

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ СОРБЕНТОВ И МАТРИЦ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ И ТОКСИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Карбовский В.Л.*, Шпак А.П., Смоляк С.С.⁽¹⁾, Диденко Р.В.⁽¹⁾, Курган Н.А.⁽¹⁾

Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины,

бульв. акад. Вернадского, 36, Киев, Украина

⁽¹⁾Технический центр НАН Украины,

ул. Покровская, 13, Киев, Украина

*Tel.:8(044)424 3010 – E-mail: karb@imp.kiev.ua

Введение

Обладея сорбционными свойствами, высокодисперсный гидроксоапатит кальция позволяет удалять загрязнения чрезвычайно широкой природы, что обеспечивает последующее длительное хранение без вторичного загрязнения [1-3]. Однако перспектива применения таких матриц для захоронения радиоактивных отходов не может быть достаточно полно освещена и обоснована без выявления взаимосвязи изоморфных замещений в структуре апатита.

Результаты и обсуждение

Исследованы изменения электронной структуры апатита кальция, инициированные изоморфной модификацией ураном. Исследования проводились методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с привлечением квантовомеханического моделирования в LMTO приближении.

При изоморфном замещении кальция на уран в гидроксоапатите кальция (Са-ГАП) все атомы претерпевают изменения в энергии связи электронов. Линия O_{1s} кислорода увеличивает энергию связи на 1.0 эВ при сохранении ширины линии. Линии остовных электронов кальция сдвигаются в сторону больших энергий связи, так для Са 2s-уровня - сдвиг составляет 1.1 эВ; Са 2р линии - 1.0 эВ. Линия 2р-электронов фосфора в этом случае также смещается в сторону больших энергий связи на 1.0 эВ. Следовательно, при изоморфной модификации Са-ГАП ураном происходят заметные изменения в электронной структуре компонент Са-ГАП, причем, больший сдвиг наблюдается у электронных уровней, расположенных ближе к валентной зоне [4].

Энергия связи 4f-электронов атомов урана близка к таковой в соединении UO_3 [3], что свидетельствует о том, что они имеют максимальную для атомов урана валентность. Однако, в урансодержащем апатите сдвиг энергии связи 4f-электронов значительно больший, чем для UO_3 , при этом наблюдается

симбатное изменение ширины линии спектра, то есть имеет место эффект малого количества вещества или "кластерный" эффект.

Согласно квантовомеханическим расчетам энергетические состояния кислорода определяют форму кривой ППС $Ca_9U(PO_4)_6(OH)_2$, как и в случае Са-ГАП [5]. При переходе к урансодержащему апатиту наблюдается смещение всех пиков плотностей электронных состояний $O_{(1)} s$, $O_{(1)} p$ и $P_{(1)} s$, $P_{(1)} p$ в сторону низких энергий, что может свидетельствовать о повышении энергии связи Р-О в тетраэдре. Несколько увеличивается энергия связи $O_{(2)} s$ и $P_{(2)} p$ электронов при одновременном уменьшении энергии связи $O_{(2)} p$ и $P_{(2)} s$, что свидетельствует о перераспределении электронной плотности для случая sp^3 -гибридизации. Для плотностей $O_{(3)} p$ и $O_{(4)} p$ более выразительными становятся пики в области 7-8 эВ. Все это свидетельствует о понижении симметрии тетраэдра PO_4 .

Необходимо отметить, что для всех электронных плотностей кальция происходит смещение пика в области 10 эВ на величину 0.7 эВ в сторону низких энергий связи. Если учесть, что аналогичные смещения получают $P_{(1)} p$, $P_{(2)} p$ и $O_{(1)} s$, $O_{(1)} p$, $O_{(2)} s$, $O_{(2)} p$, $O_{(3)} s$, $O_{(3)} p$, то можно говорить о некотором разрыхлении связи Са-О-Р.

Изоморфная примесь урана существенно влияет на форму кривой ППС стехиометрического Са-ГАП. Так как вхождение урана в решетку Са-ГАП из-за несоответствия радиусов кальция и урана понижает симметрию тетраэдров, то происходит расщепление, а также смещение имеющихся и возникновение новых пиков. Так для $Ca_{(1)} s$, $Ca_{(1)} p$, $Ca_{(1)} d$ и $Ca_{(3)} d$ -электронных плотностей пик в области 5-8 эВ расщепляется на 3, а $Ca_{(3)} s$, $Ca_{(3)} p$ на 2. На кривых $Ca_{(1)} p$ и $Ca_{(3)} p$ возникает новый пик около 8 эВ. Для $Ca_{(2)} s$ -плотности главный пик смещается на 1.5 эВ, а также сужается, при этом его интенсивность несколько возрастает. Форма данного пика коррелирует с формой соответствующего пика у Us -плотности. Для

Ca₍₃₎ s и Ca₍₃₎ d-плотностей также возникает пик на 8 эВ, происходит расщепление пика около 6 эВ на 2 компоненты. Существенные изменения в плотности электронных состояний наблюдается для O₍₅₎ p и O₍₆₎ p. Возникает пик на 7 эВ. Повышается интенсивность пика в области 10 эВ. Более выразительными становятся 2 пика в области 20-25 эВ, что может быть результатом взаимодействия кислорода гидроксильной группы с ураном. Для плотностей состояний O₍₇₎ s, O₍₇₎ p и O₍₈₎ s, O₍₈₎ p наблюдается смещение пиков в область высоких энергий связи на 2 эВ. Аналогичные смещения наблюдаются и для H₍₁₎ s и H₍₂₎ s. Форма пиков для водорода в области 15-17 эВ подобна форме соответствующих пиков для O₍₇₎ p и O₍₈₎ p, что есть следствием отображения связи O-H.

Корреляция смещений положений рентгеноэлектронных линий и расчетных данных (атом урана расположен в Ca₍₂₎-позиции) свидетельствуют о предпочтительном местонахождении урана в Ca₍₂₎-позиции (рис.1).

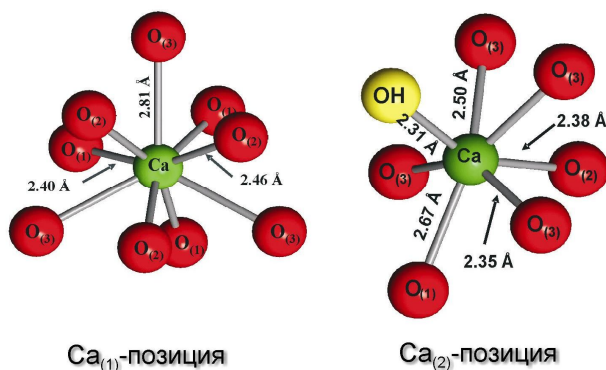


Рис. 1. Положение урана в гидроксоапатите при изоморфном замещении кальция.

Выводы

Изоморфная модификация гидроксоапатита кальция ураном приводит к понижению симметрии тетраэдров PO₄ и увеличению связи Ca-O-P.

Наблюдаемое изменение ширины линии 4f-электронов урана определяется эффектом малого содержания легирующей добавки или "кластерным" эффектом.

Сопоставление спектральных и квантовомеханических данных позволило заключить, что вхождение атомов урана в структуру гидроксоапатита происходит преимущественно в Ca₍₂₎ позиции.

Этот факт открывает перспективу управляемого создания матриц для долгосрочного захоронения радиоактивных отходов и других токсикантов.

Литература

1. Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В., Апатиты, Академперіодика, Киев (2002), с.414.
2. Jeanjean J., Rouchaud J.C., Tran L., Fedoroff M. Sorption of uranium and other heavy metals on hydroxyapatite. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry – Letters. – 1995. – Vol. 201, № 6. – P. 529-539.
3. Verbist J., Riga J., Pireaux J.J., Caudano R. X-ray photoelectron spectra of uranium and uranium oxides. Correlation with the half-life of ²³⁵U // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 1974. – Vol. 5. – P. 193-205.
4. Карбовский В.Л., Вахней А.Г., Диденко Р.В., Сенкевич А.И., Смоляк С.С., Курган Н.А. Электронное строение гидроксоапатита кальция, изоморфно-модифицированного ураном // Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. – Т. 25, № 11. – С. 1431-1437.
5. Шпак А.П., Карбовский В.Л., Вахней А.Г., Сенкевич А.И., Касияненко В.Х. Теоретические и спектральные исследования электронного строения изоморфно-замещенных тетраэдрических структур кальция // Доклады Национальной академии наук Украины. – 2002. – № 7. – С. 88-96.