

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЛАНТАНОВОГО МОНАЦИТА, КСЕНОТИМА И РАБДОФАНА, ДОПИРОВАННЫХ ПЛУТОНИЕМ

Михайлова П.С., Еремин Н.Н., Марченко Е.И.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, г. Москва, mihaylowa.pol@yandex.ru,
neremin@mail.ru, marchenko-ekaterina@bk.ru*

Кристаллохимические особенности ортофосфатов редкоземельных элементов, а также редкое нахождение природных монацита, ксенотима и рабдофана в метамиктном состоянии указывают на то, что эти соединения могут быть использованы в качестве материалов для изготовления керамических матриц для утилизации высокоактивных радиоактивных отходов.

Методом полуэмпирического структурного моделирования, который в случае твёрдых растворов, содержащих радиоактивные элементы, является хорошей альтернативой физическим экспериментам, с использованием разработанного ранее собственного набора межатомных потенциалов в частично ионном приближении [Еремин и др., 2017] были рассчитаны свойства смешения в бинарных твёрдых растворах

монацита, ксенотима и безводного рабдофана с примесью плутония.

В таблицах 1 и 2 представлены полученные в результате расчётов методом точечных дефектов в приближении бесконечного разбавления параметры взаимодействия Q_1 и Q_2 , а также параметр асимметрии $\eta = Q_1/Q_2$. Для расчётов были использованы вложенные сферы радиусом 8.5 и 18.5 Å, соответственно [Еремин и др., 2019].

Также были получены значения энтальпии смешения $\Delta H_{см}$ для бинарных твёрдых растворов $TRPO_4 - PuPO_4$ с учётом того, что зависимость параметра взаимодействия от состава твёрдого раствора может быть представлена в качестве линейной (табл. 3).

Таблица 1. Параметры взаимодействия бинарных твёрдых растворов TR – Pu со структурами монацита, ксенотима и безводного высокотемпературного рабдофана лёгких лантаноидов ряда La – Gd, оценённые в пределе бесконечного разбавления (кДж). Параметр асимметрии η приведён в скобках

Структура \ Соединение	LaPO ₄	CePO ₄	PrPO ₄	NdPO ₄	SmPO ₄	EuPO ₄	GdPO ₄
Монацит	Q1	1.06	0.10	0.04	0.46	2.21	4.38
	Q2	1.06	0.12	0.05	0.46	2.15	4.16
	(η)	(1.00)	(0.91)	(0.89)	(1.00)	(1.03)	(1.05)
Ксенотим	Q1	1.47	0.11	0.06	0.31	2.51	6.55
	Q2	1.44	0.11	0.06	0.31	2.46	6.04
	(η)	(1.02)	(1.00)	(1.04)	(1.00)	(1.02)	(1.08)
Нт-рабдофан	Q1	0.964	0.097	0.039	0.264	1.767	3.624
	Q2	0.987	0.101	0.039	0.263	1.745	3.856
	(η)	(0.98)	(0.96)	(1.00)	(1.00)	(1.01)	(0.94)

Таблица 2. Параметры взаимодействия бинарных твёрдых растворов TR – Pu со структурами монацита, ксенотима и безводного высокотемпературного рабдофана тяжёлых лантаноидов ряда Tb – Lu, оценённые в пределе бесконечного разбавления (кДж). Параметр асимметрии η приведён в скобках

Структура \ Соединение	DyPO ₄	YPO ₄	HoPO ₄	ErPO ₄	TmPO ₄	YbPO ₄	LuPO ₄
Монацит	Q1	17.55	19.55	24.01	31.11	37.76	51.71
	Q2	16.00	17.71	21.36	27.18	32.58	43.66
	(η)	(1.10)	(1.10)	(1.12)	(1.14)	(1.16)	(1.18)
Ксенотим	Q1	32.15	34.48	39.72	47.90	55.35	72.13
	Q2	23.98	25.76	29.19	34.78	39.81	50.82
	(η)	(1.34)	(1.34)	(1.36)	(1.38)	(1.39)	(1.42)
Нт-рабдофан	Q1	16.651	17.897	21.502	26.933	32.149	43.553
	Q2	16.288	17.609	20.299	24.833	29.092	38.344
	(η)	(1.02)	(1.02)	(1.06)	(1.08)	(1.11)	(1.14)

Таблица 3. Энтальпия смешения эквимольных составов бинарных твёрдых растворов фосфатов редких земель и плутония, оценённая в пределе бесконечного разбавления, кДж/моль. Виртуальные миалы выделены знаком звёздочки

Твёрдый раствор (монациты)	$\Delta H_{0.5}$	Твёрдый раствор (ксенотимы)	$\Delta H_{0.5}$	Твёрдый раствор (Нт-рабдофаны)	$\Delta H_{0.5}$
LaPO ₄ - PuPO ₄	0.26	LaPO ₄ - PuPO ₄ *	0.36	LaPO ₄ - PuPO ₄ *	0.24
CePO ₄ - PuPO ₄	0.03	CePO ₄ - PuPO ₄ *	0.03	CePO ₄ - PuPO ₄ *	0.02
PuPO ₄ - PrPO ₄	0.01	PuPO ₄ * - PrPO ₄	0.01	PuPO ₄ * - PrPO ₄	0.01
PuPO ₄ - NdPO ₄	0.12	PuPO ₄ * - NdPO ₄	0.08	PuPO ₄ * - NdPO ₄	0.07
PuPO ₄ - SmPO ₄	0.54	PuPO ₄ * - SmPO ₄	0.62	PuPO ₄ * - SmPO ₄	0.44
PuPO ₄ - EuPO ₄	0.80	PuPO ₄ * - EuPO ₄	1.08	PuPO ₄ * - EuPO ₄	0.68
PuPO ₄ - GdPO ₄	1.07	PuPO ₄ * - GdPO ₄	1.57	PuPO ₄ * - GdPO ₄	0.93
PuPO ₄ - TbPO ₄ *	2.56	PuPO ₄ * - TbPO ₄ *	5.44	PuPO ₄ * - TbPO ₄ *	3.05
PuPO ₄ - DyPO ₄ *	4.19	PuPO ₄ * - DyPO ₄ *	7.02	PuPO ₄ * - DyPO ₄ *	4.12
PuPO ₄ - YPO ₄ *	4.66	PuPO ₄ * - YPO ₄ *	7.53	PuPO ₄ * - YPO ₄ *	4.44
PuPO ₄ - HoPO ₄ *	5.67	PuPO ₄ * - HoPO ₄ *	8.61	PuPO ₄ * - HoPO ₄ *	5.23
PuPO ₄ - ErPO ₄ *	7.29	PuPO ₄ * - ErPO ₄ *	10.34	PuPO ₄ * - ErPO ₄ *	6.47
PuPO ₄ - TmPO ₄ *	8.79	PuPO ₄ * - TmPO ₄ *	11.90	PuPO ₄ * - TmPO ₄ *	7.66
PuPO ₄ - YbPO ₄ *	10.23	PuPO ₄ * - YbPO ₄ *	13.49	PuPO ₄ * - YbPO ₄ *	8.84
PuPO ₄ - LuPO ₄ *	11.92	PuPO ₄ * - LuPO ₄ *	15.37	PuPO ₄ * - LuPO ₄ *	10.24

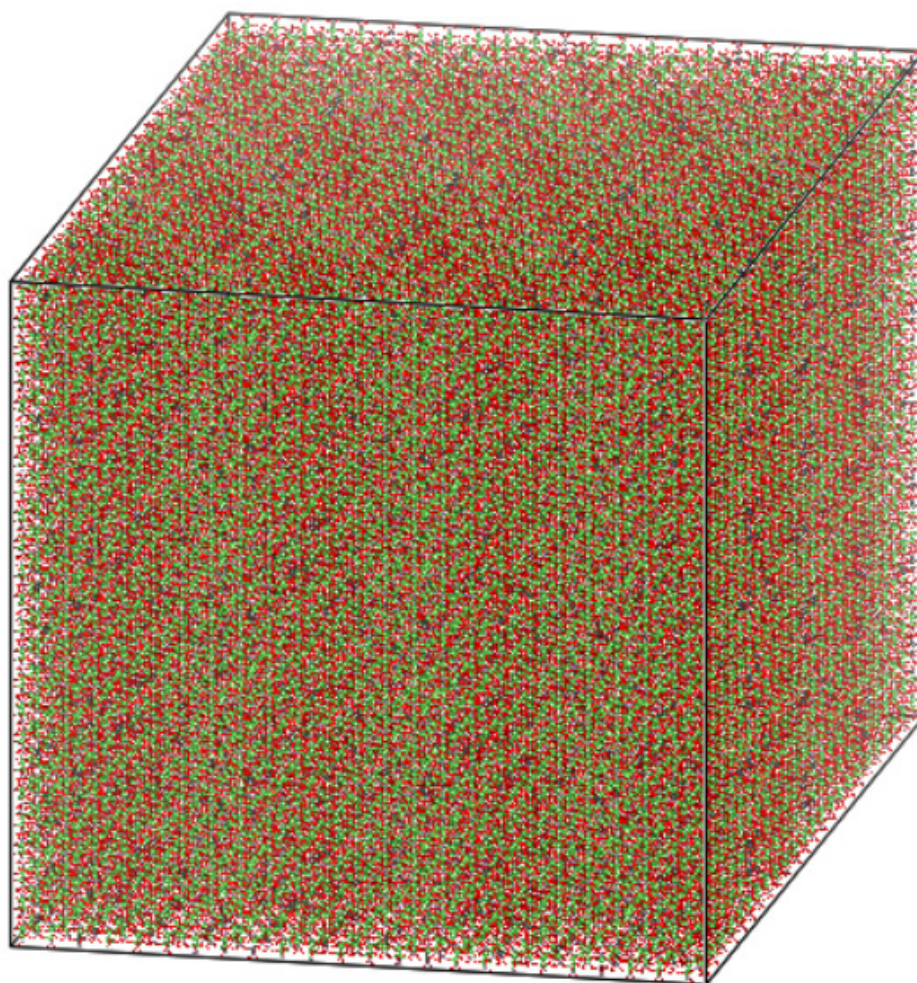


Рис. 1. Сверхъячейка монацита состава La₄₉₇₆₆Pu₅₅₃₀P₅₅₂₉₆O₂₂₁₁₈₄

Сделать вывод о радиационной устойчивости различных полиморфных модификаций редкоземельных фосфатов позволил также метод молекулярной динамики, в котором были использованы сверхъядерки размером $24 \times 24 \times 24$ с различным процентным содержанием плутония в катионной подрешётке (рис. 1). Для сравнительного анализа использовался количественный критерий степени молекулярной деструкции, предложенный в работе [Гречановский и др., 2016].

Данный метод позволил получить информацию о поведении изучаемых в рамках работы систем на атомном уровне в крайне ограниченном временном интервале, составляющем десятки пикосекунд. Было рассмотрено формирование повреждённой области в изучаемых структурах, в частности смещение тетраэдров PO_4 , с последующим «восстановлением» структуры.

По результатам сравнительного анализа различных фосфатов переменного состава был сделан вывод о наилучшем химическом составе и кристаллической структуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Еремин Н.Н., Уланова А.С., Марченко Е.И. Разработка модели межатомных потенциалов и атомистическое моделирование кристаллических структур монацитов лёгких редкоземельных элементов // Сборник тезисов докладов IX Всероссийской конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург, 2017. С. 188–190.
2. Еремин Н.Н., Марченко Е.И., Михайлова П.С., Уланова А.С. Теоретическая оценка энергетики вхождения примеси плутония в фосфаты со структурой монацита, ксенотима и рабдофана // Проблемы кристаллологии. 2019. №7. С. 16–29.
3. Гречановский А.Е., Урусов В.С., Еремин Н.Н. Изучение авторадикационных повреждений в минеральных матрицах методом молекулярной динамики // Журнал структурной химии. 2016. Т. 57. № 6. С. 1284–1304.