

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский Государственный университет
имени М.В.Ломоносова»**

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Направление ГЕОЛОГИЯ

Кафедра КРИСТАЛЛОГРАФИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ (магистерская) РАБОТА

Сравнительная характеристика твердых растворов редкоземельных фосфатов
как возможных матриц для иммобилизации радиоактивных отходов.

Студентка: Уланова Амина Сергеевна

Заведующий кафедрой: чл.-кор. РАН, д.х.н. Ерёмин Н.Н.

Руководители: чл.-кор. РАН, д.х.н. Ерёмин Н.Н.

к. х. н. Петров В. Г.

Рецензент: к. г-м н. Аксёнов С. М.

Москва, 2020 г.

Оглавление

1. ВВЕДЕНИЕ.....	2
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФОСФАТОВ – МОНАЦИТА, КСЕНОТИМА И РАБДОФАНА	6
1.2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНАЦИТОВ И КСЕНОТИМОВ.....	11
1.3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ	19
ГЛАВА 2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВХОЖДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПЛУТОНИЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ КСЕНОТИМЫ TRPO₄.....	22
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ВКЛЮЧЕНИЯ ТОРИЯ И КАЛЬЦИЯ В СТРУКТУРУ ЛАНТАНОВОГО МОНАЦИТА	29
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	33

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема утилизации высокоактивных радиоактивных отходов является одной из важнейших задач, стоящих перед современной мировой экологией. Несмотря на значительные успехи в этой сфере проблема разработки методов прогноза радиационной устойчивости материалов на длительный период времени (десятки тысяч лет) до сих пор окончательно не решена. Основной причиной является то, что действие на образец больших доз облучения на протяжении короткого интервала времени отличается от действия на образец радиоактивных элементов на протяжении длительного времени. Поэтому для исследования механизмов повреждения минералов, формирования дефектов в минералах, процессов релаксации их структуры, а также взаимосвязи физических свойств минералов с их радиационной устойчивостью на протяжении нескольких последних десятилетий наряду с экспериментальными методами используют и методы компьютерного моделирования. [Гречановский и др., 2016]

Ранее, используя комплекс теоретических и экспериментальных методов, были проведены работы над монацитом и частично с ксенотимом. С помощью программы GULP были уточнены кристаллические структуры редкоземельных фосфатов; Проведён критический анализ существующих моделей межатомных потенциалов для моделирования монацитов, разработка собственной модели потенциалов с эффективными зарядами на атомах $q(\text{Me}) = 1.6 e_0$, $q(\text{P})=1.2 e_0$, $q(\text{O}) = -0.7 e_0$ для моделирования редкоземельных фосфатов всех редкоземельных элементов, а также иттрия и плутония; Расчет энергий образования собственных и примесных дефектов в монацитах разного состава, оценка параметров взаимодействия, параметров асимметрии и энтальпии смешения для всех возможных бинарных и некоторых тройных составов твердых растворов монацитов.

Это определило цели настоящей работы:

Используя комплекс теоретических и экспериментальных методов провести сравнительный анализ кристаллических матриц переменного

состава на основе ксенотима с целью их возможного использования в качестве консервирующих матриц для утилизации высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) и сопоставить полученные результаты с монацитом.

Для этого были решены следующие задачи:

1) Расчёт энергетических параметров вхождения примесей плутония в редкоземельные ксенотимы TRPO_4

2) Построение тройной диаграммы энтальпии смешения и сольвуса твёрдого раствора $\text{LuPO}_4 - \text{PuPO}_4 - \text{TbPO}_4$

3) Сопоставить результаты энергетических расчетов в пределе бесконечного разбавления с расчётами в репрезентативных сверхъядчейках на суперкомпьютерном комплексе МГУ.

4) Проведение серии молекулярно-динамических расчётов в суперъядчейках ксенотимов переменного состава на суперкомпьютерном комплексе МГУ для сравнительной оценки их радиационной устойчивости.

6) Синтез и анализ образцов монацита с общей формулой $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_{0.5x}\text{Th}_{0.5x}\text{PO}_4$ с различным содержанием кальция и тория ($x=0.1-0.5$).

5) Сравнение теоретических выводов с экспериментальными наблюдениями.

Личный вклад

Автором, под руководством члена-корреспондента РАН, доктора химических наук Ерёмкина Николая Николаевича и кандидата химических наук Марченко Екатерины Игоревны, были выполнены: расчет энергий образования собственных и примесных дефектов в ксенотиме для всех составов; оценка параметров взаимодействия, параметров асимметрии и энтальпии смешения для всех возможных бинарных и некоторых тройных составов твердых растворов ксенотимов; воспроизведение кристаллических структур и физических свойств ксенотимов.

Также, под научным руководством кандидата химических наук, доцента Петрова Владимира Геннадиевича, произведёны синтез монацита в лаборатории кафедры радиохимии химического факультета МГУ имени М.В.

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, а также на кафедре радиохимии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова. Часть вычислений проводилась с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Апробация работы

По материалам работы:

1) Опубликованы следующие статьи:

- Опубликована статья в журнале Вестник филиала МГУ в Душанбе Т.1 №2 <https://istina.msu.ru/publications/article/72630072/> «Разработка модели межатомных 5 потенциалов и атомистическое моделирование кристаллических структур монацитов легких редкоземельных элементов» авторы - Еремин Н.Н., Уланова А.С., Марченко Е.И.
- В журнале Computational Materials Science, издательство Elsevier BV (Netherlands), том 157, с. 43-50 «Solid solutions of monazites and xenotimes of lanthanides and plutonium: Atomistic model of crystal structures, point defects and mixing properties» авторы Еремин Н.Н., Марченко Е.И., Митрофанов А.А., Петров В.Г, Уланова А. С.
- В сборнике Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation, серия Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences, место издания Springer Nature Switzerland «A new self-consistent interatomic potential set for structure modeling of monazites and xenotimes with variable composition» авторы Еремин Н.Н., Марченко Е.И., Уланова А. С.
- В сборнике Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation, серия Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences, место издания Springer Nature Switzerland «Crystallochemical analysis of actinoids diffusion path in the structures of light rare earth monazites» авторы Еремин Н.Н., Марченко Е.И., Муромцев Н. А., Уланова А. С.

- В сборнике *Проблемы кристаллологии* серия *Выпуск 7*, место издания *КДУ Москва*, с. 16-29 «Теоретическая оценка энергетики вхождения примеси плутония в фосфаты со структурой монацита, ксенотима и рабдофана» авторы Еремин Н.Н., Марченко Е.И., Михайлова П. С., Уланова А. С.

2) Доклады на конференциях:

- IX Всероссийская молодежная научная конференция "Минералы: строение, свойства, методы исследования" 5-8 февраля 2018 Екатеринбург, Россия. «Разработка библиотеки межатомных потенциалов для структурного моделирования монацитов и ксенотимов переменного состава» (устный) докладчик - Уланова А.С.
- XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов" Секция "Геология" 9-13 апреля 2018 Московский Государственный университет имени М.В.Ломоносова. Геологический факультет, Россия «Структурные характеристики монацитов и ксенотимов лантаноидов и актиноидов по данным атомистического расчета» (устный) Докладчики - Уланова А.С., Михайлова П.С.
- XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2019", МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия, 8-12 апреля 2019. «Распределение примесей плутония между полиморфными модификациями редкоземельных фосфатов» (устный) Докладчики - Уланова А.С., Михайлова П.С.
- Кристаллохимия в пространстве и времени, Москва, Россия, 29 ноября 2019. «Энергетические параметры вхождения примесей плутония в редкоземельные ксенотимы $TRPO_4$ » (Стендовый) Авторы: Уланова А.С., Еремин Н.Н.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФОСФАТОВ – МОНАЦИТА, КСЕНОТИМА И РАБДОФАНА

Природные фосфаты относительно редки и в настоящее время этот класс насчитывает около 400 самостоятельных минеральных видов. Наиболее распространенным среди них является апатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_2(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ (греч. «апатио» – обманываю). Встречается почти во всех типах горных пород, но в виде одиночных мелких кристаллов и зерен. Фосфаты делят на водные и безводные. Последние более устойчивы. Кроме апатита среди фосфатов, выделяют так же ксенотимы ($\text{Y}[\text{PO}_4]$), монациты ($\text{Ce}[\text{PO}_4]$), бирюзу ($\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и пироморфиты ($\text{Pb}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$). Во всех структурах данного класса фосфор находится в кислородном тетраэдре. Это связано с ковалентной связью по донорно-акцепторному механизму. В отличие от силикатов, фосфаты участвуют в структурах минералов, как самостоятельные компактные группировки атомов, в виде тетраэдров не связанных между собой, это связано с его химическим строением: в тетраэдре PO_4 все 4 связи - σ , а π -связь равномерно распределена между всеми 4-мя O, делая тем самым связи P-O внутри тетраэда прочнее, чем на мостиках вне тетраэдра

Среди природных фосфатов одними из наиболее известных и распространенных являются монациты и ксенотимы с общей формулой $\text{TR}[\text{PO}_4]$ (TR - лантаноид), а так же открытые относительно недавно водные и безводные рабдофаны с общей формулой $\text{TR}[\text{PO}_4] \times n\text{H}_2\text{O} (n \leq 2)$.

Группа монацита объединяет ортофосфаты, содержащие лёгких и относительно более крупные редкоземельные элементы (La-Gd) эти соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии. Чаще всего эти минералы встречается в природе в виде рассыпного песка. Их цвет изменяется от светло-жёлтого до красно-бурого, коричневого, так же встречаются разновидности белого, зеленоватого оттенка и даже чёрные. В

промышленности монацит является одним из источников получения тория и лёгких лантаноидов. В структурном типе монацита (рис. 1а) изолированные PO_4 -тетраэдры (расстояние P-O $\sim 1.53 \text{ \AA}$) связаны между собой девяти-вершинниками TR_2O_9 (расстояние TR-O $\approx 2.40 \sim 2.80 \text{ \AA}$), объемом от 29 до 33 \AA^3 с расстояниями TR-O $\approx 2.40 - 2.80 \text{ \AA}$, которые могут служить позицией для изоморфного внедрения актиноидов. Все атомы находятся в общих позициях кристаллической структуры, число формульных единиц на ячейку $Z=4$ [Ni Y., Hughes J.M. 2005].

Известно, что с повышением атомного номера в ряду редкоземельных элементов происходит лантаноидное сжатие. Таким образом, структурный тип монацита закономерно сменяется на родственный ему структурный тип ксенотима (рис. 1б). В структуре ксенотима изолированные тетраэдры PO_4 с четырьмя структурно-эквивалентными расстояниями P-O $\approx 1.54 \text{ \AA}$ связаны между собой додекаэдрами Сиамеса TR_2O_8 существенно меньшего, чем в монацитах, объема: \approx от 21 до 24 \AA^3 . В структуре наблюдаются две серии межатомных расстояний TR-O: $4 \times \text{TR-O}(1)$ и $4 \times \text{TR-O}(2) \approx$ от 2.30 до 2.39 \AA . Все атомы находятся в частных позициях кристаллической структуры, $Z=4$ [Ni Y., Hughes J.M. 2005]. Ксенотим изоструктурен циркону ZrSiO_4 . В промышленности ксенотимы используют в качестве сырья для получения иттрия и тяжёлых лантаноидов.

Группа рабдофана объединяет гексагональные фосфаты лёгких лантаноидов, данный структурный тип расшифровали относительно недавно. Кристаллы рабдофана коричневые, розоватые или желтовато-белые. Изначально эту группу считали монацитом в гексагональной модификации. Действительно по химическому составу и происхождению структура схожа с монацитом, к тому же, после эксперимента в [Mooney, at all, 1950] [Mesbah, A., at all, 2014] установили, что при умеренной смене температур при дегидротации рабдофана происходит переход из гексагональной структуры в моноклинную. Структура гидротированного рабдофана представляет собой гетерополиэдрический каркас из гексагональных колец восьмивершинников

TR-O (расстояние TR-O \approx 2.36-2.70 Å) и отдельных PO₄-тетраэдров (расстояние P-O \approx 1.55 Å). Полости колец заполняются молекулами воды. В случае безводного рабдофана (рис. 1в) расстояния меняются крайне незначительно: P-O \approx 1.54 Å, а TR-O \approx от 2.39 до 2.77 Å.

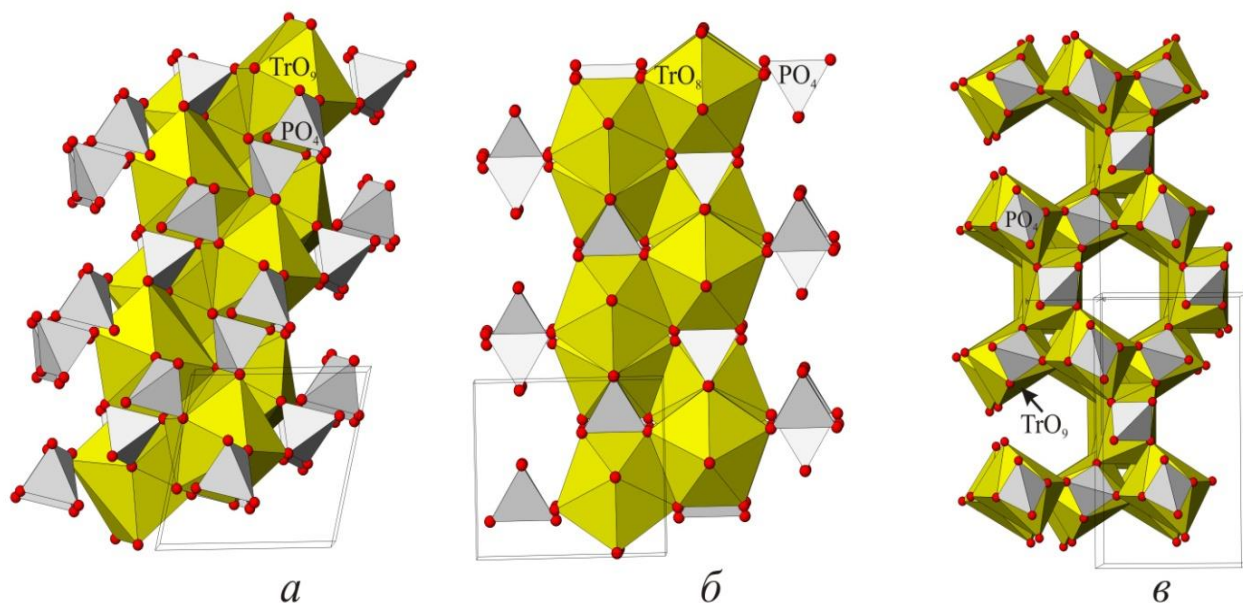


Рис. 1а. Структура монацита (пр. гр. $P2_1/n$). Вид в плоскости $\approx [001]$. Выделена элементарная ячейка.
 Рис. 1б. Структура ксенотима (пр. гр. $I4_1/amd$). Вид в плоскости $\approx [110]$. Выделена элементарная ячейка.
 Рис. 1в. Структура безводного рабдофана. Вид в плоскости $\approx [110]$. (пр. гр. $C2$) Выделена элементарная ячейка.

Природные монациты характеризуются примесью актиноидов Th и U. В отличие от изоструктурного ксенотиму циркона ZrSiO₄, монацит и ксенотим редко находятся в метамиктном состоянии [Meldrum A., 1997], поэтому эти природные фосфаты (и их синтетические аналоги) часто рассматривают в качестве потенциальных матриц для иммобилизации радиоактивных отходов. Для возможного использования к таким матрицам предъявляются следующие жёсткие условия: они должны иметь

значительную изоморфную емкость в отношении актиноидов, а также сохранять радиационную и химическую устойчивость на протяжении длительного времени эксплуатации [Юдинцев С.В., 2014]. Ряд экспериментальных исследований по изучению радиационной устойчивости монацита и ксенотима показал, что фосфаты содержащие лёгкие редкоземельные элементы в структурном типе монацита, являются более радиационно устойчивы, в отличие от фосфатов содержащих в себе тяжёлые лантаноиды в структурном типе циркона-ксенотима [Meldrum A., 1997, 1999].

подавляющее большинство минералов представляет собой не чистые стехиометрические соединения, а твёрдые растворы не имеющие строгой упорядоченной периодичности. Природные представители групп монацита, ксенотима и рабдофана также характеризуются переменным составом, содержащим практически полный ряд редкоземельных элементов, а также некоторые актиноиды. При этом экспериментальными и теоретическими методами фиксируется существенное отличие физических свойств соответствующих изоморфных рядов от исходных стехиометрических веществ.

В экспериментальных исследованиях образцов содержащих радиоактивные вещества, сложно воспроизводить те физические процессы, которые проявляются в природе на протяжении геологического времени. Например, в лаборатории невозможно воспроизвести воздействие альфа-частиц и ядер радиоактивных элементов на кристаллические структуры на отрезке времени длиной в миллионы лет. В связи с этим, исследователи часто вынуждены прибегать к различным теоретическим расчётам, которые в силах дополнять (и даже заменять собой) экспериментальные данные. В частности, достаточно достоверную информацию о ряде физических свойств редкоземельных ортофосфатов можно получить теоретически с помощью полуэмпирического структурного моделирования методом межатомных потенциалов, а информацию о радиационной устойчивости соединения – с помощью метода молекулярной динамики (МД). Отметим, что для изучения

свойств этих минералов полуэмпирическое структурное моделирование можно использовать с большой эффективностью, так как большая схожесть свойств редкоземельных соединений со структурными типа монацита и ксенотима (а также родственных им изоструктурных соединений, содержащих актиноиды) позволяет с успехом применять принцип трансферабельности (переносимости) параметров межатомных потенциалов.

1.2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНАЦИТОВ И КСЕНОТИМОВ

Методы компьютерного моделирования с каждым днём становятся всё совершенней, особенно в области естествознания и прикладной математики. Благодаря компьютерному моделированию у исследователей появилась возможность строить и рассчитывать кристаллохимические модели для соединений, ещё не обнаруженных в природе, предсказывать существование неизвестных экспериментальной науке объектов и закономерностей. Оно уже успело стать неотъемлемой частью современной науки, и с появлением всё больших вычислительных мощностей его значимость только возрастает.

В современной кристаллохимии основополагающим общим принципом, используемым в методах компьютерного моделирования, является принцип минимума свободной энергии: при данных значениях температуры и давления из всех возможных вариантов расположения атомов в структуре будет реализован тот, что обладает минимальной свободной энергией. Помимо минимизации энергии для того, чтобы найти наиболее устойчивый вариант кристаллической структуры, нужно произвести расчеты физических и термодинамических свойств, являющихся функционалами энергии межатомного взаимодействия.

Первый этап построения и анализа кристаллических структур реализуется согласно пяти правилам строения существенно ионных кристаллов, разработанным Л. Полингом [Полинг Л., 1929]. Схему методов и приёмов для предсказания наиболее вероятной структуры соединения с заданным химическим составом была предложена Урусовым в 2004 году [Урусов В.С., 2004]:

1. Благодаря топологическому отбору относительно небольшое число сочетаний основных структурных элементов устойчиво повторяется в кристаллических структурах. Число топологически различных структурных единиц в кристалле стремится к минимуму, в соответствии с пятым правилом экономичности Л. Полинга [Урусов В.С., 2004].

2. Простые геометрические приемы (принципов плотнейшей упаковки, диаграмм сортировки структурных типов и др.) используют для построения пробной структуры. Атомы или молекулы стремятся заполнить пространство наиболее плотно и симметрично, как следствие, ограничивая многообразие кристаллических структур. Таким образом, роль теории плотнейших упаковок значительна в описании и топологическом конструировании кристаллических структур, особенно ионных и интерметаллических соединений [Урусов В.С., 2004].

3. Среди симметричных и геометрических ограничений возникает резкое предпочтение одних пространственных групп симметрии другим. Так, в работах Урусова В.С. и Надежиной Т.Н. [Урусов и Надежина 2006, 2009] использовались структурные данные ICSD, MINCRYST и др. На основе большого статистического материала было выявлено не более четверти из двухсот тридцати аналогов (219 без учета энантиоморфных аналогов) пространственных групп симметрии используются структурами минералов и не более половины занимают существенную роль в неорганической кристаллохимии (4 пр. гр. не используются при построении кристаллов совсем). Также было установлено, что лишь десятая часть (24) всех пространственных групп (с заселенностью более 1 %) относится к наиболее симметричным (голоэдрическим и центросимметричным) классам во всех семи сингониях.

4. На основе принципов электронейтральности и наилучшего валентного и координационного баланса используется анализ критериев вероятности реализации топологической схемы. Такой анализ сопровождается построением матриц связанности, графов связей, нахождением валентностей и идеальных (ненапряженных) длин связей. Сравнение различных моделей на основе критериев минимума дисторсии связей и полиэдров и максимума энтропии [Урусов В.С., 2004].

5. Применяя целый ряд эмпирических и полуэмпирических методов (методы напряженных связей, DLS, VLS, DVLS) можно уточнить наиболее вероятную

топологическую конструкцию [Урусов В.С., 2004]; [Урусов В.С., и Дубровинские Л.С. и Н.В., 1989].

6. Поиск атомной конфигурации, который отвечает минимальной энергии сцепления кристалла. Компьютерное моделирование структуры и свойств (упругих, термодинамических и др.) с использованием атомистических потенциалов межатомного взаимодействия. [Урусов В.С., 2004].

7. Квантово-механические расчеты «из первых принципов», дающие как атомную структуру, отвечающую минимуму энергии электронно-ядерного ансамбля, так и распределение электронной плотности и все основные свойства кристалла [Урусов В.С., 2004].

По завершению построения топологической схемы кристаллической структуры с заданным химическим составом, возникает следующая задача - уточнение данной схемы путем определения размеров отдельных деталей и элементарной ячейки кристалла. Для этой задачи существует несколько способов решения это:

- процедура DLS (Distance-Least-Squares) – геометрическая оптимизация структуры - ее сближение методом МНК с заданным исходным набором межатомных расстояний [Meier W.M., Villiger H., 1969; Bau W.H., 1977],

- метод валентности связи (MBC) – современная интерпретация второго правила Полинга [Brown I. D., 1977; Урусов В.С., Орлов И.П., 1999; Brown I.D., 2009, 2010].

Но даже эти совершенные геометрические методы конструирования кристаллических структур дают лишь приближенные условия устойчивости атомных конфигураций. По этой причине сложность расчётов значительно повышается, из чего следует то, что относительно точный результат можно получить только для достаточно простых кристаллических систем. Полуэмпирические же методы не учитывают взаимодействия внутри атома. Таким образом, минимизация энергии межатомного взаимодействия используется для моделирования свойств и структур многих кристаллов.

Стоит заметить, что методом кватовохимических расчётов получаются более точные результаты, однако в основе современной квантовой химии лежит уравнение Шредингера. Хотя его и не трудно записать даже для молекулы из нескольких сотен атомов, однако, численное решение - крайне сложная задача.

В современных полуэмпирических расчетах кристаллических структур атомы наделены эффективными зарядами, отличными от формальных значений. Величины этих зарядов зависят от степени ионности - ковалентности химических связей и могут изменяться от нуля (для ковалентных соединений) до значений формальных зарядов (для ионных кристаллов). Кроме кулоновского взаимодействия всех эффективных зарядов между собой, в короткодействующих потенциалах межатомного взаимодействия учитывается отталкивание электронных оболочек атомов и дисперсионные взаимодействия между атомами. Наибольшее распространение получили парные потенциалы вида:

$$\text{а) Букингема: } V(r) = A \cdot \exp(-r/\rho) - C \cdot r^{-6} + D \cdot r^{-12}, \quad (1)$$

где r – расстояние между двумя атомами (Å), A – предэкспоненциальный множитель для члена, характеризующего межатомное отталкивание (eV), ρ – параметр жесткости связи (Å), C и D – силовые параметры Ван-дер-Ваальсового взаимодействия (eV·Å⁶) и (eV·Å¹²), соответственно;

$$\text{б) Морзе: } V(r) = D_M \cdot [\exp(-2\alpha(r-r_0)) - 2\exp(-\alpha(r-r_0))], \quad (2)$$

где три варьируемых параметра потенциала D_M (eV), α (Å⁻¹) и r_0 (Å) имеют стартовый физический смысл энергии диссоциации связи между атомами, параметр «мягкости» химической связи и оптимальной длины межатомного контакта, соответственно [Урусов В.С., 2012].

Для уточнения параметров потенциалов существует схема оптимизации основанных на экспериментальных данных по свойствам кристаллов, экспериментах по образованию дефектов, а так же упругие и диэлектрические константы, величины теплоемкости и энтропии при

заданной температуре. Данная схема изображена в виде блок-диаграммы, приведенной на рис.2 , которая приведена в [Урусов В.С., 2012].

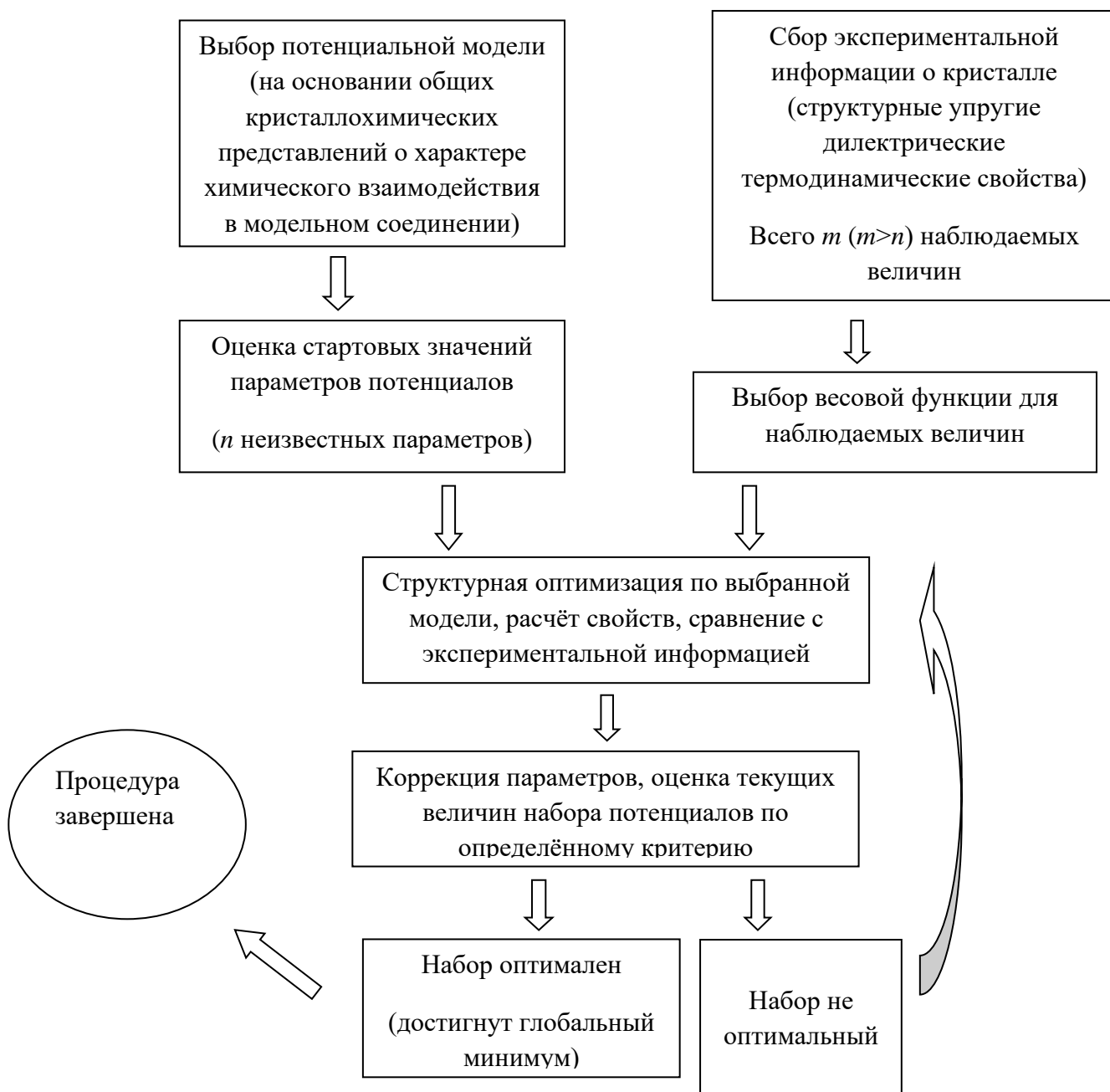


Рис 2. Схема проведения оптимизации параметров межатомных потенциалов [Урусов В.С., 2012].

Успех данной схемы достигается путём правильно заданных стартовых величин, что свою очередь позволит воспроизвести целый набор кристаллических свойств.

Для решения последующих расчетных задач (моделирование структур переменного состава, возможность рассчитывать гетеровалентные изоморфные замещения) желательно использовать так называемый согласованный набор межатомных потенциалов, который может быть применен для любого переменного состава. Это накладывает на разрабатываемую модель дополнительные ограничения, а именно: форма потенциала для изоморфно замещающих друг друга атомов должна быть аналогичная, параметры общих потенциалов взаимодействия, например, Р-О и О-О для монацитов разного состава также должны быть одинаковы. Кроме того, атомы одной валентности должны иметь одинаковый эффективный заряд, а при гетеровалентных замещениях баланс атомных зарядов должен строго соблюдаться.

В литературе моделирование кристаллических структур монацита и ксенотима, проводилось достаточно редко и не очень успешно [Гречановский А.Е., и др. 2013; Rabone J.A.L., 2006]. Среди согласованных наборов потенциалов для монацитов, известных в литературе получила работа [Pedone A., 2006]. В этом наборе используется фиксированная степень ионности f всех химических связей (все формальные заряды атомов умножаются на 0,6). В качестве парных потенциалов используется потенциал Морзе (2) с добавлением экспериментальных структурных значений монацита La-Gd ряда из работы. Показано, что предложенная модель успешно воспроизводит структурные и механические свойства достаточно широкого круга частично ионных соединений (оксиды и силикаты, в которых заряды атомов существенны, но сильно меньше их формальных валентностей). Но данные расчёты проводились используя только геометрические структурные характеристики соответствующих полупрозрачных оксидов: Gd_2O_3 , Nd_2O_3 и Er_2O_3 , а для связи Р-О завышена степень ионности ($f=0.6$), что приводит к неудачному описанию структурных и упругих характеристик $GdPO_4$ -монацита.

В связи с такой относительной неудачей моделирования монацита был проведён поиск альтернативного набора межатомных потенциалов, который лучше бы воспроизводил экспериментальные характеристики монацита. Об этом мы писали в [филиала МГУ в Душанбе 2017, Еремин Н.Н. и др.]. Все расчеты осуществлялись с помощью программного комплекса Gulp 4.0 [Gale J.D., 2003].

За последние десятилетия одним из наиболее мощных вычислительных методов является компьютерная молекулярная динамика (МД). Данный метод эффективно применяется для исследования механизмов повреждения минералов, формирования дефектов в минералах, процессов релаксации их структуры, а также взаимосвязи физических свойств минералов с их радиационной устойчивостью [Allen M.P. и др., 1989]. С помощью МД моделирования возможно вычисление классических траекторий отдельных атомов и групп атомов, а также исследование динамики взаимодействия частиц в конденсированных системах (в том числе в минералах). Метод молекулярной динамики позволяет получить информацию о процессах, которые происходят в атомно-молекулярных масштабах и на временах порядка нескольких десятков пикосекунд. Полученные расчеты МД являются лишь вспомогательными по отношению к обычным экспериментам, однако, они способны обеспечить надежную связь между теорией и экспериментом. А в случаях, когда экспериментальные методы и аналитические теории не могут быть применены, эти расчеты можно отнести к единственной возможности изучения многочастичных систем.

Для расчета молекулярной динамики используется программный комплекс DL_POLY. Для проведения расчетов с помощью этого комплекса исходные данные задаются в виде 4-х файлов (CONFIG, CONTROL, FIELD, TABLE). В файле CONFIG назначается тип граничных условий (периодические, непериодические), размер фрагмента моделирования, обозначение и нумерация атомов системы, их координаты (а также при необходимости скорости и силы). В файле CONTROL вносятся параметры,

необходимые для численного интегрирования уравнений движения: температура, давление, тип ансамбля (NVE, NPT и др.), временной шаг моделирования, энергия и направление движения атома отдачи, количество шагов, время работы. В файле FIELD прописываются массы и эффективные заряды всех типов атомов, а также тип и параметры потенциалов межатомного взаимодействия. Файл TABLE используется, если межатомные потенциалы необходимо задавать в табулированной форме (Гречановский, 2013).

1.3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ

Радиоактивные отходы (РАО) в зависимости от источника происхождения можно условно разделить на отходы, образующиеся в ядерном топливном цикле (ЯТЦ) на всех его стадиях и отходы, не связанные с ЯТЦ (исследовательские, медицинские, бытовые и т.п.). Ядерный топливный цикл – это вся последовательность повторяющихся производственных процессов, начиная с добычи топлива и заканчивая захоронением ядерных и радиоактивных отходов. Основное количество РАО в ЯТЦ образуется при эксплуатации ядерных реакторов на АЭС, а также в ядерном оружейном комплексе и при эксплуатации атомных подводных лодок [Бабаев, Н.С. и др.,; 1984; Гончарук, В.В. и др.,; 1993; Копырин, А.А. и др.,; 2006] . Отходы могут быть как жидкими, так и твёрдыми; они разнообразны по физическим свойствам, химическому и изотопному составу.

Ранее, в качестве кристаллических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов использовали исключительно алюмофосфатные или боросиликатные стёкла или циркон. Но такие структуры часто оказываются в метамиктном состоянии, что вынуждает к постоянной переработке таких веществ. Поэтому постоянно ведутся работы по поиску более устойчивых материалов для иммобилизации РАО.

Монациты в природе содержат в себе до 27 масс. % Th и U в отличие от циркона который содержит в себе не более 15 масс. % Th и U. Несмотря на это монациты на протяжении геологического времени (некоторые образцы имеют возраст более двух миллиардов лет) редко находятся в метамиктном состоянии. О высокой радиационной устойчивости монацитов и ксенотимов говорилось достаточно много [Ewing, R. C., и др.,;2002; Lumpkin, G. R., и др., 2006; Oelkers, E. H., и др., 2008; Schlenz, H., и др., 2013]. Кроме того, химическая стойкость монацита привела к его более широкому использованию в датировании U / Pb минералов как в магматических, так и в

метаморфических породах (Parrish 1990, Harrison et al.) и стала важным аспектом предложения об использовании монацита как формы для отходов актинидов (Boatner 1980, Floran et al. 1981, Poitrasson et al. 2000). Данная установка связана с его высокой структурной гибкостью, и радиационной устойчивостью. [Terra. O., и др.,2003].

В литературе существует достаточно исследований, посвященных синтезу материалов со структурой монацита, содержащим трансурановые элементы. Am- [Rai, D., и др.,1992; Aloy, A. S., и др., 2002], Cm- [Weigel, F., и др.,1965; Keller, C., и др.,1965; Holliday, K. S., и др.,2012; Bregiroux, D., и др.,2007], а также Cf-, Bk- и Es-фосфаты [Hobart, D. E., и др., 1983] были синтезированы и охарактеризованы.

Ранее был синтезирован чистый моноцит PuPO_4 , однако исследования показали, что образец становится аморфным даже после умеренной степени саморадиации $0,9 \times 10^{18}$ α -распадов / г. [B.E. Burakov, и др.,2008]. Моноклинный PuPO_4 был первоначально получен Бьерккундом [Bjorklund, C.W.,1958] путем осаждения Pu^{IV} -оксалатфосфата с последующим его термическим разложением, а также обезвоживанием рабдофаноподобного $\text{PuPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Однако до сих пор не сообщалось об уточненной кристаллической структуре гидратированного Pu-фосфата, а также нет его рентгенограммы. Поэтому можно предположить, что фаза «рабдофана» для продукта осаждения была предложена в литературе исключительно аналогично Ln-рабдофану [Mooney, R.C.L.,1950]. Принимая во внимание недавно опубликованные данные о структуре моноклинных гидратированных и двух различных безводных (моноклинной и гексагональной), Ln-рабдофана [Mesbah, A., и др.,2014; Mesbah, A., и др.,2017], дальнейшие исследования методами «мокрой химии» для синтеза актинидсодержащих соединений монацита потенциально могут привести к открытию новых структур фосфатов актинидов. Получение $\text{Pu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ -монацита через твердофазный синтез из $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{O}_2$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в инертной атмосфере было сообщено Бамбергером [Bamberger, C. E., и др.,1984], Глорье

[*Glorieux, B., и др., 2004*] и Брегиру [Bregiroux, D., и др., 2007]. Недавно уточненная кристаллическая структура образцов PuPO_4 , полученных твердофазным синтезом, была решена путем анализа Ритвельда данных рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии с высокой разрешающей способностью рентгеновского поглощения в ближней крае (XANES) [*Popa, K., и др., 2015*]. Термодинамические свойства $\text{Pu}^{\text{III}}\text{PO}_4$, а также поведение параметров кристаллической ячейки при разных температурах изучалось в работе *Jardin, и др.*

Метод твердофазного синтеза был успешно применен для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,01-1,1$) в работах (*Popa, и др., 2007*; и *Zhang и др., 2008*). Рентгенофазовый анализ для всех составов показал, что они представляют собой однофазные материалы с моноклинной структурой, а состояние окисления +3 для плутония подтверждено спектроскопией диффузного отражения [*Zhang, Y., и др., 2008*]. Наконец, для проведения исследований по самооблучению PuPO_4 (7,2 вес.% ^{238}Pu) и $(\text{La}, \text{Pu})\text{PO}_4$ (8,1 вес.% ^{238}Pu) были синтезированы образцы осаждением фосфатов из водных растворов нитратов [*Burakov, V. E., и др., 2004*]. Однако включение чистого Pu^{IV} путем замещения в системе монацит-шералит $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_{0,5x}\text{Th}_{0,5x}\text{PO}_4$, а также синтез чистого $\text{CaPu}^{\text{IV}}\text{PO}_4$ до сих пор не удалось осуществить. Вместо этого *Bregiroux, и др.* и *Deschanel, и др.*, получали смешанные валентные соединения, такие как $\text{Pu}^{\text{III}}_{0,4}\text{Pu}^{\text{IV}}_{0,3}\text{Ca}^{\text{II}}_{0,3}\text{PO}_4$ и $\text{Ca}_{0,09}\text{Pu}_{0,09}\text{La}_{0,73}\text{Th}_{0,09}\text{PO}_4$, соответственно.

В рамках работы изучались образцы со структурой монацита $\text{La}_{0,9}\text{Pu}_{0,1}\text{PO}_4$, синтезированные ранее в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина (Санкт-Петербург). В результате изучения на образцах были получены новообразования (чешуйки). Спектры комбинационного рассеивания показали, что состав как на самом образце, так на новообразовании одинаков. Однако причина появления таких «чешуек» до сих пор остаётся загадкой.

ГЛАВА 2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВХОЖДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПЛУТОНИЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ КСЕНОТИМЫ TRPO_4

Для оценки изоморфной ёмкости вхождения плутония в редкоземельные ксенотимы мы выбрали самые контрастные соединения из ряда тяжёлых лантаноидов Lu и TbPO_4 .

В приближении асимметричного твердого раствора уравнение свободной энергии смешения $\Delta G_{см}$ может быть представлено в виде:

$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см} = x_1x_2(x_2Q_1 + x_1Q_2) - T\Delta S_{см}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{см}$ - энтальпия образования твердого раствора (при $T=0$ К) состава x_1 мольных долей первого компонента, x_2 мольных долей второго компонента, а параметры взаимодействия Q_1 и Q_2 могут быть найдены в приближении бесконечного разбавления следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_1 &= E_{дефект(Ме2 в Ме1PO4)} + E_{стр.(Ме1PO4)} - E_{стр.(Ме2PO4)} \\ Q_2 &= E_{дефект(Ме1 в Ме2PO4)} + E_{стр.(Ме2PO4)} - E_{стр.(Ме1PO4)}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $E_{дефект}$ - энергия изолированного дефекта, $E_{стр.}$ - значение структурной энергии соответствующего фосфата на одну формулу. Уравнения (1-2) также определяют параметр асимметрии $\eta = Q_1 / Q_2$.

Термодинамическая стабильность твердого раствора определяется зависимостью его функций смешения от состава, температуры и давления. Чаще всего, $\Delta S_{см}$ по крайней мере, ее основная конфигурационная составляющая, представляет собой фактор, содействующий смесимости, а положительный знак $\Delta H_{см}$ отражает кристаллохимические факторы (различие размеров, характеров химической связи и т.д.), при понижении температуры приводят к распаду смеси на две (или более) фазы.

Таблица 2-1. Параметры взаимодействия бинарных твердых растворов ксенотимов, оцененные в пределе бесконечного разбавления (кДж). В строках таблицы указан изолированный примесный атом, в столбцах – матрица. Параметр асимметрии η приведен в скобках.

Матрица-> Примесь	LaPO ₄ *	CePO ₄ *	PuPO ₄ *	PrPO ₄ *	NdPO ₄ *	SmPO ₄ *	EuPO ₄ *	GdPO ₄ *	TbPO ₄	DyPO ₄	YPO ₄	HoPO ₄	ErPO ₄	TmPO ₄	YbPO ₄	LuPO ₄
La		0,75	1.47	2,07	3,15	7,88	10,94	14,11	36,97	45,91	48,71	54,85	64,38	72,95	81,72	91,99
Ce	0,73		0.11	0.32	0,78	3,59	5,75	8,09	27,03	34,62	37,01	42,33	50,61	58,13	65,87	75
Pu	1.44	0.11		0.058	0.31	2.51	4.41	6.55	24.74	32.15	34.48	39.72	47.90	55.347	63.04	72.13
Pr	1,98	0.31	0.056		0,10	1,72	3,30	5,13	21,55	28,33	30,46	35,28	42,82	49,70	56,83	62,27
Nd	3,09	0,79	0.31	0,10		1,05	2,39	4,04	19,95	26,66	28,77	33,58	41,13	48,04	55,22	63,75
Sm	7,57	3,55	2.46	1,73	1,03		0,29	1,06	12,55	17,92	19,63	23,63	29,99	35,90	42,12	49,60
Eu	10,20	5,52	4.19	3,22	2,27	0,28		0,21	8,83	13,24	14,67	18,05	23,49	28,59	34,02	40,58
Gd	12,81	7,56	6.04	4,87	3,73	0,95	0,21		6,19	9,84	11,05	13,93	18,62	23,07	27,82	33,70
Tb	28,11	20,99	18.79	16,91	15,09	9,43	6,84	4,92		0,28	0,50	1,07	2,35	3,80	5,56	7,90
Dy	34,39	26,45	23.98	21,84	19,76	13,16	10,03	7,65	0,28		0,03	0,26	1,07	2,01	3,33	5,18
Y	36.52	28,32	25.76	23,53	21,38	14,48	11,17	8,64	0,50	0,3		0,10	0,68	1,54	2,73	4,43
Ho	40,53	31,90	29.19	26,82	24,52	17,09	13,49	10,69	1,06	0,25	0,10		0,25	0,83	1,73	3,11
Er	47,04	37,71	34.78	32,18	29,67	21,43	17,35	14,15	2,32	0,99	0,67	0,24		0,17	0,67	1,60
Tm	52,85	42,94	39.81	37,03	34,34	25,42	20,95	17,40	3,73	1,98	1,51	0,82	0,17		0,16	0,72
Yb	58,63	48,20	44.90	41,93	39,08	29,55	24,71	20,84	5,41	3,25	2,65	1,70	0,66	0,16		0,20
Lu	65,32	54,30	50.82	47,66	44,64	34,42	29,18	24,96	7,62	5,01	4,27	3,03	1,57	0,71	0,20	

В таблице 2-1 приведены параметры взаимодействия всех возможных бинарных составов твердых растворов ксенотимов, оцененные в пределе бесконечного разбавления. Столбцы таблицы приведены в порядке уменьшения ионного радиуса Me. Для оценки энергий вхождения в них лёгких лантаноидов использовались энергетические характеристики специально сконструированных с помощью собственных потенциалов «виртуальных» ксенотимов ряда La-Gd, которые помечены в таблице 2-1 знаком «*».

Для расчета энергетических параметров мы использовали сверхъячейку $4 \times 4 \times 4$ (пр. гр. $P1$) структурного типа ксенотима, содержащие 256 Me-позиций. В рамках данной сверхъячейки были заданы различные конфигурации состава, которые максимально приближены к неупорядоченному твердому раствору (рис. 2-2). Проблемы, связанные с выбором такой неупорядоченной репрезентативной конфигурации, и способы их решения подробно описаны в [Еремин Н.Н. и др., 2008]. Реальная структура твёрдого раствора, которая допускает атомные смещения, и как правило, изменения координат атомов, а так же, искажение параметров ячейки, принуждает нас к снятию условия локальной симметрии. При этом для каждой выбранной атомной конфигурации осуществлялась процедура минимизации структурной энергии. После нахождения для каждого состава бинарной или тройной системы оптимального расположения атомов отвечающего энергетическому минимуму, проводились расчеты энтальпии, энтропии и свободной энергии смешения, а также отклонения метрических характеристик элементарных ячеек от правила Вегарда, объема ячеек от правила Ретгерса, и модуля всестороннего сжатия от аддитивности.

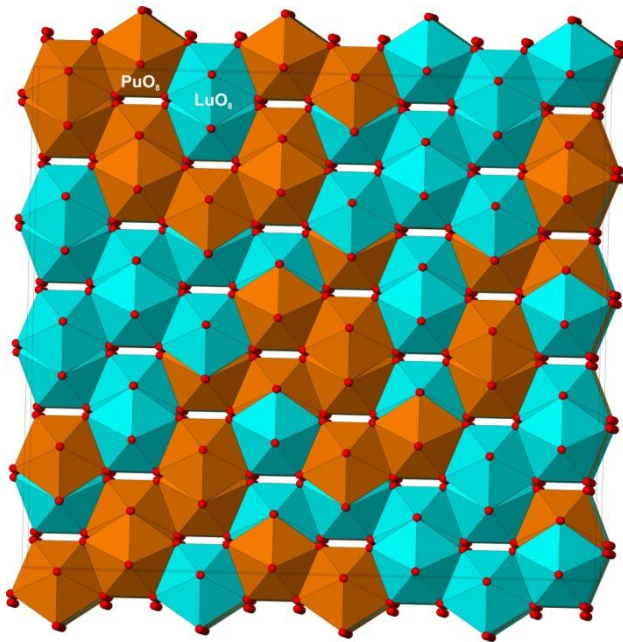


Рис. 2-2. Сверхъячейка $4 \times 4 \times 4$ ксенотима эквимольярного состава $\text{Lu}_{0.5}\text{Pu}_{0.5}\text{PO}_4$ с репрезентативной атомной конфигурацией, оцененной согласно [Еремин Н.Н. и др., 2008]. Светлым цветом выделены тетраэдры PO_4 . Восьмивершинники LuO_8 и PuO_8 показаны различными цветами.

В 1923 году Гриммом и Херцфельдом [Grimm H.G., Herzfeld K.F., 1923] для нахождения энтальпии смешения ряда бинарных систем было предложено использовать следующее уравнение:

$$\Delta H_{\text{см}} = U(x) - x_1 U_1 - x_2 U_2 \quad 2-3$$

где $\Delta H_{\text{см}}$ - энтальпия смешения, $U(x)$ - структурная энергия твердого раствора, U_1 и U_2 - структурные энергии чистых компонентов, x_1 и x_2 - их мольные доли.

Аналогично уравнению для оценки энтальпии смешения (2-3) колебательный вклад в избыточную энтропию смешения определяется уравнением:

$$\Delta S_{\text{см}} = S(x) - x_1 S_1 - x_2 S_2 \quad 2-4$$

где $S(x)$ - колебательная энтропия твердого раствора, S_1 и S_2 - колебательные энтропии чистых компонентов.

Конфигурационный вклад S_k , можно представить в виде суммы полной энтропии кристалла $S(x)$ вклада S_k , который в свою очередь определяется качеством размещения атомов в узлах кристаллической структуры. Конфигурационная энтропия кристалла рассчитывается на основе сведений о

структуре кристалла, а именно о способах размещения атомов, ближнем и дальнем порядке, или с помощью статистико термодинамических моделей.

По известному уравнению Больцмана она равна

$$S_k = k \ln w \quad 2-5$$

где k - константа Больцмана, w - число конфигураций атомов в кристалле. Число W определяется всеми возможными перестановками атомов (групп атомов) по всем неэквивалентным структурным позициям, занятым более чем одним сортом атомов (или таких точечных дефектов, как вакансии и междоузельные атомы).

Зная значения энтальпии и энтропии смешения, можно найти свободную энергию Гиббса смешения твердого раствора по известной формуле:

$$\Delta G_{см} = x_1 x_2 \{x_2 Q_1 + x_1 Q_2\} - T \Delta S_{см} \quad 2-6$$

Проведенные по формулам 2-3, 2-4 расчеты энтропии смешения показали, что для систем $\text{LuPO}_4 - \text{TbPO}_4$, $\text{LuPO}_4 - \text{PuPO}_4$, $\text{PuPO}_4 - \text{TbPO}_4$ вклад от $\Delta S_{см}$ составляет от 5 до 20%, а определяющим является именно конфигурационная составляющая.

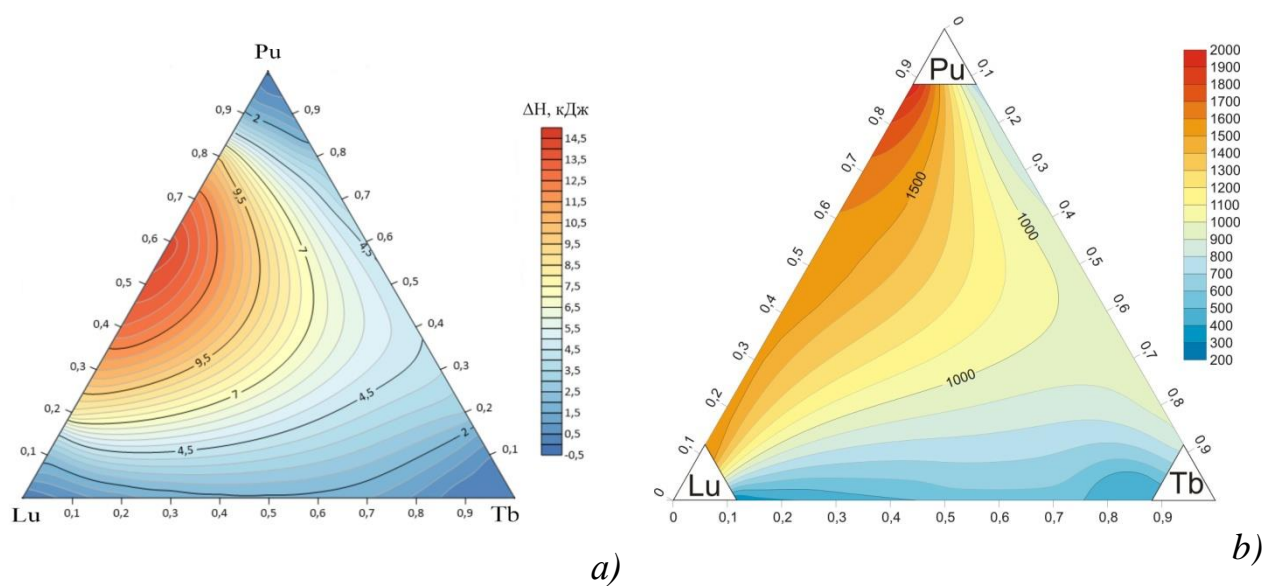


Рис. 2-7. a) Энтальпия смешения тройной системы $\text{LuPO}_4 - \text{PuPO}_4 - \text{TbPO}_4$, b) температурная зависимость линии сольвуса в системе $\text{LuPO}_4 - \text{PuPO}_4 - \text{TbPO}_4$

Как видно из рис. 2-7(a) построенные концентрационные зависимости $\Delta G_{см}$ показали, что в системе $\text{LuPO}_4 - \text{PuPO}_4$ полная смесимость наступает уже при 100К. В системе $\text{LuPO}_4 - \text{TbPO}_4$, полная смесимость наступает \approx при 550К, а в системе $\text{PuPO}_4 - \text{TbPO}_4$ - при 950. На рис 2-7 приведена зависимость поверхности линии сольвуса от состава в тройной системе $\text{LuPO}_4 - \text{PuPO}_4 - \text{TbPO}_4$. Как видно из рисунка, при переходе от двухкомпонентных систем к трехкомпонентной, температура полной смесимости твердого раствора также закономерным образом меняется.

На рис. 2-5a приведена зависимость энтальпии смешения $\Delta H_{см}$ от состава в тройной системе $\text{LuPO}_4 - \text{PuPO}_4 - \text{TbPO}_4$, построенная по 45 значениям двойных и тройных составов. Как видно из рисунка, максимум $\Delta H_{см}$ соответствует составу $\text{Lu}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{Tb}_{0,0}$. При появлении в Me-позиции плутония значения $\Delta H_{см}$ закономерным образом понижаются.

Ранее в рамках бакалаврской работы нами были аналогично рассчитаны свойства смешения твёрдых растворов в системе $\text{LaPO}_4 - \text{PuPO}_4 - \text{GdPO}_4$ структурного типа монацита.

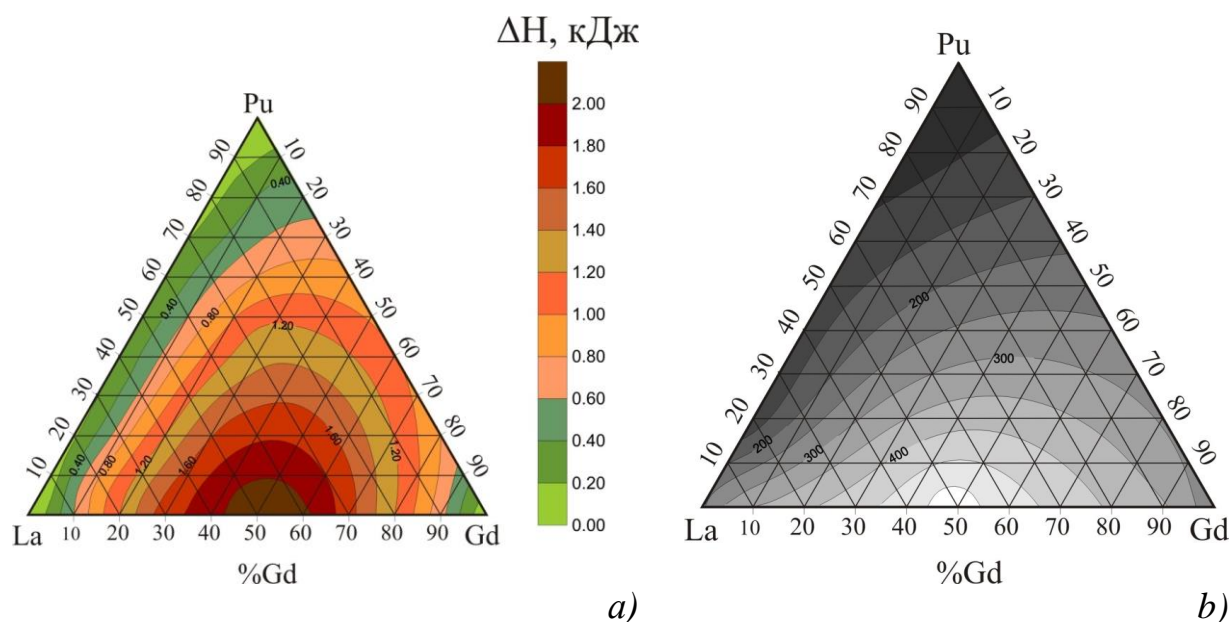


Рис. 2-6: a) Энтальпия смешения тройной системы $\text{LaPO}_4 - \text{PuPO}_4 - \text{GdPO}_4$, b) температурная зависимость линии сольвуса в системе $\text{LaPO}_4 - \text{PuPO}_4 - \text{GdPO}_4$

Как видно на рис. 2-б, максимум $\Delta H_{см}$ соответствует составу $La_{0,5}Gd_{0,5}Pu_{0,0}$. При появлении в Me-позиции плутония значения $\Delta H_{см}$ закономерным образом понижаются. Так же был сделан вывод что, температуры распада твердых растворов монацитов не превышают 550К (в случае системы $LaPO_4 - GdPO_4$ с максимальной величиной энтальпии смешения). Для остальных изоморфных систем линия сольвуса фиксируется при более низкой температуре.

Таким образом, из проведённых расчётов можно сделать следующие выводы:

- 1) Была проведена работа над термодинамическими показателями ксенотимов, и согласно лантаноидному сжатию радиуса атома, энергия на вхождение плутония увеличивается.
- 2) В сравнении с теоретическими показателями монацита, ксенотим является менее перспективным резервуаром для иммобилизации радиоактивных отходов в соответствии с результатами энергии вхождения плутония, которые приведены на тройной диаграмме.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ВКЛЮЧЕНИЯМ ТОРИЯ И КАЛЬЦИЯ В СТРУКТУРУ ЛАНТАНОВОГО МОНАЦИТА

В настоящей работе был проведен ряд экспериментальных работ по синтезу образцов монацита с общей формулой $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_{0.5x}\text{Th}_{0.5x}\text{PO}_4$ с различным содержанием кальция и тория ($x=0.1-0.5$). Синтез проводился на кафедре радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова под научным руководством кандидата химических наук, доцента Петрова Владимира Геннадиевича.

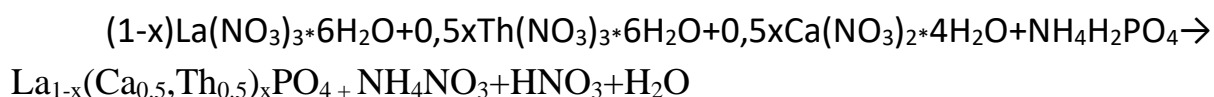
Как говорилось ранее, монацит является перспективным кандидатом в качестве матрицы для иммобилизации актинидов [Ewing, R. C., *и др.*, 2002; Lumpkin, G. R., *и др.*, 2006; Oelkers, E. H., *и др.*, 2008; Schlenz, H., *и др.*, 2013] из-за его высокой структурной гибкости [Dacheux, N. *и др.*, 2013; Ni, Y. X. *и др.*, 1995; Boatner, L. A., *и др.*, 2002; Clavier, N., *и др.*, 2011] и физико-химических свойств, включая высокую химическую стойкость [Ni, Y. X.; *и др.*, 2013; Oelkers, E. H., *и др.*, 2002; Gausse, C., *и др.*, 2016], а также высокую радиационную стойкость [Meldrum, A., *и др.*, 1997; Weber, W. J., *и др.*, 2009; Ewing, R., *и др.*, 1995].

Синтез проходил методом твёрдофазного синтеза. Мы выбрали в качестве актинида - торий, поскольку в соединениях он имеет только степень окисления +4, в отличие от урана (обычно +4 и +6) и плутония (+3, +4). Для того чтобы средний заряд был равен +3 (как у лантана), выбрали кальций, поскольку радиус его катиона соразмерен с радиусом катиона лантана.

Метод твёрдофазного синтеза позволяет получать только безводные формы ортофосфатов РЗЭ (т.е. типа монацита и ксенотима). Исходными веществами обычно служат оксиды или соли РЗЭ и разной степени замещения фосфаты аммония, взаимодействующие в процессе термообработки. Так же отмечают исключительную эффективность этого метода для получения «чистой» и хорошо закристаллизованной фазы ортофосфатов моноклинной сингонии. Для твёрдофазного превращения обычно используют температуры 500-1000 °С.

В нашем случае, синтез проводился следующим образом:

Рассчитали навески $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с целью получения 5 г исходного вещества по уравнению реакции:



Затем взвесили рассчитанное количество нитратов и дигидрофосфата аммония. Растворили их в воде в разных емкостях. После чего смешанный раствор нитратов по каплям добавляли в раствор дигидрофосфата аммония, наблюдая осаждение в виде творожистой массы. Осадок промывали дистиллированной водой несколько раз после центрифугирования. Затем осадок сушили в сушильном шкафу при 100 °С в течение 4 часов. Высушенный осадок, растирали в ступке, прессовали в таблетки при давлении 50 бар, которые потом отжигали в муфельной печи при температуре 900 °С в течение 24 часов. Полученные образцы анализировали методом порошковой рентгеновской дифракции.

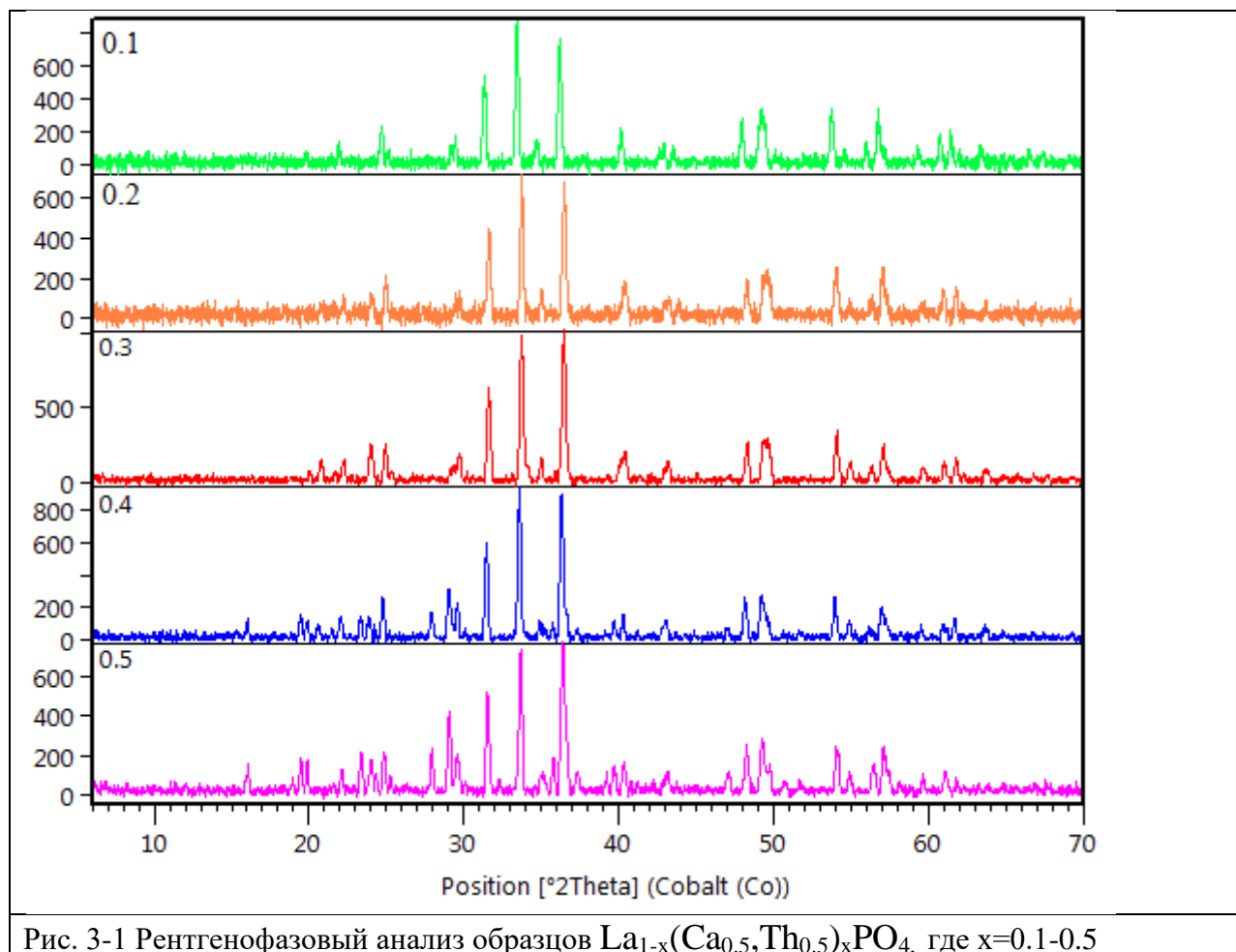


Рис. 3-1 Рентгенофазовый анализ образцов $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5})_x\text{PO}_4$, где $x=0.1-0.5$

Затем проводились компьютерные расчёты в соответствии с Главой 2 для данного состава, в качестве сравнения параметров элементарной ячейки, а также некоторых энергетических параметров. Для этого мы использовали ту же сверхъячейку $4 \times 4 \times 4$ (пр. гр. $P1$) структурного типа монацита,

содержащие 256 Me-позиций. В пределах такой сверхъячейки задавались конфигурации атомов Ca и Th в соответствии с данными концентрациями, максимально приближенные к неупорядоченному твердому раствору, как это получается в результате эксперимента.

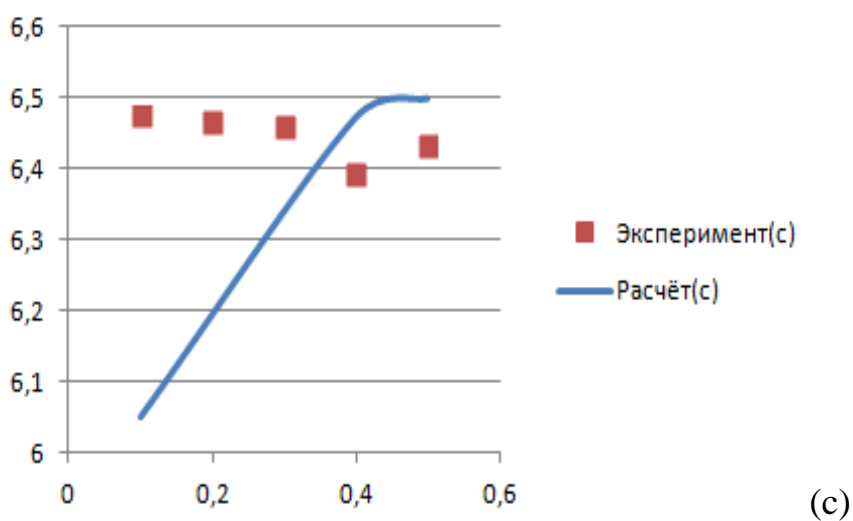
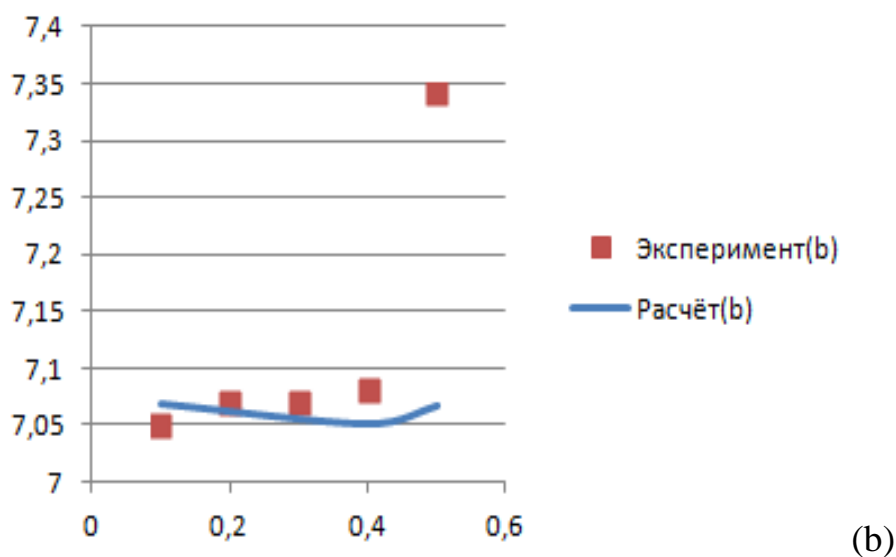
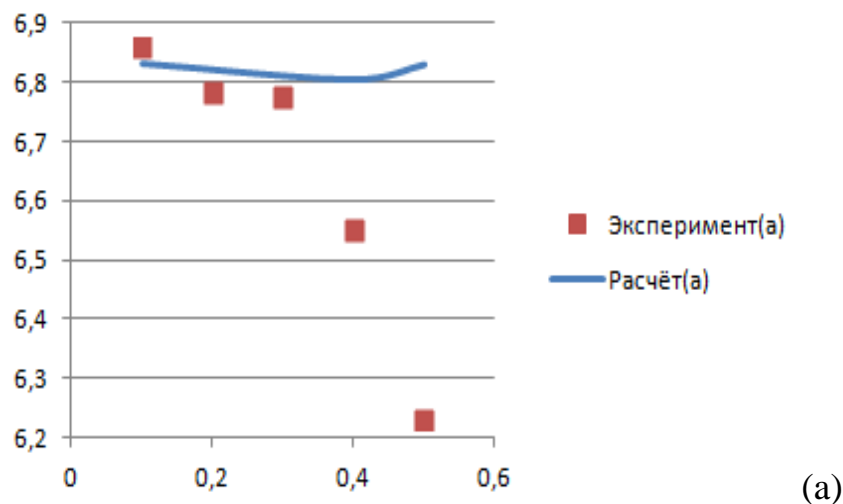


Рис. 3-2 Диаграмма изменения параметров a , b и c . Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений для состава $La_{1-x}Ca_{0.5x}Th_{0.5x}PO_4$, в зависимости от $x=0,1-0,5$. Синяя линия показывает рассчитанные изменение значений параметров a , b и c от концентрации. Красными точками отмечена экспериментальные изменения, уточнённые в программе Hight Score, с погрешностью = 0.001 \AA .

Из проведённой работы были сделаны следующие выводы:

- 1) Методом рентгенофазового анализа показано, что в образцах с $x=0.1$ и 0.2 наблюдаются только рефлексы структуры монацита. Однако в образцах с большим соотношением $(Ca+Th)/La$ образуется отдельная фаза фосфата тория, что может быть связано с неоптимальными условиями синтеза.
- 2) Видно, что для параметров a, b параметры эксперимента и расчета довольно хорошо сходятся. Для более высокого содержания $(Ca+Th)$ наблюдается сильное расхождение, что связано с трудностью индицирования пиков на рентгенограмме из-за одновременного присутствия фосфата тория. Расхождение экспериментального параметра от расчетного пока не поддается объяснению.

К сожалению запланированные расчёты по молекулярной динамике не состоялись, так как в подготовленных файлах для их выполнения были выявлены ошибки, а на момент осуществления дальнейшей деятельности по их устранению возникли сложности, связанные с принятием мер по противодействию распространению коронавирусной инфекции: осуществить расчёты вовремя не удалось.

ВЫВОДЫ

По результатам, полученным в данной работе можно сделать следующие выводы:

1. Проведённые термодинамические расчёты смесимости среди ксенотимов (Tb-Lu)PO₄ показали, что более выгодное вхождение плутония в состав ксенотима предпочтительней является тербиевая решётка ксенотима. Однако, в сравнении с результатами, полученными для монацита, ксенотим является менее перспективной решёткой для вхождения плутония.
2. Анализ экспериментальных данных показал, что данный метод синтеза позволяет получить монацит только с относительно небольшим содержанием тория и кальция. Для образцов с содержанием от 10 до 20% тория и кальция в монаците параметры кристаллической решётки соответствуют структуре монацита, однако для образцов с содержанием тория и кальция выше 30% характерно образование отдельной фазы фосфата тория.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бабаев, Н.С. Ядерная энергетика, человек и окружающая среда / Н.С. Бабаев, В.Ф. Демин, В.Ф. Ильин. – М.: Энергоатомиздат – 1984. – 312 с.*
- Гончарук, В.В. Водно-химическая технология ядерных энергетических установок и экология: Справочник / В.В. Гончарук, Э.Б. Страхов, А.М. Волошинова. – К.: Наукова думка, 1993. – 448 с.*
- Гречановский А.Е., Еремин Н.Н., Урусов В.С. Радиационная устойчивость LaPO_4 (структура монацита) и YbPO_4 (структура циркона) по данным компьютерного моделирования. Физика твердого тела, 2013, Т. 55, № 9, стр. 1813.*
- Гречановский А.Е., Урусов В.С., Еремин Н.Н. (2016) Изучение авторадационных повреждений в минеральных матрицах методом молекулярной динамики // Журнал структурной химии, Т. 57, № 6, С. 1284.*
- Еремин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С. (2008) Выбор сверхячейки с оптимальной атомной конфигурацией при моделировании неупорядоченных твердых растворов // Физика и химия стекла, Т. 34, С. 11.*
- Копырин, А.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива / А.А. Копырин. – М., ЗАО «Издательство Атомэнергоиздат». – 2006. – 576 с.*
- Паулинг Л. Теория резонанса в химии / ЖВХО. — 1962. — Т. VII. — 462-467 с.*
- Урусов В.С., Дубровинский Л.С. «ЭВМ-моделирование структуры и свойств минералов», 1989*
- Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. М.:ГЕОС, 2012*
- Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия - краткий курс. М.: МГУ, 2010, 255 стр.*

Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Никонов Б.С. Пироклоровая матрица для изоляции РЗЭ-актинидной фракции отходов переработки отработанного ядерного топлива Доклады Академии наук, 2014, Т. 454, № 2, стр. 211.

Aloy, A. S.; Kovarskaya, E. N.; Koltsova, T. I.; Samoylov, S. E.; Rovnyi, S. I.; Medvedev, G. M.; Jardine, L .J. Immobilization of Am-241, formed under plutonium metal conversion, into monazite-type ceramics. Am. Soc. Mechan. Engin. **2002**, 1833 – 1836.

Bamberger, C. E.; Haire, R. G.; Hellwege, H. E.; Begun, G. M. Synthesis and characterization of crystalline phosphates of plutonium(III) and plutonium(IV). J. Less Common Met. **1984**, 97, 349 – 356.

Bjorklund, C.W. The preparation of PuP₂O₇ and PuPO₄. J. Am. Chem. Soc. **1958**, 79(24), 6347 – 6350.

Boatner, L. A. Synthesis, structure, and properties of monazite, pretulite, and xenotime. Rev. Mineral. Geochem. **2002**, 48, 87 – 121.

Bregiroux, D.; Belin, R.; Valenza, P.; Audubert, F.; Bernache-Assollant, D. Plutonium and americium monazite materials: Solid state synthesis and X-ray diffraction study. J. Nucl. Mater. **2007**, 366, 52 – 57.

Bregiroux, D.; Terra, O.; Audubert, F.; Dacheux, N.; Serin, V.; Podor, R.; Bernache-Assollant, D. Solid-state synthesis of monazite-type compounds containing tetravalent elements. Inorg. Chem. **2007**, 46(24), 10372 – 10382.

Burakov, B. E.; Yagovkina, M. A.; Garbuzov, V. M.; Kitsay, A. A.; Zirlin, V. A. Selfirradiation of monazite ceramics: Contrasting behavior of PuPO₄ and (La,Pu)PO₄ doped with Pu- 238. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **2004**, 824, 219 – 224.

Clavier, N.; Podor, R.; Dacheux, N. Crystal chemistry of the monazite structure. J. Eur. Ceram. Soc. **2011**, 31, 941 – 976.

Ewing R.C., Weber W.J., Clinard F.W. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. Prog. Nuclear Energy. 1995. V. 29, P. 63.

Ewing, R. C.; Wang, L. M. Phosphates as nuclear waste forms. *Rev. Miner. Geochem.* **2002**,48, 673 – 699.

Ewing, R.; Weber, W.; Clinard, F. Radiation effects in nuclear waste forms for high-levelradioactive waste. *Prog. Nucl. Energ.* **1995**, 29, 63 – 127.

Feth S. et al. (1993) *J. Phys. Chem. P.* 11445

Gale J.D. Rohl A.L. The General Utility Lattice Program (gulp) // *Mol. Simul.*, 2003, V.29, №5, p. 291.

Gausse, C.; Szenknect, S.; Qin, D.W.; Mesbah, A.; Clavier, N.; Neumeier, S.; Bosbach, D.;Dacheux, N. Determiation of the Solubility of Rhabdophanes LnPO₄·0.667H₂O (Ln = La toDy). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4615 – 4630.

Gibbs G.V. et al. (1992) *Amer. Miner.* V. 77, P. 741.

Glorieux, B.; Jorion, F.; Montel, J. M.; Matecki, M.; Deschanel, X.; Coutures, J. P. Investigation of plutonium-239 conditioning in monazite and brabantite matrices: Synthesis and characterization. *Proc. ATALANTE 2004, Nîmes (France)*, **2004**, O32 – 04, 1 – 6.

Grimm H. G., Herzfeld K. F. Über Gitterenergie und Gitterabstand von Mischkristallen. *Z. Physik.* 16. 77. 1923

Hobart, D. E.; Begun, G. M.; Haire, R. G.; Hellwegel, H. E. Raman spectra of the transplutonium orthophosphates and trimetaphosphates. *J. Raman Spectrosc.* **1983**, 14(1), 59 – 62.

Holliday, K. S.; Babelot, C.; Walther, C.; Neumeier, S.; Bosbach, D.; Stumpf, Th. Siteselective time resolved laser fluorescence spectroscopy of Eu and Cm doped LaPO₄. *Radiochim. Acta* **2012**, 100, 189 – 195.

Keller, C.; Walter, K.H. Darstellung, Gitterkonstanten und chemische Eigenschaften einiger ternärer Oxide des Plutoniums, Americiums und Curiums vom Typ MeIII₂XVO₄. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27, 1253 – 1260.

Lumpkin, G. R. Ceramic waste forms for actinides. *Elements* **2006**, 2, 365 – 372.

Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C. Displacive radiation effects in the monazite- and zircon-structure orthophosphates. *Phys. Rev.*, 1997, B 56, p. 13805.

Meldrum A., Zinkle S.J., Boatner L.A., Ewing R.C. Heavy-ion irradiation effects in the ABO_4 orthosilicates: Decomposition, amorphization, and recrystallization. *Phys. Rev.*, 1999, B 59, p. 3981.

Meldrum, A.; Boatner, L. A.; Ewing, R. C. Radiation damage in zircon and monazite. *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 13805 – 13814.

Mesbah, A.; Clavier, N.; Elkaim, E.; Gausse, C.; Kacem, I. B.; Szenknect, S.; Dacheux, N. Monoclinic Form of the Rhabdophane Compounds: $REPO_4 \cdot 0.667H_2O$. *Cryst. Growth. Des.* **2014**, 14(10), 5090 – 5098.

Mesbah, A.; Clavier, N.; Elkaim, E.; Szenknect, S.; Dacheux, N. In pursuit of the rhabdophane crystal structure: from the hydrated monoclinic $LnPO_4 \cdot 0.667H_2O$ to the hexagonal $LnPO_4$ ($Ln = Nd, Sm, Gd, Eu$ and Dy). *J. Solid State Chem.* **2017**, 249, 221-227.

Mooney, R.C.L. X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. *Acta. Cryst.* **1950**, 3, 337 – 240.

Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.M. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *Amer. Miner.*, 2005, V. 80, p. 21.

Oelkers, E. H.; Montel, J.-M. Phosphates and nuclear waste storage. *Elements* **2008**, 4, 113 – 116.

Oelkers, E. H.; Poitrasson, F. 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. *Chem. Geol.* **2002**, 191, 73 – 87.

Pedone A., Malavasi G., Menziani M.C., Cormack A.N., Segre U. A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses. *J. Phys. Chem. B*, 2006, V. 110, p. 11780.

Popa, K.; Colineau, E.; Wastin, F.; Konings, R. J. M. The low-temperature heat capacity of $(Pu_{0.1}La_{0.9})PO_4$. *Solid State Commun.* **2007**, 144, 74 – 77.

Popa, K.; Raison, P. E.; Martel, L.; Martin, P. M.; Prieur, D.; Solari, P. L.; Bouëxière, D.; Konings, R. J. M.; Somers, J. Structural investigations of Pu^{III} phosphate by X-ray diffraction, MAS-NMR and XANES spectroscopy. *J. Solid*

State Chem. **2015**, 230, 169 – 174.

Rabone J.A.L., de Leeuw N.H. Interatomic potential models for natural apatite crystals: Incorporating strontium and the lanthanides *J. Comp. Chem.*, 2006, V.27, p. 253.

Rai, D.; Felmy, A. R.; Mason, M. J. Solubility and ion activity product of $\text{AmPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *Radiochim. Acta* **1992**, 56, 7 – 14.

Schlenz, H.; Heuser, J.; Neumann, A.; Schmitz, S.; Bosbach, D. Monazite as a suitable actinide waste form. *Z. Kristallogr.* **2013**, 228, 113 – 123.

Terra, O.; Clavier N.; Dacheux, N.; Podor, R. Preparation and characterization of lanthanum–gadolinium monazites as ceramics for radioactive waste storage. *New J. Chem.* **2003**, 27, 957 – 967.

Urusov V.S., Eremin N.N. (2013) The rule of negative deviation from the additivity of bulk modules for solid solutions // *Doklady Physics*, V. 58, № 10, P. 442.

Weber, W. J.; Navrotsky, A.; Stefanovsky, S.; Vance, E.; Vernaz, E.; Materials science of high-level nuclear waste immobilization. *MRS Bull.* **2009**, 34, 46 – 53.

Weigel, F.; Haug, H. Zur Kenntnis des Curium(III)phosphats. *Radiochim. Acta* **1965**, 4(4), 227 – 228.

Zhang, Y.; Vance, E. R. Plutonium in monazite and brabantite: Diffuse reflectance spectroscopy study. *J. Nucl. Mater.* **2008**, 375, 311 – 314.