

СВОЙСТВА СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ И АКТИНОИДОВ: СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

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

МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва, neremin@geol.msu.ru

Монацит и ксенотим являются наиболее известными и распространенными природными ортофосфатами с общей формулой $TRPO_4$ (TR - лантаноид). Ортофосфаты, содержащие легкие и относительно более крупные редкоземельные элементы (La-Gd), характеризуются моноклинной структурой монацита. В структуре монацита изолированные тетраэдры PO_4 связаны между собой девятивершинниками TRO_9 , которые являются резервуарами для изоморфного внедрения актиноидов. С закономерным уменьшением радиуса редкоземельного элемента структурный тип монацита сменяется на родственный ему структурный тип ксенотима. В этом структурном типе (в нем кристаллизуются фосфаты тяжелых редкоземельных элементов (Tb-Lu) а также Y) тетраэдры PO_4 связаны между собой додекаэдрами TRO_8 существенно меньшего, чем в монацитах, объема. В кристаллической структуре относительно недавно расшифрованной еще одной модификации $TRPO_4$ – рабдофана с усреднённой кристаллохимической формулой $TRPO_4 \cdot 0.67H_2O$ (пр. гр. C2, [Mesbah et al., 2014]) изолированные тетраэдры PO_4 также связаны между собой восьмивершинниками TRO_8 . Молекулы воды локализуются в псевдогексагональных каналах структуры упорядоченно, что и определяет понижение симметрии этой псевдогексагональной структуры до моноклинной. При температуре $\sim 150^\circ$ происходит переход гидратированной фазы в безводную с сохранением пространственной группы C2. Рабдофановые модификации характерны, согласно данным [Mesbah et al., 2014] лишь для легких лантаноидов.

Ортофосфаты редкоземельных элементов являются потенциальными материалами для изготовления консервирующих матриц для утилизации высокоактивных радиоактивных отходов. На эту возможность указывают, в том числе, факты редкого нахождения этих природных соединений в метамиктном состоянии. Определенная сложность экспериментальных исследований с объектами, содержащими радиоактивные элементы, вынуждает использовать различные математические эксперименты, дополняющие и заменяющие физические. Так, достаточно достоверную информацию для таких систем можно получить теоретически с помощью квантово-химических расчетов или с помощью полуэмпирического структурного моделирования.

Однако, для решения таких расчетных задач, как моделирование структур переменного состава, оценка изо- и гетеровалентных изоморфных замещений в кристалле, желательно использовать так называемый согласованный набор межатомных потенциалов, который может быть применен для любого соединения изучаемой серии, в том числе переменного состава. Согласованность модели обеспечивается аналогичной формой потенциалов для изоморфно замещающих друг друга атомов и фиксацией параметров общих потенциалов взаимодействия во всех структурах (например, P-O и O-O для фосфатов разного состава). Кроме того, атомы одной формальной валентности должны иметь одинаковый эффективный заряд, а при гетеровалентных замещениях баланс атомных зарядов должен строго соблюдаться. При этом кристаллические структуры всех соединений должны моделироваться этим общим набором с хорошей точностью. С этих позиций нами в работах [Еремин и др., 2017, Уланова и др., 2018] был проведен критический анализ существующих моделей для структурного моделирования безводных фосфатов; а в работах [Еремин и др., 2019, Eremin et al., 2019] разработан собственный оригинальный набор потенциалов, удовлетворяющий всем вышеперечисленным требованиям. Набор был с успехом использован для расчетов свойств смешения в бинарных твердых растворах различных монацитов переменного состава, в том числе обогащенных радио-

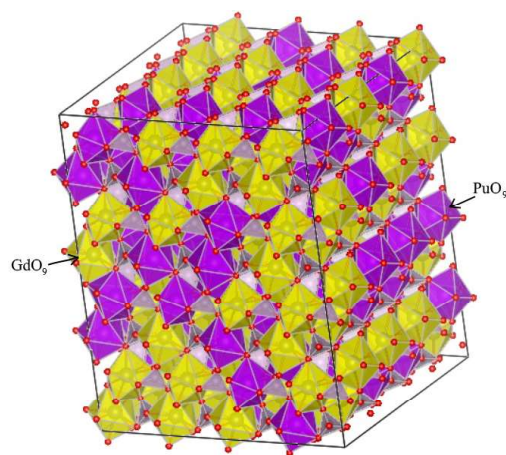


Рис. 1. Сверхячейка структуры монацита состава $Gd_{128}Pu_{128}P_{128}O_{512}$ с неупорядоченным распределением катионов Gd и Pu, использованная для расчетов свойств смешения

Таблица 1. Рассчитанные энергетические свойства смешения эквимольных составов бинарных твердых растворов $GdPO_4-PuPO_4$ и $TbPO_4-PuPO_4$ для трех структурных модификаций редкоземельных фосфатов, кДж/моль

$GdPO_4-PuPO_4$						
	Q_1	Q_2	$\Delta H(0.5)$	$\Delta G_{0.5}(T=200 K)$	$\Delta G_{0.5}(T=400 K)$	$\Delta G_{0.5}(T=600 K)$
Монацит	4.16	4.38	1.05	-0.143	-1.2693	-2.3952
Ксенотим	6.55	6.04	1.396	0.2205	-0.9647	-2.1466
Рабдофан	3.624	3.856	0.935	-0.3275	-1.4686	2.6210
$TbPO_4-PuPO_4$						
	Q_1	Q_2	$\Delta H(0.5)$	$\Delta G_{0.5}(T=200 K)$	$\Delta G_{0.5}(T=400 K)$	$\Delta G_{0.5}(T=600 K)$
Монацит	10.42	10.08	2.563	1.2369	0.0887	-1.0761
Ксенотим	24.74	18.79	4.911	3.577	2.245	0.929
Рабдофан	11.75	12.655	3.051	1.6436	0.4955	-0.6660

активным плутонием. Как было показано в [Eremin et al., 2019] полученные результаты находятся в хорошем согласии как с экспериментальными [Neumeier et al., 2016], так и с квантовохимическими [Li et al., 2014] оценками этих величин, а также с теоретическими значениями, полученными в рамках теории регулярных твердых растворов [Mogilevsky, 2007]. Это дало нам основание использовать вышеописанную модель потенциалов и для предсказания кристаллических структур и соответствующих свойств смешения в бинарных системах безводных рабдофанов и ксенотимов с примесью радиоактивного плутония.

Оценка свободной энергии смешения в системах $TbPO_4-PuPO_4$ и $GdPO_4-PuPO_4$ для трёх различных структурных модификаций была произведена методом расчёта в больших сверхъядерках. Для расчётов были использованы сверхъядерки размером $4 \times 4 \times 4$, содержащие, в зависимости от структурного типа, от 256 до 384 изоморфных атомных позиций в катионной подрешетке (рис. 1). Результаты расчетов, включая параметры взаимодействия (Q), энтальпия смешения и свободная энергия смешения для различных температур представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, зависимость свободной энергии смешения от температуры в данных системах, может быть представлена в хорошем приближении в качестве линейной функции. Поведенные расчеты позволили количественно оценить коэффициенты распределения плутония между изучаемыми кристаллическими структурами. Показано, что в фосфатах лёгких редких земель примесь плутония аккумулируется преимущественно в структуре рабдофана (пр. гр. C_2), а в фосфатах тяжёлых редких земель более подходящей для иммобилизации радиоактивных актиноидов является структура монацита (пр. гр. $P2_1/n$).

Благодарности. Часть расчетов осуществлялась с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Еремин Н.Н., Уланова А.С., Марченко Е.И. Разработка модели межатомных потенциалов и атомистическое моделирование кристаллических структур монацитов легких редкоземельных элементов // Вестник филиала МГУ в г. Душанбе 2017. Т. 1. № 3. С. 95–108.
2. Еремин Н.Н. и др. Теоретическая оценка энергетики вхождения примеси плутония в фосфаты со структурой монацита, ксенотима и рабдофана // Сборник «Проблемы кристаллологии» КДУ Москва, 2019. Вып. 7. С. 16–29.
3. Уланова А.С., Марченко Е.И., Еремин Н.Н. Разработка библиотеки межатомных потенциалов для структурного моделирования монацитов и ксенотимов переменного состава // Сборник материалов IX Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2018. С. 188–190.
4. Eremin N.N., Marchenko E.I., Petrov V.G., Mitrofanov A.A., Ulanova A.S. Solid solutions of monazites of lighter rare earth elements and plutonium: atomistic model of crystal structures, point defects and mixing properties // Computational Materials Science. 2019. V. 157, № 1, P. 43–50. DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.10.025
5. Li Y. et al. Calculation of excess properties of $La_{1-x}(Ln, An)_xPO_4$ solid solutions // J. Solid State Chemistry. 2014. V. 220. P. 137–141.
6. Mesbah A. et al. The monoclinic form of the rhabdophane compounds: $REEPO_4 \cdot 0.667 H_2O$. // Cryst. Growth Des. (2014) DOI: 10.1021/cg500707b
7. Mogilevsky P. On the miscibility gap in monazite-xenotime systems // Phys. Chem. Minerals. 2007. V. 34. P. 201.
8. Neumeier S. et al. Thermochemistry of $La_{1-x}Ln_xPO_4$ monazites // J. Chem. Thermodynamics. 2016. V. 105. P. 396–403.