

На правах рукописи

ОРЛОВА ВЕРА АЛЕКСЕЕВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ,
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
КАРКАСНЫХ ФОСФАТОВ
ОКТАЭДРО-ТЕТРАЭДРИЧЕСКОГО ТИПА
КУБИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ (ТИП ЛАНГБЕЙНИТА)**

02.00.01 – неорганическая химия

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

Нижний Новгород – 2005

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Орлова Альбина Ивановна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Копырин Алексей Алексеевич
(Санкт-Петербургский государственный
Технологический институт)

доктор химических наук, профессор
Александров Юрий Арсентьевич
(Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского)

Ведущая организация: ФГУП «ПО «Маяк»

Защита состоится « 3 » НОЯБРЯ 2005 г. в «10.00» часов
на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 при Нижегород-
ском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу:
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан « 28 » СЕНТЯБРЯ 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Е.В. Сулейманов

2006-4
18130

2189084

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

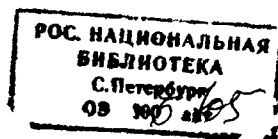
Актуальность работы. Одним из перспективных направлений современной неорганической химии является разработка новых соединений и кристаллических материалов на их основе с различным функциональным назначением, устойчивых в экстремальных условиях. Поэтому актуальным является развитие базы неорганических веществ, синтез новых соединений, изучение их строения и свойств.

Следует отметить, что выбор фосфатов для решения поставленных задач не случаен. Известно, что в горных породах присутствуют различные фосфатные минералы (они после силикатных являются наиболее представительными). Особое место среди них занимают каркасные фосфаты, характеризующиеся высокими показателями устойчивости: термической, радиационной, химической. Многие из таких соединений обладают малым тепловым расширением, ионной проводимостью, каталитической активностью, оптическими и магнитными свойствами, что обеспечивает спрос на них в различных отраслях науки и техники. Каркасные фосфаты минералоподобного строения рассматриваются как благоприятные формы химического связывания токсичных отходов, в том числе радиоактивных, с целью изоляции их от биосферы и использования отдельных их компонентов в экологически устойчивых материалах с определенными функциональными характеристиками.

Повышение барьера безопасности за счет включения компонентов радиоактивных отходов в позиции структуры кристаллических фосфатов, в т.ч. минералоподобного типа, является актуальным для решения экологических проблем ядерного топливного цикла сегодня и устойчивого развития современных ядерных технологий, которое во многом зависит от успешного решения проблемы безопасного хранения и захоронения отходов.

В научном плане фосфаты являются удобными объектами изучения взаимосвязи между составом, строением и свойствами. Благодаря широкому изоморфизму катионов в них имеется возможность целенаправленно изменять свойства за счет регулируемого изменения состава.

Знания в области химии, кристаллохимии, свойств фосфатов простого и сложного составов, их исследование, в том числе закономерностей структурообразования, устойчивости под воздействием различных фак-



торов, имеют и самостоятельное научное значение для материаловедения, минералогии, экологии. А также для химии и кристаллохимии соединений с тетраэдрическими оксоанионами в целом: для изучения твердых растворов, явления изоморфизма, морфотропии и влияния атомного состава фаз на их строение и свойства.

Основная цель работы. Целью настоящей работы является разработка научных основ формирования экологически безопасных кристаллических фосфатных материалов с высоким содержанием щелочных элементов, лантанондов, устойчивых к разрушающим факторам природного и техногенного характера. Для достижения поставленной цели предстоит следующее:

1. Обоснование катионных составов фосфатов: "кристаллохимическое конструирование" соединений заданного строения. Синтез новых фосфатов 1 – 4-валентных элементов с ожидаемой структурой каркасного строения кубической модификации (тип лангбейнита).

2. Кристаллохимическое исследование синтезированных соединений. Изучение влияния природы катионов (радиусов, зарядов, электроотрицательностей), их сочетания и количественных соотношений на кристаллографические характеристики, пределы изоморфизма и поля концентрационной стабильности образующихся фаз.

3. Изучение поведения новых фосфатов и оценка их устойчивости при нагревании, в гидротермальных условиях, в расплавах хлоридов щелочных элементов.

4. Использование знаний о методах синтеза, свойствах полученных фосфатов и установленных кристаллохимических закономерностей при разработке термически и химически устойчивых материалов со структурой лангбейнита:

- керамических продуктов отверждения радиоактивных отходов (на примере модельных реальных отходов предприятий атомной энергетики),

- экологически безопасного кристаллического материала изотопного источника ионизирующего излучения с высокой концентрацией цезия (^{137}Cs) для применения в медицине и других областях науки и техники.

Научная новизна работы. Получены новые фосфаты каркасного строения кубической модификации, содержащие в своем составе 1-, 2-, 3-, 4-валентные элементы, в т.ч. щелочные катионы, лантанонды и др., и относящиеся к структурному типу лангбейнита, пр.гр. $P2_13$, что фактически привело к формированию нового семейства структурных аналогов. Проведено их комплексное физико-химическое исследование с использованием методов рентгеновской и нейтронной дифракции (в том

числе высокотемпературные варианты), ИК спектроскопии, различных методов элементного анализа (атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, фотометрический). Структуры некоторых соединений уточнены методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) по данным порошковой нейтронографии. Впервые получены данные об изменении длин связей, валентных углов, искажений структуры фосфата лангбейнитоподобного строения в широком температурном интервале. Изучено поведение новых фосфатов в экстремальных условиях:

- при нагревании до 1300 °С: соединения образуются при 800 °С и до 1100 °С являются устойчивыми. Некоторые фосфаты исследованы при более высоких температурах;

- в гидротермальных условиях, $T = 90$ °С: определены минимальные скорости выщелачивания крупных 1- и 2-валентных элементов из фосфатов лангбейнитового строения;

- в расплавах солей, $T = 830$ °С: по данным РФА фазовый состав образцов до и после испытаний оставался неизменным.

В результате проведенного кристаллохимического анализа установлена роль различных факторов, влияющих на реализацию кубической модификации каркаса (тип лангбейнита). Осуществлен "кристаллохимический" прогноз относительно существования новых соединений, в структуру которых возможно включение таких катионов как 3- и 4-валентные актиноиды.

Впервые показана возможность реализации и целесообразность применения кристаллохимического принципа формирования керамического продукта сложного катионного состава со структурой минерала лангбейнита при переработке и отверждении радиоактивных отходов.

Новые кристаллохимические данные использованы также для обоснования состава кристаллического материала для источника ионизирующего излучения на основе цезийсодержащего фосфата, обладающего каркасным строением октаэдро-тетраэдрического типа, кубической симметрией решетки и высокой концентрацией цезия.

Практическая значимость работы. Широкий изоморфизм, установленный для фосфатов кубической модификации октаэдро-тетраэдрического каркаса (тип лангбейнита, пр.гр. $P2_13$), является практически значимым при разработке монофазных керамических материалов для отверждения радиоактивных и других токсичных отходов, т.к. большая изоморфная емкость структуры позволяет включать в состав керамик совместно 1-, 2-, 3- и 4-валентные элементы в различных сочетаниях и соотношениях. Показано, что фосфаты такого строения могут прочно

удерживать щелочные катионы в значительном количестве, в том числе цезий до 38 % мас., что актуально при иммобилизации различного вида радиоактивных отходов с высоким содержанием щелочных элементов и при дальнейшем использовании отдельных их компонентов. Это особенно важно для утилизации отходов новой неводной технологии переработки отработанного ядерного топлива, основанной на пирозлектрохимических процессах в расплавах хлоридов щелочных элементов (Li – Cs). Установлено также, что структура лангбейнита способна включать в свой состав и лантаноиды (вхождение лантаноидов является модельным для фиксации актиноидов).

Впервые проведена адаптация составов "модельных" реальных отходов (технической лантаноид-актиноидной фракции переработки облученного ядерного топлива, "ПО"Маяк") к фосфатам с ожидаемой структурой минералоподобного типа (структурный тип лангбейнита). Керамики сложного катионного состава получены и исследованы.

Предложен состав кристаллического цезийсодержащего фосфата для экологически безопасного источника γ -излучения цезия-137 с заданными техническими характеристиками. Кристаллические образцы фосфатов синтезированы в условиях, имитирующих технологический режим изготовления цезиевых изотопных источников, на "ПО"Маяк", являющемся единственным в мире их производителем.

Результаты проведенных исследований используются в разработках, проводимых совместно с ФГУП ГНЦ РФ "Научно-исследовательский институт атомных реакторов" (г. Димитровград) и с ФГУП "ПО"Маяк" (г. Озерск). Совместно с "ПО"Маяк" подана заявка на патент "Цезийсодержащее радиоактивное вещество". Заявка № 2004129379/06 (031908), 05.10.2004 г.

Апробация работы. Основные материалы диссертации представлены на российских и международных конференциях по радиохимии, кристаллохимии, неорганическим материалам, фосфатным материалам, минералогии и опубликованы в Сборниках докладов и тезисов.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 6 статьях в журналах: Журнал неорганической химии, Радиохимия, Кристаллография.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 113 страницах машинописного текста и состоит из Введения, 4 Глав, Выводов, Списка цитируемой литературы и Приложения. Работа содержит 27 таблиц и 43 рисунка. Список литературы включает 72 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов.

Настоящая работа была выполнена диссертантом на кафедре химии твердого тела Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Часть экспериментов была проведена автором на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва), в лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна), в лаборатории иммобилизации радиоактивных отходов Химико-технологического отделения ФГУП ГНЦ РФ "Научно-исследовательский институт атомных реакторов" (г. Димитровград) и в Центральной заводской лаборатории ФГУП "ПО"Маяк" (г. Озерск).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Соединения каркасного строения с тетраэдрическими оксоанионами XO_4

Фосфаты каркасного строения октаэдро–тетраэдрического типа представляют большую группу неорганических соединений. Проведенный ранее кристаллохимический анализ позволяет выделить три модификации каркаса $\{\text{T}_2(\text{XO}_4)_3\}^n$: ромбоэдрическую и две кубические, здесь Т и X – каркасообразующие катионы, формирующие октаэдры и тетраэдры, соответственно, n – заряд каркаса, $0 \leq n \leq 4$. Они представлены в минералах коснарите, лангбейните и гранате, которым соответствуют синтетические аналоги $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) (тригональная сингония,

пр.гр. $R\bar{3}c$; $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ (кубическая сингония, пр.гр. $P2_13$); $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (кубическая сингония, пр.гр. $Ia\bar{3}d$). Для фосфатов с октаэдро-тетраэдрической структурой характерна по большей части ромбоэдрическая модификация. Известны лишь отдельные представители фосфатов кубического строения (тип лангбейнита).

Обе структуры (NZP и лангбейнита) имеют одинаковые строительные "блоки", состоящие из двух TO_6 -октаэдров и трех PO_4 -тетраэдров, объединенных между собой посредством общих атомов кислорода. В кубической структуре имеется две межкаркасные позиции в расчете на одну формульную единицу, в отличие от NZP, где их четыре. Соединения ромбоэдрической и кубической структур описываются следующими кристаллохимическими формулами: $(\text{M1}^{[6]})(\text{M2}^{[8]})_3[(\text{L1})^{[6]}(\text{L2})^{[6]}(\text{PO}_4)_3]$ и $(\text{M1})^{[9]}(\text{M2})^{[9]}[(\text{L1})^{[6]}(\text{L2})^{[6]}(\text{PO}_4)_3]$, соответственно, где L1 и L2 – позиции анионного каркаса, M1 и M2 – позиции в пустотах каркаса, цифры в

квадратных скобках обозначают координационные числа катионов в соответствующих позициях.

Выполненный ранее анализ, позволил рассчитать возможные формульные типы каркасов $\{T_2(PO_4)_3\}^n$: CM, $C_{3/2}R_{1/2}$, $C_{5/3}B_{1/3}$, $C_{7/4}A_{1/4}$ ($n = 0$), CR, $C_{4/3}B_{2/3}$, $C_{3/2}A_{1/2}$, MM ($n = 1$), $C_{1/2}R_{3/2}$, CB, $C_{5/4}A_{3/4}$, MR, $M_{3/2}B_{1/2}$, $M_{5/3}A_{1/3}$ ($n = 2$), $C_{2/3}B_{4/3}$, CA, MB, $M_{4/3}A_{2/3}$, RR ($n = 3$), $C_{1/3}B_{5/3}$, $C_{3/4}A_{5/4}$, $M_{1/2}B_{3/2}$, MA, RB ($n = 4$), здесь A, B, R, M, C – 1-, 2-, 3-, 4- и 5-валентные элементы, соответственно.

1.2. Структурные типы минералов коснарита и лангбейнита

1.2.1. Структурный тип коснарита, $NaZr_2(PO_4)_2$ (NZP). Известные соединения

Как следует из литературных данных почти все описанные соединения с ромбоэдрическим мотивом структуры имеют заряд каркаса $n = 0$ и 1, фосфаты с $n = 4$ известны, но являются термически и химически неустойчивыми, фосфаты с $n = 2$ и 3 представлены каркасами вида $[RM(PO_4)_3]^{2-}$ и $[BM(PO_4)_3]^{3-}$ с двумя занятыми позициями в полостях. В них роль катионов-компенсаторов, нейтрализующих заряд каркаса, выполняют Li, Na, Cu и Ag, либо катионы Na в сочетании с 2-валентными катионами B = Mg, Ca, Sr, Cd. В качестве катионов, формирующих каркас выступают: B = Mg, Ca, Sr, Cd; R = Al, Ga, In, Fe, Cr, Sc, Yb; M = Ti, Zr, Hf, Nb. Отмечается, что при заряде каркаса $n > 1$ не удастся получить соединения с более крупными катионами (Rb, Cs, Ba) в полостях ромбоэдрической структуры.

1.2.2. Структурный тип лангбейнита. Известные соединения

Представленные в литературе фосфаты со структурой лангбейнита имеют заряд каркаса $n = 2, 3$ и описываются каркасами вида $[RM(PO_4)_3]^{2-}$, $[RR(PO_4)_3]^{3-}$. Известные фосфаты лангбейнитовой модификации содержат в межкаркасных позициях структуры крупные катионы A = Na, K, Rb, Cs, Tl; B = Ba; в позициях каркаса - R = Cr, Fe, Ga, In, Y, Gd, Er, Yb; M = Ti, Sn, Zr, Hf.

Из анализа литературных данных следует, что среди вышеописанных соединений с ромбоэдрическим и лангбейнитовым каркасами имеют место случаи морфотропии и полиморфии NZP – лангбейнит в рядах соединений изостехиометрических составов.

В целом на основе имеющихся данных о фосфатах кубического и ромбоэдрического типов можно сделать следующие обобщения:

1. Из теоретически возможных формульных типов соединений с каркасами $[T_2(PO_4)_3]^{n-}$ ($2 \leq n \leq 4$ и двумя занятыми позициями в полостях) исследованными являются соединения общего вида $[RM(PO_4)_3]^{2-}$ $n = 2$ и

$[\text{RR}(\text{PO}_4)_3]^{3-}$ $n = 3$ для лангбейнитового типа и $[\text{RM}(\text{PO}_4)_3]^{2-}$ $n = 2$ и $[\text{BM}(\text{PO}_4)_3]^{3-}$ $n = 3$ для ромбоэдрического типа.

2. Для подавляющего большинства известных фосфатов с кубической структурой роль катионов, компенсирующих заряд каркаса, выполняет K, реже Rb и Cs; для соединений с ромбоэдрическим мотивом – Na, иногда Li, Cu, Ag.

При этом следует обратить внимание на тот факт, что существование фосфатов ромбоэдрического строения NZP типа с катионами рубидия и цезия в полостях каркасов $[\text{T}_2(\text{PO}_4)_3]^n$, имеющих заряд $n > 1$, вообще не установлено. Можно предположить, что лангбейнитовая модификация каркаса является более благоприятной, по сравнению с NZP модификацией, для размещения в полостях катионов-компенсаторов большего размера таких как Rb, Cs, Ba (при $n > 1$). Вхождение лантаноидов в ромбоэдрическую структуру ограничено, для кубической модификации известны фосфаты, в которых одна из позиции каркаса заселена катионом редкоземельного элемента при $n = 2$.

3. Реализация структуры NZP и лангбейнита имеет место при определенных сочетаниях катионов в каркасе и полостях структуры, которое определяется геометрическим фактором и, видимо, зависит от соотношения размера катионов в каркасе и во внекаркасных позициях. Для количественной оценки относительно роли этого фактора имеющихся экспериментальных данных пока недостаточно.

4. По проведенному анализу литературных данных можно сказать, что как NZP- так и лангбейнитоподобные фосфаты с зарядами каркасов $n = 2, 3$ и 4 и двумя занятыми позициями в полостях представлены незначительно.

Обобщая имеющиеся данные, становится очевидным, что фосфаты кубической структуры представляют несомненный научный и практический интерес в связи с возможностью включения в их состав крупных щелочных элементов и лантаноидов и прочного их удерживания.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Обоснование выбора объектов исследования

На основе классификации каркасов $[\text{T}_2(\text{PO}_4)_3]^n$ и описания структурных форм их реализации нами осуществлен выбор возможных формульных типов фосфатов и катионных композиций на их основе с ожидаемой кубической структурой (табл. 1).

Таблица 1. Объекты исследования

n	Катионные компенсаторы	Фосфаты			
		$\text{Na}_2\text{AlZr(PO}_4)_3$ $\text{Na}_2\text{BaZr(PO}_4)_3$ $\text{Na}_2\text{FeZr(PO}_4)_3$	$\text{KAlZr(PO}_4)_3$ $\text{K}_2\text{BaZr(PO}_4)_3$ $\text{K}_2\text{FeZr(PO}_4)_3$ $\text{K}_2\text{LnZr(PO}_4)_3$ (Ln = La – Lu)	$\text{Rb}_2\text{FeZr(PO}_4)_3$ $\text{Rb}_2\text{PrZr(PO}_4)_3$ $\text{Rb}_2\text{ErZr(PO}_4)_3$	$\text{Cs}_2\text{FeZr(PO}_4)_3$ $\text{Cs}_2\text{PrZr(PO}_4)_3$ $\text{Cs}_2\text{ErZr(PO}_4)_3$
2		$\text{K}_2\text{NaFeZr(PO}_4)_3$ x = 0; 0.5; 1; 1.5; 2 $\text{K}_2\text{RbFeZr(PO}_4)_3$ x = 0; 0.5; 1; 1.5; 2 $\text{K}_2\text{CsFeZr(PO}_4)_3$ x = 0; 0.5; 1; 1.5; 2			
	$\text{A}_2(\text{B}_{1/2}\text{M}_{1/2})\text{PO}_4$ AB(MB)PO_4	$\text{NaMg}_2\text{Zr}_2\text{(PO}_4)_3$	$\text{KMg}_2\text{Zr}_2\text{(PO}_4)_3$ $\text{KBaMg}_2\text{Zr}_2\text{(PO}_4)_3$	$\text{RbMg}_2\text{Zr}_2\text{(PO}_4)_3$ $\text{RbBaMg}_2\text{Zr}_2\text{(PO}_4)_3$	$\text{CsMg}_2\text{Zr}_2\text{(PO}_4)_3$ $\text{CsBaMg}_2\text{Zr}_2\text{(PO}_4)_3$
	AB(MB)PO_4		$\text{KBaCr}_2\text{(PO}_4)_3$ $\text{KBaFe}_2\text{(PO}_4)_3$ $\text{KBaLn}_2\text{(PO}_4)_3$ (Ln = Pr – Lu)	$\text{RbBaCr}_2\text{(PO}_4)_3$ $\text{RbBaFe}_2\text{(PO}_4)_3$ $\text{RbBaLn}_2\text{(PO}_4)_3$ (Ln = Pr – Lu)	$\text{CsBaCr}_2\text{(PO}_4)_3$ $\text{CsBaFe}_2\text{(PO}_4)_3$ $\text{CsBaLn}_2\text{(PO}_4)_3$ (Ln = Pr – Lu)
3		$\text{K}_2\text{RbBaYb}_2\text{(PO}_4)_3$ x = 0; 0.5; 1 $\text{K}_2\text{CsBaYb}_2\text{(PO}_4)_3$ x = 0; 0.5; 1 $\text{Rb}_2\text{CsBaYb}_2\text{(PO}_4)_3$ x = 0; 0.5; 1			
		$\text{KBaFe}_2\text{Pr}_2\text{(PO}_4)_3$ x = 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75 $\text{CsBaFe}_2\text{Pr}_2\text{(PO}_4)_3$ x = 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75			

Исходя из строения лангбейнита (учитывая ограничение по числу межкаркасных позиций (их две)), установили, что заряды n лангбейнитовых каркасов могут принимать значения 2-, 3- и 4-. При этом выполнение условия полной занятости таких позиций и предопределяет возможные сочетания катионов-компенсаторов при соответствующих зарядах каркасов. Соблюдая эти ограничения, выбираем из возможных формульных типов каркасов следующие составы MR , $\text{M}_{3/2}\text{B}_{1/2}$ ($n = 2$) и RR ($n = 3$), в которых формально возможно образование соединений со структурой лангбейнита с включением в их состав крупных щелочных элементов (две позиции полости) и лантаноидов (две позиции каркаса) в высоких концентрациях.

2.2. Синтез

2.2.1. Реактивы, используемые для синтеза

В качестве исходных компонентов для синтеза сложных фосфатов использовали следующие реактивы NaCl , KCl , RbCl , CsCl , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Cr_2O_3 ,

$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$, Lu , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ZrO_2 , H_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ марки х.ч.

2.2.2. Методы синтеза

Синтез фосфатов осуществляли золь-гель и твердофазным методами, представляющими собой многостадийные процессы. На начальных этапах смешивали исходные реагенты, взятые в виде растворов (золь-гель синтез) или твердых соединений (твердофазный синтез). Дальнейшие этапы включали в себя чередующиеся стадии термической обработки образцов при $T = 80, 600, 800, 1000^\circ\text{C}$ (золь-гель метод) и при $T = 200, 600, 800, 1000^\circ\text{C}$ (твердофазный метод) с промежуточным диспергированием на каждой стадии. Конечная температура термообработки составляла 1100°C .

2.3. Методы исследования

Рентгенофазовый анализ. Рентгенографические съемки выполняли на дифрактометрах ДРОН-2.0 в CoK_α фильтрованном излучении (Fe-фильтр, $\lambda = 1,78892 \text{ \AA}$), ДРОН-2.0 в CuK_α фильтрованном излучении (Fe-фильтр, $\lambda = 1,54178$), ДРОН-3М в CoK_α фильтрованном излучении (Ni-фильтр, $\lambda = 1,78892 \text{ \AA}$), ДРОН-3М в CuK_α фильтрованном излучении (Ni-фильтр, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) и ДРОН-4 в CuK_α фильтрованном излучении ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) в диапазоне углов отражения 2θ от 14 до 60 град. При обработке рентгенограмм использовали базу данных порошковой дифрактометрии PDF JCPDS (version 2.02 1999) и кристаллографическую базу ICSD/RETRIVE (version 2.01 1990-1997).

Поведение структуры фосфатов при нагревании изучали методом высокотемпературной рентгенографии на дифрактометре ДРОН-3М с высокотемпературной приставкой ГВПТ-1500 в CoK_α фильтрованном излучении (Ni-фильтр, $\lambda = 1,78892 \text{ \AA}$).

Метод нейтронографии. Нейтронограммы порошков регистрировали на времяпролетном дифрактометре ДН-2, установленном на базе импульсного реактора на быстрых нейтронах ИБР-2 (ОИЯИ, г. Дубна). Съемка выполнялась при комнатной температуре и для некоторых образцов в интервале температур $15 - 600^\circ\text{C}$. Уточнение структуры методом Ритвельда проводили с использованием программы Mgia.

ИК спектральный анализ. ИК спектры записывали на спектрофотометре SPECORD-75IR в диапазоне волновых чисел $1400 - 400 \text{ см}^{-1}$.

Элементный анализ. Элементный анализ растворов выполняли с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра Perkin-Elmer 603 (K, Cs, Ba), энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора ЭРА-03 (Cs), спектрометра атомно-эмиссионного с индуктивно связанной

плазмой САЭ-01 (Mg, Fe, Zr), фотометра фотоэлектрического с микропроцессором и компьютерной обработкой результатов КФК-3 (Р). Наблюдение за образованием промежуточных и конечного продуктов фосфатной керамики осуществляли с использованием сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной системой (СЭМ-ЭДС). Исследование проводили на аналитическом комплексе JSM-5300 + Link ISIS.

2.4. Получение, рентгенографические и ИК спектральные исследования фосфатов

Синтезированные образцы представляли собой бесцветные или окрашенные порошки (бежевые, розовые, зеленые, фиолетовые). Температуры образования кристаллического продукта составляли 800 °С (зогель синтез) и 1000 °С (твердофазный синтез), что связано с особенностями этих методов.

На рентгенограммах исследуемых образцов (некоторые представлены на рис. 1) присутствуют характерные для соединений лангбейнитового типа структуры рефлексы отражения с индексами Миллера hkl кубической ячейки: 111, 210, 211, 300, 310, 311, 320, 321 и др. (структурные аналоги – $K_2Mg_2(PO_4)_3$, $K_2YZr(PO_4)_3$, $KBaFe_2(PO_4)_3$, пр. гр. $P2_13$).

Рассчитанные параметры элементарных ячеек a , V , ρ (табл. 2, рис. 2) свидетельствуют о реализации в новых фосфатах лангбейнитовой структурной модификации. Их изменения незначительны при широких вариациях катионных составов в каркасе и в полостях и не превышают значений 3 % и 5 %, соответственно.

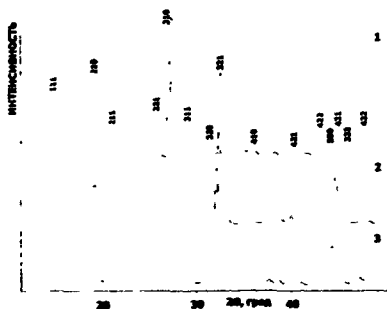


Рис. 1. Рентгенограммы фосфатов:
1 - $K_2ErZr(PO_4)_3$, 2 - $Rb_2ErZr(PO_4)_3$,
3 - $Cs_2ErZr(PO_4)_3$ ($CuK\alpha$ -излучение)

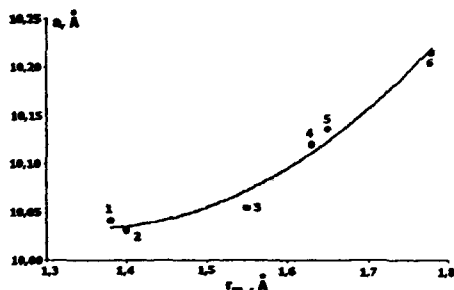


Рис. 2. Зависимость параметра a элементарных ячеек фосфатов от среднего радиуса щелочного катиона: 1 - $Li_{0.18}Na_{0.32}K_{0.25}Cs_{0.12}FeZr(PO_4)_3$ ($r_{cp} = 1.38$ Å), 2 - $NaKFeZr(PO_4)_3$ ($r_{cp} = 1.40$ Å), 3 - $K_2FeZr(PO_4)_3$ ($r_{cp} = 1.55$ Å), 4 - $Rb_2FeZr(PO_4)_3$ ($r_{cp} = 1.63$ Å), 5 - $Na_{0.67}Cs_{1.34}FeZr(PO_4)_3$ ($r_{cp} = 1.65$ Å), 6 - $Cs_2FeZr(PO_4)_3$ ($r_{cp} = 1.78$ Å)

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек

Фосфат	a, Å	$\rho_{\text{теор.}}$ г/см ³	$\rho_{\text{реал.}}$ г/см ³
K:Mg _{1.5} Zr _{1.5} (PO ₄) ₃	10.105(2)	3.26	3.27
Rb:Mg _{1.5} Zr _{1.5} (PO ₄) ₃	10.172(2)		
Cs:Mg _{1.5} Zr _{1.5} (PO ₄) ₃	10.270(2)		
K:FeZr(PO ₄) ₂	10.057(4)	3.31	3.33
Rb:FeZr(PO ₄) ₂	10.120(2)		
Cs:FeZr(PO ₄) ₂	10.215(4)		
K:YZr(PO ₄) ₂	10.206(4)	3.04	3.02
K:PrZr(PO ₄) ₂	10.361(4)		
K:SmZr(PO ₄) ₂	10.326(4)		
K:EuZr(PO ₄) ₂	10.320(4)	3.09	3.10
K:GdZr(PO ₄) ₂	10.306(4)		
K:ByZr(PO ₄) ₂	10.323(4)		
K:HoZr(PO ₄) ₂	10.297(4)	3.23	3.25
K:ErZr(PO ₄) ₂	10.271(4)		
K:TmZr(PO ₄) ₂	10.266(4)		
K:YbZr(PO ₄) ₂	10.266(4)	3.23	3.25
K:LuZr(PO ₄) ₂	10.249(4)		
Rb:PrZr(PO ₄) ₂	10.404(4)		
Cs:PrZr(PO ₄) ₂	10.511(4)		
Rb:ErZr(PO ₄) ₂	10.230(4)		
Cs:ErZr(PO ₄) ₂	10.440(4)		
KBaSr ₂ (PO ₄) ₃	9.790(4)	3.05	3.00
RbBaSr ₂ (PO ₄) ₃	9.815(4)		
CsBaSr ₂ (PO ₄) ₃	9.867(4)		
KBaFe ₂ (PO ₄) ₃	9.865(4)		
RbBaFe ₂ (PO ₄) ₃	9.904(4)		
CsBaFe ₂ (PO ₄) ₃	9.937(4)		
KBaEr ₂ (PO ₄) ₃	10.330(4)		
RbBaEr ₂ (PO ₄) ₃	10.380(4)		
CsBaEr ₂ (PO ₄) ₃	10.509(4)		
KBaYb ₂ (PO ₄) ₃	10.311(4)		
RbBaYb ₂ (PO ₄) ₃	10.350(4)		
CsBaYb ₂ (PO ₄) ₃	10.421(4)		

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о принадлежности полученных соединений к классу ортофосфатов. На спектрах соединений присутствуют все полосы поглощения, которые могут быть предсказаны в соответствии с теорией групп для фосфорного тетраэдра в кристаллической решетке с пр.гр. P2₁3.

На рис. 3 в качестве примера представлены ИК спектры фосфатов, содержащих в своем составе лантаноиды.

При переходе от празеодим- к лютецийсодержащей фазе наблюдается закономерный сдвиг всех полос спектра к большим частотам, что обусловлено уменьшением радиусов лантаноидов.

2.5. Уточнение структуры фосфатов методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда)

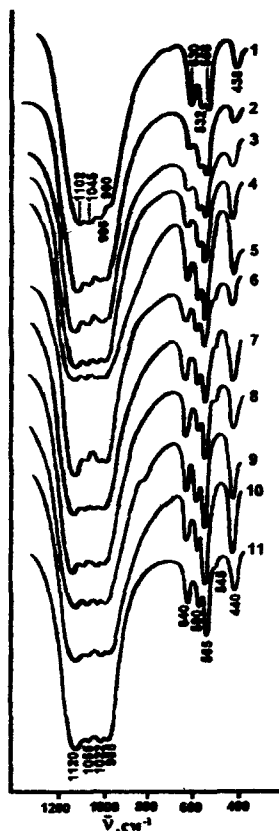


Рис. 3. ИК спектры фосфатов $K_2LnZr(PO_4)_3$: Ln = 1- Pr, 2- Sm, 3- Eu, 4- Gd, 5- Dy, 6- Ho, 7- Y, 8- Er, 9- Tm, 10- Yb, 11- Lu

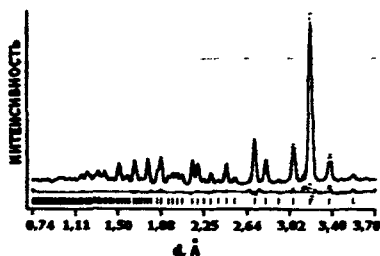
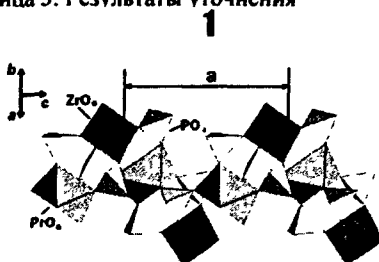


Рис. 4. Нейтронограмма $Rb_2FeZr(PO_4)_3$ фосфата:
-- теоретический спектр,
• - экспериментальный спектр,
| - расчетное положение рефлексов

Структуры фосфатов $K_2PrZr(PO_4)_3$ и $Rb_2FeZr(PO_4)_3$ уточнены методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) по данным порошковой нейтронографии (рис. 4). По результатам уточнения структур (табл. 3), рассчитанным координатам базисных атомов и длинам связей в структурах соединений (табл. 4) установлен характер заселения катионами позиций каркаса (рис. 5): показано, что празеодим и цирконий в $K_2PrZr(PO_4)_3$ упорядоченно заселяют позиции каркаса, железо и цирконий в $Rb_2FeZr(PO_4)_3$ — статистически, что связано, по-видимому, с разницей радиусов 3-валентных элементов и циркония. Выявлено, что наибольшее влияние на искажение структур оказывают катионы, образующие каркас соединений ($Pr^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}/Zr$) O_6 . Тогда как изменение катионов в межкаркасных позициях $K^+ \leftrightarrow Rb^+$ не приводит к каким-либо заметным деформациям.

	$K_2PrZr(PO_4)_3$	$Rb_2FeZr(PO_4)_3$
ТБ-ОН183ДВ		
T1-01 PrO ₃	2,28 ±	2,01 ±
T1-02	2,28 ±	2,04 ±
T2-03 ZrO ₃	2,20 ±	2,01 ±
T2-04	2,03 ±	2,00 ±
РФ-ТЕТ183ДВ		
P-01	1,45	1,54
P-02	1,51	1,50
P-03	1,47	1,54
P-04	1,55	1,55
	<1,53>	<1,53>
01-P-02	109,3	110,0
01-P-03	114,0	109,0
01-P-04	110,0	110,3
02-P-03	101,0	105,0
02-P-04	104,0	110,0
03-P-04	113,0	100,40
	<109,5>	<109,3>
МО-ПОЛИЗДВ		
M1-02	3,40 ±	3,20
M1-03	3,12 ±	3,14
M1-04	3,11 ±	2,99
M2-01	3,12 ±	2,99
M2-02	2,92 ±	3,23
M2-04	2,66 ±	2,96

Таблица 3. Результаты уточнения



	$Rb_2FeZr(PO_4)_3$
Сингония, пр. гр.	Кубическая, P2 ₁ 3(№ 198)
a, Å	10.1199(21)
V, Å ³	1036,40
Z	4
Цвет	Светло-коричневый
d-интервал, Å	0,73-3,79
Число рефлексов	297
R _{int}	2,77
R _w	2,76
R _p	3,06
χ ²	3,33
Число уточняемых параметров	39

Таблица 4. Длины связей и валентные углы в структурах



Рис. 5. Фрагменты структур фосфатов: 1 - $K_2PrZr(PO_4)_3$, 2 - $Rb_2FeZr(PO_4)_3$

2.6. Поведение синтезированных фосфатов при нагревании: термическая устойчивость, тепловое расширение. Химическая и гидролитическая устойчивость

2.6.1. Поведение при нагревании

Изучение поведения фосфатов при нагревании включало: оценку термической устойчивости соединений по данным РФА, структурные исследования – характер изменения связей под действием температуры, определение продуктов термической деструкции в процессе синтеза соединений.

Синтезированные и охарактеризованные образцы фосфатов кубического строения образуются при 800 °С. Выдерживание их при 1000 и 1100 °С увеличивает кристалличность образцов и не приводит к появлению дополнительных рефлексов отражения.

В интервале температур от 15 до 600 °С исследована структура фосфата $Cs_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (табл. 5).

Таблица 5. Результаты уточнения структуры $Cs_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$

Параметры	T, °C				
	15	150	300	450	600
Пр. гр.	P2 ₁ 3 (№198)				
a, Å	10.2624(5)	10.2657(8)	10.2735(10)	10.2833(11)	10.2880(11)
V, Å ³	1080.804	1081.847	1084.375	1087.484	1089.189
Z	4				
Центр	бесный				
d-интервал, Å	0.73 - 3.53				
Число рефлексов	303	322	315	323	317
R _{int}	1.68	2.62	2.58	2.56	2.37
R _w	3.75	4.89	4.52	4.45	4.39
S	4.17	5.65	5.38	5.21	4.89
χ ²	6.94	5.78	4.02	3.58	5.83
Число уточняемых параметров	39				

По зависимости параметров элементарной ячейки от температуры для фосфата $Cs_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (рис. 6) найдены коэффициенты теплового линейного осевого и объемного расширения α_a и α_v , которые с ростом температуры увеличиваются и при 600 °С составляют величины $5.05 \cdot 10^{-6}$ и $12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, соответственно. Данные результаты свидетельствуют об изотропном

расширении исследуемых соединений и впервые получены для фосфатов кубического строения.

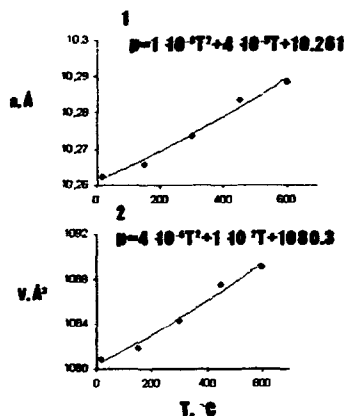


Рис. 6. Зависимости: 1 – параметра a и 2- объема V элементарной ячейки от температуры

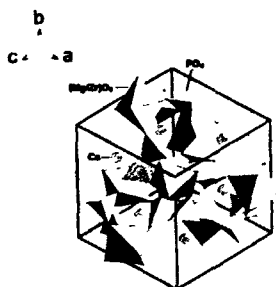


Рис. 7. Фрагмент структуры $Cs_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ при 15 °С

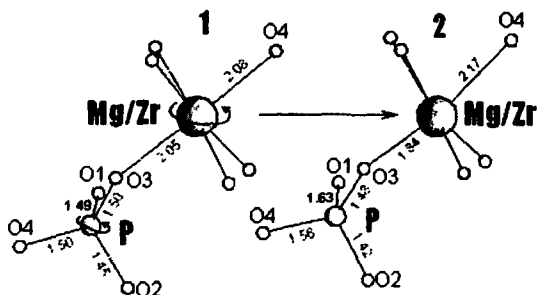


Рис 8. Искажения каркасообразующих полиэдров при нагревании: 1 - $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta(\text{Mg/Zr-O})_{\text{max}} - (\text{Mg/Zr-O})_{\text{min}} = 0.03\text{ \AA}$, 2 - $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta(\text{Mg/Zr-O})_{\text{max}} - (\text{Mg/Zr-O})_{\text{min}} = 0.30\text{ \AA}$

Фрагмент структуры фосфата $\text{Cs}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ изображен на рис. 7. Искажения каркасообразующих полиэдров, оцениваемые величиной максимального разброса Δ в длинах связей, с ростом температуры увеличиваются. Также с ростом температуры происходит разворот каркасообразующих полиэдров (рис. 8).

В отдельных экспериментах (рис.9) была изучена величина выхода цезия и других элементов из фосфатов $\text{Cs}_2\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Cs}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ в газовую фазу при нагревании приготовленных образцов ($T = 800, 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также в процессе их синтеза ($T = 80, 600, 800, 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$).

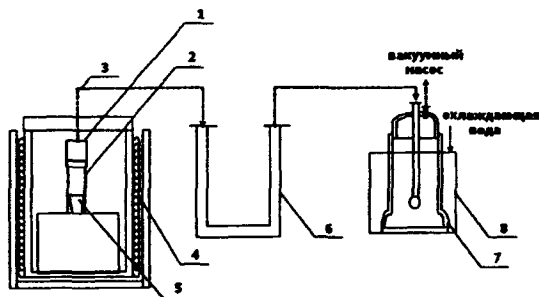


Рис 9. Схема установки для изучения поведения цезия: 1 - кварцевая крышка, 2 - кварцевый стакан, 3 - кварцевая трубка, 4 - вертикальная трубчатая печь, 5 - тигель с образцом, 6 - воздухоохладитель, 7 - барботер-холодильник, 8 - емкость с водой

По окончании опытов (продолжительность от 2 до 24 ч) анализировали воду из барботера и слабокислые смывы со стенок оборудования. Как следует из полученных результатов, во всех пробах содержание

цезия было ниже предела обнаружения (рентгенофлуоресцентный анализ, предел обнаружения – 6-8 мг/л).

Поэтому доля цезия, перешедшего из твердого образца в газовую фазу, оценена как величина не превышающая 0.0005, что значительно меньше (в 10 – 1000 раз) по сравнению с другими известными Cs-содержащими материалами иного состава и строения, разрабатываемыми для фиксации опасных компонентов ядерного топливного цикла (стекла, оксидная керамика).

2.6.2. Химическая устойчивость. Поведение в расплавах солей

Образцы фосфатов кубической модификации (пр.гр. P213), содержащие в своем составе различные каркасообразующие катионы (Mg, Fe, Er, Zr) и характеризующиеся различными зарядами каркасов ($n = 2$ и 3) испытаны в расплаве KCl в течение 300 ч при 800 °C. По данным РФА соединения не претерпевали фазовых и химических превращений. Интенсивность рефлексов отражения веществ после эксперимента повышалась по сравнению с интенсивностью их до испытаний.

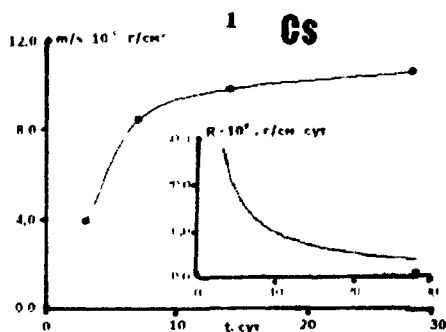


Рис. 10. Кинетическая кривая и скорость выщелачивания цезия из $\text{Cs}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $T = 90^\circ\text{C}$, статический режим

2.6.3. Химическая устойчивость. Поведение в гидротермальных условиях

Для изучения поведения фосфатов лангбейнитового строения в гидротермальных условиях выбраны соединения, содержащие в качестве катионов-компенсаторов K, Cs, Ba ($n = 2$ и 3): $\text{K}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cs}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 10) и $\text{CsBaFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Эксперименты проводились в статическом и динамическом режимах ($t = 7 - 28$ сут, $T = 90 - 95^\circ\text{C}$). Достигнутые минимальные скорости выщелачивания составляют величины порядка 10^{-6} г/см²сут.

ГЛАВА 3. ФОСФАТЫ СО СТРУКТУРОЙ ЛАНГБЕЙНИТА В ЯДЕРНЫХ И ДРУГИХ ТЕХНОЛОГИЯХ

3.1. Разработка кристаллических материалов на основе цезийсодержащих фосфатов для экологически безопасных источников цезия-137

Важной практической задачей экологического характера является повышение безопасности материалов, изготавливаемых на основе отходов ядерных технологий, в частности материалов-источников ионизирующего излучения, в т.ч. цезиевых изотопных источников.

Основные требования, предъявляемые к подобным цезиевым материалам – высокое содержание цезия, устойчивость к разрушающим факторам окружающей среды и технологичность в изготовлении (табл. 6). В данной работе с использованием кристаллохимического принципа и на основе проведенного анализа рядов известных и вновь полученных

Таблица 6. Материалы для изготовления цезиевых изотопных источников

Характеристики Материалы	Содержание цезия, % масс.	Переход Cs в газовую фазу, %	Минимальные скорости выщелачивания, г/см ² сут
Cs-содержащие фосфаты карбасного строения	38-42	<0.05	$1.8 - 5.2 \cdot 10^{-4}$
Цезий-ниобий- вольфрамовая оксидная керамика	33-55	-	-
Хлорид цезия	78	Удупость пара при 903-906 °C 0.9983 атм.рт.ст.	Растворимость 188 г на 100 г H ₂ O при 20 °C
Алюмофосфатное стекло	40-60	0.4	$10^{-2} - 10^{-3}$
Боросиликатное стекло	≤40	1-2	$10^{-4} - 10^{-5}$

фосфатов карбасного типа ромбоздрической и кубической модификаций,

предложены составы кристаллического материала с высоким содержанием Cs для изготовления активной части цезиевого изотопного источника γ -излучения. Условия синтеза соединений были максимально приближены к технологическому режиму производства цезиевых изотопных источников на "ПО "Маяк" (завод РТ-1).

Полученные результаты соответствуют требованиям по экологической

безопасности, по сравнению с данными для других цезийсодержащих

материалов, использующихся в настоящее время (CsCl) и разрабатываемых (стекла, оксидная ниобий-вольфрамовая керамика) для этих целей.

3.2. Адаптация составов реальных радиоактивных отходов к фосфатам, кристаллизующимся в структурном типе лангбейнита

С использованием результатов проведенных исследований и литературных данных с учетом кристаллохимических закономерностей нами реализован кристаллохимический подход в реальных системах. Для этого были выбраны некоторые "модельные" отходы пирозлектрохимической и экстракционной технологий переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ).

3.2.1. Фосфаты для иммобилизации солевых расплавов пирозлектрохимической технологии регенерации ядерного топлива

В настоящей работе показана возможность переработки отходов солевых щелочно-хлоридных систем пирозлектрохимической технологии регенерации ОЯТ в кристаллические материалы, в т.ч. керамику, с ожидаемой структурой лангбейнита. Используемые в качестве растворителей галогенидные расплавы имеют составы: NaCl – KCl, NaCl – 2CsCl, а также более сложные композиции хлоридов и загрязнены радиоактивными примесями, в основном цезия.

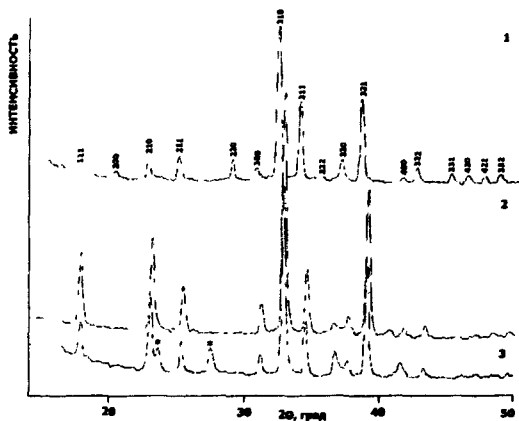


Рис. 11. Рентгенограммы фосфатов:
1 - $\text{Na}_{0.67}\text{Cs}_{1.34}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$,
2 - $\text{NaKFeZr}(\text{PO}_4)_3$,
3 - $\text{Li}_{0.18}\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.88}\text{Cs}_{0.12}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$,
* - неидентифицированная фаза (CoK α -излучение)

Соединения
 $\text{NaKFeZr}(\text{PO}_4)_3$,
 $\text{Na}_{0.67}\text{Cs}_{1.34}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$,

$\text{Li}_{0.18}\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.88}\text{Cs}_{0.12}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ были синтезированы нами, в том числе в лаборатории иммобилизации радиоактивных отходов Химикотехнологического отделения НИИ Атомных реакторов (г. Димитровград) с использованием метода, основанного на реакциях хлоридов соответствующих щелочных элементов, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, оксидов Fe и Zr. Син-

тез заключался в поэтапном нагревании тонко измельченных порошков исходных реагентов и промежуточных продуктов при $T = 200, 600, 800$ и 1000°C в течении 24 ч на каждой стадии. По данным РФА соединения идентифицированы как фосфаты кубического строения, тип лангбейнита, пр.гр. $P2_13$ (рис. 11). Полученный на последней стадии термообработки (1100°C) порошок был спрессован в форме дисков при давлении 1500 кг/см^2 . Определены относительные плотности полученных керамических образцов ($d = 11.5 - 12.5\text{ мм}$, $h = 1.7 - 2.1\text{ мм}$), которые составили 85 – 95 %.

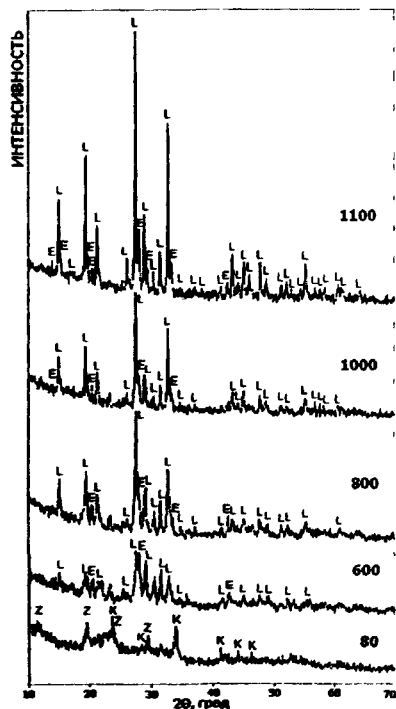


Рис.12. Рентгенограммы фосфата сложного катионного состава со структурой лангбейнита (CuK α -излучение)



Рис. 13. СЭМ-изображения керамики после нагрева при $T = 1100^\circ\text{C}$
L фаза – серый цвет,
E фаза – включения белого цвета

Оксиды	L	E
K ₂ O	19.82	1.69
Na ₂ O	1.61	0.28
CaO	1.07	8.47
Fe ₂ O ₃	2.33	0.80
VO ₂	0.70	0.80
La ₂ O ₃	0.76	19.90
Pt ₂ O ₃	1.18	7.88
Mn ₂ O ₃	5.89	27.90
Sr ₂ O ₃	3.85	8.67
Eu ₂ O ₃	0.13	2.91
Gd ₂ O ₃	0.15	0.57
ZrO ₂	28.96	0.28
P ₂ O ₅	39.28	33.37
Сумма	100.00	100.00

Таблица 7. Химические составы фаз (масс.%)

3.2.2. Фосфаты для иммобилизации технической лантаноид-актиноидной фракции отходов экстракционной технологии

В настоящем исследовании был синтезирован и изучен фосфат сложного катионного состава, выбранного с учетом концентраций, сочетания и соотношения катионов, присутствующих в одном из видов реальных отходов экстракционной переработки ОЯТ - технической лантаноид-актиноидной фракции (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Al, Cr, Fe). Для формирования ожидаемой структуры лангбейнита дополнительно вводили катионы (K, Zr, P), вид и количество которых оценивали и рассчитывали, базируясь на полученных данных по изоструктурности фосфатов кубического типа и изоморфизму катионов в них. При синтезе соединения были использованы исходные реагенты и в виде растворов, и в виде твердых веществ. Конечная температура термообработки составила 1100 °С.

Исследование образцов керамики методами РФА (рис. 12, табл. 7) и сканирующей электронной микроскопии (рис. 13) показало, что доминирующей в ней является фаза L лангбейнитового типа, и присутствуют также мелкие (субмикронных размеров) зерна фазы E также лангбейнитовой модификации (на СЭМ-изображениях белого цвета).

Следовательно, отмечаем, что реализация кристаллохимических принципов для формирования керамического фосфатного материала сложного катионного состава кубического строения (тип лангбейнита) – продукта отверждения радиоактивных отходов имеет место.

ГЛАВА 4. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ МИНЕРАЛА ЛАНГБЕЙНИТА

В результате выполненных исследований получена большая группа новых фосфатов каркасного строения октаэдро-тетраэдрического типа, кристаллизующихся в кубической сингонии. Эти фосфаты вместе с немногочисленными известными ранее образуют широкое семейство структурных аналогов. Из всей совокупности полученных данных следует, что в состав фосфатов семейства лангбейнита могут входить катионы разных размеров и зарядов: M1, M2 (позиции в полостях структуры): Na, K, Rb, Cs, Tl; Sr, Ba, (r_K от 1.24 до 1.78 Å, заряд от +1 до +2, электроотрицательность от 0.7 до 1.4); L (позиции в каркасе структуры): Mg; Ti (III), V (III), Cr, Fe, Ga, Y, Rh, La и лантаноиды (Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu), Bi; Ti (IV), Zr, Hf, Sn (r_K от 0.62 до 1.03 Å, заряд от +2 до +4, электроотрицательность от 1.2 до 2.0). Все фосфа-

ты изоструктурны, что предполагает широкий изо- и гетеровалентный изоморфизм катионов в таких соединениях и возможность образования твердых растворов в системах разной сложности.

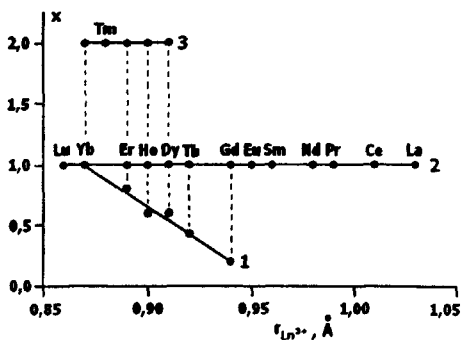
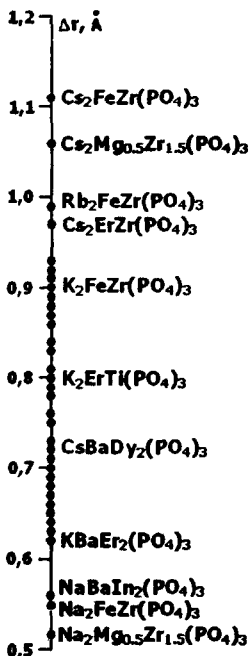


Рис. 14. Пределы вхождения лантаноидов в каркас $[Ln_2Zr_{2-x}(PO_4)_3]^{2-}$ структуры NZP, $0 < x \leq 1$ (1) и лангбейнита $x = 1$ (2), $x = 2$ (3)



с увеличением радиуса, в структуру лангбейнита они входят не зависимо от их размера при постоянном соотношении Ln:Zr равном единице, а в некоторых случаях занимают обе позиции каркаса, что связано с особенностями строения этих модификаций.

Базируясь на полученных данных о новых соединениях, а также на литературных сведениях, установили роль размерного фактора (радиусов катионов), определяющего возможность образования каркасных фосфатов с кубической структурой.

Различие размеров каркасообразующих катионов и катионов - компенсаторов находится в интервале Δr 0,56 – 1,11 Å (рис. 15).

Рис 15 Различие эффективных радиусов каркасных и межкаркасных катионов Δr в некоторых фосфатах лангбейнитовой и NZP структур

По результатам настоящей работы и известным литературным данным нами проведено сравнение фосфатов кубического и ромбоэдрического строения. Первые включают в свой состав K, Rb и Cs до 15, 28 и 38 масс. %, вторые до 8, 15 и 28 %, соответственно.

Пределы вхождения лантаноидов (рис. 14) в каркас структуры NZP зависят от размера катиона R^{3+} и быстро уменьшаются

Эта эмпирически установленная закономерность позволяет моделировать новые составы фосфатов, в т.ч. любой сложности, с ожидаемой лангбейнитовой структурой.

В дополнение к известным формульным типам соединений кубической модификации нами выполнены расчеты новых возможных формульных типов с каркасом $[T_2(PO_4)_3]^{n-}$. При этом учитывалась особенность структуры лангбейнита: наличие двух межкаркасных позиций и полная их занятость. В результате список возможных составов фосфатов существенно расширен. Становится очевидным еще большее разнообразие возможных катионных замещений в этой структуре. На основании имеющейся в настоящее время базы кристаллохимических данных можно полагать, что она способна включать в свой состав и прочно удерживать различные по природе, размеру и зарядам катионы.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые фосфаты с каркасами октаэдротетраэдрического типа, обладающие кубической модификацией, относящиеся к структурному типу лангбейнита и содержащие в своем составе 1-, 2-, 3- и 4-валентные элементы: K, Rb, Cs; Mg, Ba; Al, Fe, Ga, Ln (La – Lu); Zr. Выбор катионных составов фосфатов и "кристаллохимическое конструирование" соединений заданного строения с высокой концентрацией щелочных элементов и лантаноидов выполнены с использованием кристаллохимического принципа и на основе знаний в области химии и строения известных соединений каркасно-го типа.

2. Проведено комплексное физико-химическое и кристаллохимическое исследование фосфатов кубической структуры с разными зарядами n каркасов $[T_2(PO_4)_3]^{n-}$ и с разными катионами-компенсаторами:

- уточнены структуры фосфатов $K_2PrZr(PO_4)_3$, $Rb_2FeZr(PO_4)_3$, $Cs_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ методом Ритвельда по данным порошковой нейтрографии, в т.ч. определены позиционные параметры структуры, длины связей, валентные углы и искажения каркасообразующих полиэдров в широком интервале температур - от 15 до 600 °C,

- изучено влияние природы катионов (радиусов, зарядов, электроотрицательностей), их сочетания и количественных соотношений на пределы изоморфизма катионов, явление полиморфизма и морфотропии в образующихся фазах и их кристаллографические характеристики,

- выполнено сравнение пределов вхождения щелочных элементов и лантаноидов в состав фосфатов ромбоэдрического и кубического строения.

3. Определены характеристики термической и химической устойчивости фосфатов кубической модификации:

- соединения образуются при 800 °С и при нагревании до 1100 °С по данным РФА являются устойчивыми, т.е. не испытывают фазовых и химических превращений,

- установлен изотропный характер теплового расширения и получены его характеристики для фосфатов кубического строения на примере $K_2Mg_{0,5}Zr_{1,5}(PO_4)_3$ и $Cs_2Mg_{0,5}Zr_{1,5}(PO_4)_3$ по данным высокотемпературной рентгенографии и нейтронографии,

- в процессе синтеза и при дальнейшем нагревании фосфатов $Cs_2FeZr(PO_4)_3$, $Cs_2Mg_{0,5}Zr_{1,5}(PO_4)_3$ изучен выход цезия и других элементов в газовую фазу. Содержание цезия в анализируемых пробах было ниже предела обнаружения. Доля цезия, перешедшего в газовую фазу, не превышает 0,0005,

- в результате гидротермальных испытаний (динамический и статический режимы, $T = 90$ °С, $t = 28$ сут) определены величины достигнутых минимальных скоростей выщелачивания калия, цезия и бария из исследуемых образцов фосфатов кубического строения: порядок величины составляет 10^{-6} г/см²сут,

- при контактировании с расплавом хлорида калия в течение 300 ч, $T = 830$ °С установлено, что фосфаты $K_2FeZr(PO_4)_3$, $K_2ErZr(PO_4)_3$ и $K_2Mg_{0,5}Zr_{1,5}(PO_4)_3$ не испытывают фазовых и химических превращений.

4. С использованием установленных закономерностей предложены, синтезированы и исследованы термически и химически стабильные материалы на основе фосфатов кубического строения (тип лангбейнита) для применения их в качестве:

- продуктов отверждения радиоактивных отходов с высоким содержанием щелочных элементов (отходы пирозлектрохимической технологии регенерации облученного ядерного топлива (ОЯТ) в расплавах хлоридов щелочных элементов) и лантаноидов (техническая лантаноид-актиноидная фракция переработки ОЯТ),

- экологически безопасного материала цезиевого источника γ -излучения (при замене стабильного цезия в составе фосфата на цезий-137), превосходящего по своим характеристикам устойчивости хлорид цезия, который в настоящее время используется для его изготовления. Оптимизированы условия синтеза фосфата предложенного состава с учетом реально существующей на ФГУП "ПО"Маяк" технологии изготовления источников цезия-137.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах

СТАТЬИ

1. Orlova A.I., Trubach I. G., Orlova V. A. Complex mineral-like zirconium orthophosphates as perspective material for immobilization of radionuclides into ceramics // Experiment in Geoscience. 2002. V10. №1. P.156
2. Орлова А. И., Трубач И. Г., Орлова В. А. О фазообразовании в семействе каркасных фосфатов циркония, щелочных (Na, K) и трехвалентных (Al, Fe, Ga) элементов // Сборник статей Международной научно-технической конференции по современным материалам и технологиям. Пенза, 28-31 мая 2002 г. С.31
3. Орлова А.И., Орлова В.А., Трубач И.Г., Куражковская В.С. Фазообразование в семействе каркасных фосфатов циркония, щелочных (Na, K) и трехвалентных (Al, Fe, Ga) элементов // Журнал неорганической химии. 2003. Т.48. №7. С. 1191-1196
4. Трубач И.Г., Бескровный А.И., Орлова А.И., Орлова В.А., Куражковская В.С. Синтез и исследование новых фосфатов вида $K_2LnZr(PO_4)_3$ ($Ln=Ce-Yb, Y$) со структурой лангбейнита // Кристаллография. 2004. V.49. № 4. С. 692 - 696
5. Трубач И.Г., Бескровный А.И., Орлова А.И., Орлова В.А., Куражковская В.С. Синтез и структурное исследование фосфата $Rb_2FeZr(PO_4)_3$ со структурой лангбейнита // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 6. С. 991 - 994
6. Орлова А.И., Орлова В.А., Бескровный А.И., Трубач И.Г., Куражковская В.С. Синтез и структурное исследование фосфатов $K_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $Rb_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ со структурой минерала лангбейнита // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 5. С. 804 - 810
7. Орлова А.И., Орлова В.А., Бучирин А.В., Бескровный А.И., Куражковская В.С. Цезий и его аналоги рубидий, калий в ромбоэдрических (тип $NaZr_2(PO_4)_3$) и кубических (тип лангбейнита) фосфатах. 1. Кристаллохимические исследования // Радиохимия. 2005. Т.47. № 3. С. 203-212
8. Орлова А.И., Орлова В.А., Бучирин А.В., Корченкин К.К., Бескровный А.И., Демарин В.Т. Цезий и его аналоги рубидий, калий в ромбоэдрических (тип $NaZr_2(PO_4)_3$) и кубических (тип лангбейнита) фосфатах. 2. Свойства: поведение при нагревании, в водных растворах и расплавах солей // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 3. С. 213-218

ТЕЗИСЫ

1. Орлова В.А. Изучение твердых растворов в системах фосфат циркония - фосфат алюминия и фосфат циркония - фосфат галлия // Всероссийский молодежный научный семинар по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики. Н. Новгород, 23-24 мая 2000 г. С. 52
2. Орлова В.А. Изучение фазообразования в системах фосфат циркония - фосфат алюминия и фосфат циркония - фосфат галлия // Первая всероссийская молодежная научная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики. Н. Новгород, 5-8 июня 2001 г. С. 111

3. Орлова А.И., Трубач И. Г., Орлова В. А. Сложные ортофосфаты циркония минералоподобного строения как перспективные материалы для иммобилизации радионуклидов в керамические материалы // 14 Совещание по экспериментальной минералогии. Черноголовка, 2-4 октября 2001 г. С.303

4. Орлова В.А., Трубач И.Г. Сложные фосфаты со структурой минерала лангбейнита для иммобилизации отходов ядерных технологий // Вторая молодежная научно – практическая конференция "Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы". Озерск, 21-23 апреля 2003 г. С.187

5. Орлова А.И., Орлова В.А., Трубач И.Г. Сложные фосфаты лантаноидов и циркония со структурой минерала лангбейнита // III Национальная кристаллохимическая конференция. Черноголовка, 19-23 мая 2003 г. С. 126

6. Орлова А.И., Орлова В.А., Трубач И.Г. Новое семейство фосфатов со структурой минерала лангбейнита. Кристаллохимические исследования // XV Международное совещание по рентгенографии и кристаллохимии минералов. Санкт-Петербург, 15-19 сентября 2003 г. С. 107

7. Орлова А.И., Орлова В.А., Трубач И.Г., Бескровный А.И. Лантаноиды и тяжелые щелочные и щелочноземельные элементы в фосфатах с кубической структурой лангбейнита // Четвертая Российская конференция по радиохимии "Радиохимия-2003". Озерск, 20-25 октября 2003 г. С. 53

8. Балахонов В.Г., Беклемишев 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. Саров, 17-21 ноября 2003 г. С.24

9. Орлова В.А., Бучирин А.В. Сложные фосфаты со структурой минерала лангбейнита для иммобилизации отходов ядерных технологий // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов - 2004". Москва, 12-15 апреля 2004 г. С. 153

10. Орлова В.А. Изоморфизм катионов в фосфатах со структурой минерала лангбейнита и радиохимические проблемы // III всероссийская молодежная научная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетике. Н. Новгород, 24-27 мая 2004 г. С. 22

11. Орлова В.А. Фосфаты со структурой минерала лангбейнита для утилизации радиоактивных отходов. Термическая и гидротермическая устойчивость // 9-ая ежегодная молодежная научно-практическая конференция НГТУ. Н. Новгород, 14-17 сентября 2004 г.

12. Орлова А.И., Орлова В.А., Бучирин А.В., Корченкин К.К., Демарин В.Т. Фосфаты цезия каркасного строения со структурой минерала лангбейнита и радиохимические проблемы // II Уральская конференция по радиохимии. Вестник Уральского государственного технического университета. 2004. Т. 47. № 17. С. 129 - 130

13. Орлова В.А. Кристаллические фосфаты, содержащие цезий и другие щелочные элементы: экологические проблемы радиохимических технологий // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов - 2005". Москва, 12- 15 апреля 2005 г. С. 121

14. Орлова В.А. Научные основы разработки экологически безопасного Cs-источника для медицины на основе кристаллических фосфатов // Третья молодежная научно – практическая конференция "Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы". Озерск, 21-23 апреля 2005 г. С.42

15. Orlova A.I., Skiba O.V., Bychkov A.V., Volkov Yu.F., Lukinykh A.N., Tomilin S.V., Lizin A.A., Orlova V.A. Development of the Scientific Concept of the Phosphate Methods for Actinide-Containing Waste Handling (Pyrochemical Fuel Reprocessing) // International Conference Actinides 2005. UK, Manchester, 4th-8th July. P.122

16. Orlova A.I., Kitaev D.B., Orlova M.P., Bykov D.M., Orlova V.A., Tomilin S.V., Lizin A.A., Lukinykh A.N., Stefanovskiy S.V. Synthesis and Investigations of the New phosphates of Th, U, Np, Pu, Am and Lanthanides with Monazite, Zircon, Kosnarite and Langbeinite Mineral-like Structures // International Conference Actinides 2005. UK, Manchester, 4th-8th July. P.123

17. Orlova A.I., Orlova V.A., Ershov V.V., Korchenkin K.K. Elaboration of ecologically safety material for cesium radiation source based on insoluble crystalline phosphate // 5th International Symposium on Inorganic Phosphate materials'05. Japan, Kasugai, 6-8 September. P. 59

18. Orlova A.I., Orlova V.A., Orlova M.P., Bykov D.M., Stefanovskiy 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 // 5th International Symposium on Inorganic Phosphate materials'05. Japan. Kasugai, 6-8 September. P. 123

Подписано в печать 07.09.2005. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1. Зак. 1208. Тир. 100.

Типография Нижегородского госуниверситета.
Лиц. ПД № 18-0099 от 04.05.2001.
603000, Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37.

3

№ 17625

РНБ Русский фонд

2006-4

18130

705