии отверждения радиоактивных отходов.

## Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 3.1. Особенности вхождения лантанидов в фосфаты со структурами минералов монацита, циркона, лангбейнита, витлокита

В главе рассмотрены механизмы замещений катионов в рядах с изучаемыми структурами.

1. В ряду  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{RPO}_4$  – замена 2-валентного катиона на 3-валентный происходит по схеме  $3\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{R}^{3+} +$  с реализацией гетеровалентного изодиморфизма с образованием вакансий. В этом ряду двойные фосфаты кальция – лантанидов могут кристаллизоваться в структурных модификациях витлокита  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$  (аналог  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , пр.гр.  $R3c$ , к.ч.<sub>Ln</sub> = 8), эвлитина  $\text{Ca}_3\text{R}(\text{PO}_4)_3$  (аналог  $\text{Vl}_4(\text{PO}_4)_3$ , пр.гр.  $I43d$ , к.ч.<sub>Ln</sub> = 8), монацита  $\text{RPO}_4$  (аналог  $\text{CePO}_4$ , пр.гр.  $P2_1/n$ , к.ч. = 9) или циркона  $\text{RPO}_4$  (ксенотима) (аналог  $\text{YPO}_4$ , пр. гр.  $I4/amd$ , к.ч. = 8). Замещение кальция на трехвалентный лантанид в структуре витлокита возможно до состава:  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ , где  $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ . По-видимому, все лантаниды могут участвовать в образовании твердых растворов такого вида.

2. В ряду  $\text{EuPO}_4 - \text{YPO}_4$  реализуется изовалентный изодиморфизм с образованием модификаций двух структурных типов – монацита и циркона. При этом координационное число лантанида в  $\text{Met-O}_n$  полиэдрах изменяется от 9 до 8. Изменение структуры в ряду  $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)$  происходит при  $x = 0.5$ . Фосфат  $\text{Eu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}(\text{PO}_4)$  может существовать в обеих структурных модификациях. Средний радиус катионов соединения такого вида равен  $1.1 \text{ \AA}$  (структура монацита) или  $1.045 \text{ \AA}$  (структура циркона) и находится в пределах известных из литературы границ существования простых соединений  $\text{RPO}_4$  ( $1.11-0.98 \text{ \AA}$ ). В ряду  $\text{RPO}_4 - \text{VM}(\text{PO}_4)_2$  замещение трехвалентного катиона на 2- и 4-валентный происходит по схеме  $2\text{R}^{3+} \leftrightarrow \text{V}^{2+} + \text{M}^{4+}$  с реализацией гетеровалентного изоморфизма без изменения числа занятых позиций. Крайний член  $\text{RPO}_4$ , где  $\text{R}$  – крупный лантанид, имеет структуру монацита. Соединения другого крайнего члена  $\text{VM}(\text{PO}_4)_2$  имеют структуру брабантита, изоструктурного монациту (для  $\text{V} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{M} = \text{Th}, \text{U}$ ). При замещении крупного лантанида на двухвалентный магний, кальций, стронций, барий, кадмий и четырехвалентный (церий, торий, уран) элемент установлено образование твердых растворов до соотношения  $\text{V}:\text{R}:\text{M}$  равного 1:1:1. Далее, по-видимому, также могут существовать твердые растворы.

3. В ряду с мелкими лантанидами замещение их на церий, торий и 2-валентные катионы не установлено даже для небольших концентраций, несмотря на то, что средний эффективный радиус находится в известном из литературы интервале для простых ортофосфатов. Этот факт можно объяснить увеличением разницы размеров  $\text{V}^{2+}$  и  $\text{M}^{4+}$  катионов между собой.

4. В ряду  $\text{V}_2\text{V}'_{3/2}\text{M}_{1/2}(\text{PO}_4)_3 - \text{V}_2\text{V}'\text{R}(\text{PO}_4)_3$ , где  $\text{V} = \text{Ba}, \text{V}' = \text{Mg}; \text{R} = \text{Sm}, \text{Yb}; \text{M} = \text{Zr}$ , крайние члены кристаллизуются в структурном типе лангбейнита (аналог  $\text{K}_2\text{PrZr}(\text{PO}_4)_3$ , пр.гр.  $P2_1/3$ ). Образование непрерывного ряда твердых растворов происходит по принципу гетеровалентного изоморфизма с сохранением числа занятых позиций. С помощью кристаллохимического моделирования показано, что вхождение в структуру лангбейнита 2-, 3-, 4-валентных элементов совместно (без щелочных элементов) возможно только для изучаемых формульных типов.

### 3.2. Сравнение свойств соединений-матриц для длительного хранения и захоронения ВАО

В главе проведено сравнение характеристик устойчивости в экстремальных условиях, а также технологических приемов синтеза изучаемых лантанидсодержащих фосфатов с разными структурами между собой, а также с другими потенциальными матрицами. Результаты, характеризующие устойчивость изучаемых фосфатов, полученные в настоящей работе и известные из литературы, приведены в табл. 3. Отмечено, что все изучаемые соединения обладают приемлемыми характеристиками в соответствии с требованиями, предъявляемыми к материалам для иммобилизации отходов. Значения их характеристик и других потенциальных матриц сопоставимы.

Следует отметить высокую устойчивость фосфатов со структурой витлокита к действию радиации.

Таблица 3. Сравнение свойств фосфатных форм ВАО.

Свойства \ Структура	монацит	циркон	лангбейнит	витлокит
Температура образования, °С	1200–1400	1100	700	1000
Температура разложения, °С	> 2000	>2000	800	1250
ТКЛР·10 <sup>-5</sup> , град <sup>-1</sup>	0.9	0.56	0.5-1.2	1.1
Скорость выщелачивания 2-вал. элементов, R г/см <sup>2</sup> ·сут	2 · 10 <sup>-6</sup>	-	1 · 10 <sup>-6</sup>	1.5 · 10 <sup>-5</sup>
Доза, необходимая для аморфизации, αГ	3 · 10 <sup>14</sup>	10 <sup>19</sup>	-	>7.8 · 10 <sup>19</sup>

## Выводы

1. На основании кристаллохимического подхода рассчитаны формульные типы соединений, содержащих 2-, 3-, 4-валентные элементы, в том числе, f-элементы (Lp, Th, U), со структурами минералов монацита, циркона, лангбейнита, витлокита.
2. Синтезированы соединения рассчитанных формульных составов  $V_{1.5(1-x)}R_{3x}M_{1.5(1-x)}(PO_4)_3$  (1),  $R_{1-x}R_xPO_4$  (2),  $B_2V_{1+0.5(1-x)}R_xM_{0.5(1-x)}(PO_4)_3$  (3),  $V_9V_{1.5(1-x)}R_x(PO_4)_7$  (4) В = Mg, Ca, Sr, Ba, Cd; R = Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb, Y; M = Ce, Th, U, Zr. Оптимизированы методики синтеза; для фосфатов ряда (2) добавлена стадия прессования, ряда (1) использован метод горячего прессования для снижения температуры синтеза и метод синтеза из сплавленных оксидов – для повышения дисперсности исходных реагентов.
3. Экспериментально подтверждено образование фосфатов ожидаемого состава и строения с помощью методов ИК, РФА, СЭМ, электронного микроскопического анализа, рентгеновской абсорбционной спектроскопии XANES. Установлено, что часть Ce (4+) в фосфатах со структурой монацита восстанавливается в процессе синтеза до Ce (3+). Массовая доля Ce (4+) зависит от способа получения соединений и достигает 0.15.

4. В результате уточнения структуры соединения  $\text{CaGdTh}(\text{PO}_4)_3$  методом Ритвельда установлено более значительное искажение тетраэдров  $\text{PO}_4$ , по сравнению с тем, что имеет место в структуре номинального монацита  $\text{CePO}_4$  вследствие замены катиона  $\text{Ce}^{4+}$  на катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Th}^{4+}$  меньшего радиуса; установлены температурные и концентрационные интервалы существования изучаемых фосфатов.
5. В результате комплексного исследования фосфатов со структурой витлокита определены тепловое расширение фосфатов вида  $\text{Ca}_2\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$  в интервале температур 25-1000°C (ТКЛР  $\alpha_{\text{ср.}} = 1.28 \cdot 10^{-5}$  град<sup>-1</sup>), скорости выщелачивания ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (около  $1.5 \cdot 10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup>·сут)) и радиационная устойчивость фосфата  $\text{Ca}_2\text{Sm}(\text{PO}_4)_7$ : образец, облученный ускоренными ионами золота до дозы  $7.84 \cdot 10^{19}$  альфа-частиц/г (~5.3 dra), в основном сохранил кристаллическую структуру, что превышает показатели устойчивости для ранее изученных соединений со структурами монацита, циркона и др.
6. Проведен анализ типов изоморфизма катионов 2-, 3-, 4-валентных элементов в изучаемых структурах и сравнительный анализ свойств, на основании которого рассчитан состав монацитовой керамики для иммобилизации РЗЭ-актинидной фракции ВАО.
7. Синтезирована керамика на основе монацита, содержащая имитатор РЗЭ-актинидной фракции ВАО. Образование основной целевой фазы монацита подтверждено рентгенодифракционными и электронно-микроскопическими данными.
8. Проведен сравнительный анализ свойств полученных соединений и других потенциальных матриц для иммобилизации ВАО. Наряду с другими фосфатными керамиками, разрабатываемых в качестве устойчивых форм хранения и изоляции ВАО, в настоящей работе впервые показана достойная роль кристаллических фосфатов со структурой лангбейнита (которая ранее рассматривалась только для иммобилизации ВАО в присутствии щелочных катионов) и витлокита.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:**

1. Орлова А.И., Китаев Д.Б., Орлова М.П., Кеменов Д.В., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г., Куражковская В.С. Получение и кристаллохимические свойства фосфатов  $\text{V}^{\text{IV}}\text{R}^{\text{III}}\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ , содержащих f-, d- и щелочноземельные элементы // Радиохимия. 2003. Т.45. № 3. С. 97-102.
2. Орлова А.И., Спиридонова М.Л., Орлова М.П., Петьков В.И., Кабалов Ю.К., Зубкова Н.В., Куликов И.А., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г. Фосфат церия-кадмия (IV)  $\text{Cd}_{0.5}\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ . Кристаллическая структура и физико-химические свойства // ЖНХ. 2004. Т.49. №9. С. 1442-1449.
3. Орлова А.И., Китаев Д.Б., Орлова М.П., Вопилина Е.В., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г. Разработка термостойких фосфатных керамических материалов с регулируемым тепловым расширением // Международная научно-техническая конференция по современным материалам и технологиям, г. Пенза, 28-31 мая 2002. Сборник трудов. С. 38-41.



4. Орлова А.И., Орлова М.П., Дорохова Г.И., Кабалов Ю.К., Гобечия Е.Р. Синтез и структура нового фосфата тория  $\text{CaGdTh}(\text{PO}_4)_3$  // Кристаллография. 2005. Т.50. №1. С.48-51.
5. Орлова А.И., Орлова В.А., Орлова М.П., Быков Д.М., Стефановский С.В., Стефановская О.И., Никонов Б.С. Кристаллохимический принцип при формировании монофазных фосфатных керамик минералоподобного строения для иммобилизации радиоактивных отходов // Радиохимия. 2006. Т. 48. №4. С. 297-304.
6. Орлова А.И., Орлова М.П., Соловьева Е.М., Логинова Е.Е., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г., Стефановский С.В., Демарин В.Т. Лантаноиды в фосфатах со структурой минерала витлокита (аналог  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 6. С. 504-509.
7. Orlova A.I., Kitaev D.B., Orlova, M.P., Bykov D.M., Orlova V.A., Tomilin S.V., Lizin A.A., Lukinich A.N., Stefanovskiy S.V. Synthesis and investigation of the new phosphates of Th, U, Np, Pu, Am and lanthanides with monazite, zircon, kosnarite and langbeinite mineral like structures // Recent Advances in Actinide Science, ed. R. Alvarez, N. D. Bryan and I. May, RSC Publishing, Cambridge. 2006. P. 454-456.
8. Orlova M., Kitaev D., Orlova A. Development of phosphates containing neutron absorber elements // Third International Conference on Inorganic Materials. 7-10 September, 2002, Konstanz, Germany. Programme and Abstracts. P. 115.
9. Орлова М.П., Китаев Д.Б. Торий, уран, лантаноиды в фосфатах со структурой минерала монацита, кристаллохимическое исследование новых соединений // Вторая молодежная научно - техническая конференция: ядерно- промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы", 2003, 21-24 апреля. г. Озерск. Сборник тезисов. С. 190.
10. Орлова А.И., Орлова М.П., Китаев Д.Б., Кабалов Ю.К. Кристаллохимические исследования новых фосфатов РЗЭ, тория и урана со структурой минералов монацита и коснарита // III Национальная кристаллохим. конференция. 19-23 мая 2003, г. Черноголовка. Сборник тезисов. С.127.
11. Балахонов В. Г., Беклемышев Г.В., Загуменнов В.С., Орлова М.П., Орлова В.А., Орлова А.И. Очистка ЖРО методом фосфатного осаждения // III сессия молодежной школы-семинара "Экологическая и промышленная безопасность", 17-21 ноября 2003. г. Саров. Сборник тезисов. С. 24.
12. Орлова А.И., Орлова М.П., Китаев Д.Б., Гобечия Е.Р., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г., Куражковская В.С. Структурообразование в фосфатах f-элементов (III, IV) лантаноиды в фосфатах со структурой минерала монацита, кристаллохимическое исследование новых соединений // Четвертая Российская конференция по радиохимии. «Радиохимия-2003», г. Озерск. Сборник тезисов. 2003. С. 48.
13. Orlova M. New phosphates of Th, U, Lanthanides (III) and (IV) with the monazite structure as form of the radwaste immobilization // Alternative Nuclear Waste Form Conference, January 18-23, 2004, Alaska, USA. Book of abstract.

14. Орлова М.П., Китаев Д.Б., Гобечия Е.Р. Лантаноиды (3+), торий и уран в фосфатах со структурой минерала монацита, циркона и косларита // Школа по радиохимии, 23-28 августа 2004, г. Озерск. Сборник тезисов. С. 98.
15. Орлова А.И., Орлова М.П., Стефановский С.В., Стефановская О.И., Шиков Б.С. Кристаллохимический принцип при проектировании минералоподобных фосфатных керамик для иммобилизации радиоактивных отходов // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005», 12-15 апреля 2005, Москва. Сборник тезисов. С. 152.
16. Orlova A.I., Kitaev D.B., Orlova M.P., Bykov D.M., Orlova V.A., Tomilin, S.V., Lizin, A.A., Lukinich, A.N., Stefanovskiy S.V. Synthesis and investigation of the new phosphates of Th, U, Np, Pu, Am and lanthanides with monazite, zircon, kosnarite and langbeinite mineral like structures // The 7<sup>th</sup> International Conference "Actinides-2005", 4-8 July, Manchester, UK. Book of abstracts. P. 123.
17. Orlova A.I., Orlova V.A., Orlova M.P., Stefanovsky S.V., Stefanovskaya O.I., Nikonov B.S. Development of phosphate crystalline materials for radioactive wastes solidification towards increasing the ecological safety of their storage and disposal // 5<sup>th</sup> International Symposium on Inorganic phosphate materials'05, 6-8 September 2005, Kasugai, Japan. Book of abstracts. P. 123.
18. Орлова А.И., Орлова М.П., Логинова Е.Е., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г., Стефановский С.В. Изучение фосфатов со структурой минерала витлокита для иммобилизации радиоактивных отходов // Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии «ЕСЭМПГ-2006». 18-19 апреля 2006. Москва. Сборник тезисов. С. 58.



---

Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 1. Заказ 1576. Тираж 100.

---

Типография Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского  
Лицензия № 18-0099  
603000, Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37.