

**На правах рукописи**

**ЗАРИПОВ АНДРЕЙ РИНАТОВИЧ**

**СИНТЕЗ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩИХ  
ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ТРИДИМИТА. РАЗРАБОТКА  
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИК НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2009

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (ННГУ)

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
Петьков Владимир Ильич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Стефановский Сергей Владимирович  
(ГУП МосНПО «Радон», Москва)

доктор химических наук, профессор  
Зеленцов Сергей Васильевич  
(Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского)

Ведущая организация: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Защита состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2009 г. в \_\_\_\_\_ час.

на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу 603950, г. Н.Новгород, пр.Гагарина, 23, корп. 2.

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

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.х.н., профессор



Сулейманов Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Одним из перспективных направлений в современной неорганической химии является кристаллохимический дизайн новых соединений и создание материалов на их основе с определенным комплексом свойств. Интерес к керамическим материалам обусловлен их термической и радиационной стойкостью, термодинамической стабильностью, устойчивостью в агрессивных средах. Направленное регулирование свойств путем изменения химического состава и режима синтеза расширяет границы применения керамик.

В последние годы керамические материалы рассматриваются как экологически безопасные формы иммобилизации и хранения радионуклидов, в частности, некоторые виды фосфатных минералоподобных керамик являются кандидатными матрицами для радиоактивных отходов (РАО) и альтернативными формами источников ионизирующих излучений. Требования к веществам-матрицам нормируются в соответствии с уровнем активности и особенностями радионуклидного состава отвержденных отходов. Важным параметром матрицы является гидролитическая устойчивость, то есть низкая скорость и степень выщелачивания радионуклидов.

Тенденция к ужесточению требований экологической безопасности к материалам, содержащим радионуклиды, в первую очередь коснулась материалов источников  $\gamma$ -излучения на основе  $^{137}\text{Cs}$ . Цезиевые источники излучения применяются для обеззараживания крови и медицинских приборов, а также для стерилизации пищевых продуктов в облучательных установках промышленного и экспериментального назначения. В настоящее время активные сердечники цезиевых источников изготавливаются ФГУП «ПО «Маяк» на основе хлорида цезия, высокая растворимость и коррозионная активность которого может привести к разгерметизации капсулы и последующему радиоактивному загрязнению. По этой причине развитие рынка цезиевой изотопной продукции в значительной мере сдерживается.

Решение этой проблемы сводится к замене хлорида на гидролитически стойкие материалы с высоким удельным содержанием цезия. В настоящей работе в качестве новых материалов для цезиевых источников излучения рассматриваются сложные цезийсодержащие фосфаты со структурой минерала тридимита ( $\beta\text{-SiO}_2$ ), и керамики на их основе. Требуемый уровень объемной активности источника может быть достигнут за счет увеличения двух основных параметров матричного вещества – концентрации нуклида в матрице и ее плотности. Массовая доля цезия в соединениях структурного типа тридимита может достигать 53%, а низкая растворимость определяет устойчивость фосфатов в условиях длительного выщелачивания.

В литературе имеются структурные данные, касающиеся отдельных представителей цезийсодержащих фосфатов структурного типа тридимита. Данные о твердых растворах на их основе отсутствуют. Это определяет высокую актуальность научно-исследовательских работ в данном направлении.

Знания в области химии, кристаллохимии, химической термодинамики, физических и химических свойств цезийсодержащих тридимитоподобных фосфатов являются научной основой создания новой технологии по изготовлению радионуклидных источников и иммобилизации РАО. Кроме того, закономерности фазообразования и структурные данные новых фосфатов структурного типа тридимита и их твердых растворов интересны с точки зрения фундаментальных основ химии и кристаллохимии соединений с тетраэдрическими оксоанионами.

**Целью настоящей работы** является разработка научных основ формирования фосфатных керамик с высоким содержанием цезия, устойчивых к разрушающим факторам природного и техногенного характера.

Для достижения поставленной цели на разных этапах ее выполнения предстояло решить следующие задачи:

1. Обосновать катионные составы цезийсодержащих фосфатов заданного строения.
2. Синтезировать новые соединения и твердые растворы.
3. Изучить процессы фазообразования при различных температурах.
4. Выявить закономерности структурообразования и концентрационно-температурные поля устойчивости фосфатов структурного типа тридимита.
5. Изучить термодинамические свойства отдельных представителей.
6. Оптимизировать процессы синтеза новых соединений и высокоплотных керамик, разработать научные основы технологии производства керамических изделий.
7. Исследовать гидролитическую, радиационную и термическую стойкость керамик.
8. Провести процесс синтеза и формирования активного материала в производственных условиях.

**Научная новизна работы.** Получены новые фосфаты и твердые растворы структурного типа тридимита ромбической и моноклинной модификаций, содержащие в своем составе цезий и металлы в степенях окисления +1, +2, +3. Проведено их комплексное физико-химическое исследование с использованием методов рентгеновской и нейтронной дифракции, ИК спектроскопии, химического элементного анализа (электронного микронзондового, атомно-абсорбционного, атомно-эмиссионного, рентгенофлуоресцентного). Процесс фазообразования подробно изучен методами рентгенофазового (РФА) и совмещенного дифференциально-термического и термогравиметрического анализов (ДТА–ТГ). Для соединения  $\text{CsMgPO}_4$  проведены термодинамические исследования с использованием методов адиабатической вакуумной и сканирующей калориметрии, калориметрии растворения и определены термодинамические функции. Изучено поведение новых фосфатных керамик в условиях длительного выщелачивания, в том числе в гидротермальных условиях.

Результаты исследования фазообразования при различных температурах и опыт в получении высокоплотных керамик методами холодного и горячего прессования позволили разработать технологию получения керамических источников с радионуклидом  $^{137}\text{Cs}$ . Данная технология прошла промышленную апробацию на реальных продуктах (концентратах  $^{137}\text{Cs}$ ) и подтвердила возможность получения изделий с высокой удельной активностью (имеются соответствующие акты и производственная документация).

Научная новизна работы также подтверждается наличием патентов.

**Практическая значимость работы.** В практическом отношении работа ориентирована на решение задачи цезиевого радиоизотопного производства, связанной с переходом от хлоридной технологии к малорастворимым цезийсодержащим веществам. Изучение изоморфизма, процессов фазообразования, термической и гидролитической стойкости фосфатов во многом продиктованы особенностями действующего радиохимического производства, аппаратным оформлением радиоизотопного цеха, особенностью химического состава исходных цезийсодержащих растворов и конечными требованиями к радиационно-физическим параметрам продукции. Полученные в ходе работы данные представляют практический интерес как база для создания новой технологии производства невыщелачиваемых цезиевых источников.

Практически значимым результатом работы можно считать успешную производственную проверку технологии синтеза фосфатов и изготовление источника на ФГУП «ПО «Маяк».

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Данные о синтезе и фазообразовании цезийсодержащих фосфатов общих формул  $\text{CsMg}_{1-x}\text{Me}_x\text{PO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}$ ) и  $\text{CsLi}_{0.5x}\text{Mg}_{1-x}\text{R}_{0.5x}\text{PO}_4$  ( $\text{R} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}$ ), а также  $\text{Cs}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ .
2. Результаты исследования влияния изо- и гетеровалентного замещения на концентрационно-температурные поля существования и строение новых фосфатов.
3. Сведения о термодинамике образования  $\text{CsMgPO}_4$ .
4. Влияние метода синтеза на свойства высокоплотных керамик на основе фосфатов, близких по составу к  $\text{CsMgPO}_4$ , полученных из технологически растворов. Формирование активного материала из раствора-имитатора  $^{137}\text{Cs}$  на действующем радиоизотопном производстве ФГУП «ПО «Маяк».

**Апробация работы.** Основные материалы диссертации представлены в виде устных и стендовых докладов на 13 Международном симпозиуме “Научные основы обращения с ядерными отходами” (Санкт-Петербург, 2009 г.), 13 Международной конференции по неорганическим материалам (Германия, Дрезден, 2008 г.), 6 Международном симпозиуме по неорганическим фосфатным материалам (Франция, Ля-Рошель, 2008 г.), второй и третьей Российских школах по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2006, 2008 г.г.), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2008 г.), XVI Международной конференции по химической термодинамике в России (Суздаль, 2007 г.), Международной молодежной научной конференции «Полярное сияние 2007» (Санкт-Петербург, 2007 г.), IV Молодежной научно-практической конференции «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы развития» (Озерск, 2007), конференции «Кристаллохимия и рентгенография минералов» (Миасс, 2007 г.), Пятой и Шестой Российских конференциях по радиохимии (Дубна, 2006 г., Москва, 2009 г.) и др. и опубликованы в сборниках тезисов докладов.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 6 статей в российских и зарубежных журналах, 16 тезисов докладов, получено 2 патента.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 121 странице машинописного текста и состоит из Введения, 4 Глав, Выводов, Списка цитируемой литературы и Приложения. Работа содержит 20 таблиц и 46 рисунков. Список литературы включает 91 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов.

Настоящая работа была выполнена диссертантом на кафедре химии твердого тела ГОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (г. Нижний Новгород). Часть экспериментов была проведена автором в Центральной заводской лаборатории ФГУП «ПО «Маяк», апробация технологии проведена в цехе радиоизотопного производства ФГУП «ПО «Маяк». Отдельные экспериментальные данные были получены с привлечением специалистов Петербургского института ядерной физики РАН (г. Гатчина).

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность за руководство и помощь на всех этапах выполнения работы к.х.н., доценту В.И. Петькову. Автор также искренне благодарит заместителя генерального директора – начальника ЦЗЛ «ФГУП «ПО «Маяк», к.х.н. С.И. Ровного за научные консультации и помощь в организации экспериментальных работ. Автор выражает признательность сотрудникам Центральной заводской лаборатории О.М. Слюнчеву, В.А. Орловой, Д.Д. Галузину за помощь в проведении отдельных экспериментов.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### ГЛАВА 1. Проблема обращения с радионуклидом $^{137}\text{Cs}$ в радиохимическом производстве. Минералоподобные фосфаты каркасного строения как химически стойкие матрицы-фиксаторы РАО (литературный обзор)

В литературном обзоре содержатся данные по применяемым в настоящее время материалам активной части цезиевых источников (хлорид цезия, цеолиты, алюмосиликаты цезия). В ходе сравнительного анализа рассмотрены с точки зрения применимости в источниках ионизирующего излучения и иммобилизации жидких РАО следующие группы неорганических матриц: алюмофосфатные стекла, модифицированные цементные композиции, матрицы на основе гидратированных фосфатных систем, цезийсодержащие минералоподобные фосфаты.

Подробно описаны минералоподобные цезийсодержащие фосфаты со структурой минералов лангбейнита, коснарита и тридимита. Анализ формульных типов фосфатов, содержащих в своем составе крупные щелочные металлы, позволяет выделить группу представителей с общей формулой  $\text{Cs}[\text{TPO}_4]$  (структурный тип  $\beta\text{-SiO}_2$ , Т – тетраэдрически координированный катион), которая представляется перспективной формой для иммобилизации радиоцезия в активной части источника.

Структура  $\beta\text{-SiO}_2$  представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку анионов  $\text{O}^{2-}$ , в которой чередуются дефектные плотноупакованные слои с пропуском  $\frac{1}{4}$  и  $\frac{3}{4}$  узлов. При переходе от нейтрального тридимитового каркаса к заряженным анионным каркасам с крупными катионами в полостях возникает необходимость в экранировке между катионами и в уменьшении нехарактерных для тетраэдрических радикалов валентных углов. Тридимитовый каркас претерпевает дитригональное искажение гексагональных колец, приводящее к изменению характера дефектности анионных слоев. Слои с пропуском  $\frac{1}{4}$  узлов становятся бездефектными, а с пропуском  $\frac{3}{4}$  узлов – дефектными на  $\frac{2}{3}$ . Дефектные слои принимают крупные катионы, компенсирующие отрицательный заряд каркаса. Эти катионы могут заполнить только половину имеющихся вакансий – полости в свободных каналах, образованных шестичленными кольцами. Для некоторых соединений со структурой тридимита наблюдаются температурно-индуцированные фазовые переходы, сопровождающиеся или изменением структурного типа (реконструктивные переходы), или разными искажениями идеальной структуры  $\beta\text{-SiO}_2$  (дисторсионные переходы).

Возможность включения крупных катионов цезия в значительных концентрациях в соединения с тридимитовой топологией позволяет надеяться на успех в разработке на их основе матричных материалов для прочной фиксации цезия из жидких РАО, а также цезиевых изотопных источников промышленного и медицинского назначения. Например, термически и гидролитически устойчивый фосфат  $\text{CsMgPO}_4$  содержит 53 мас.% цезия. Поскольку значительная часть тридимитоподобных соединений представлена фосфатами (каркас  $\{[\text{TPO}_4]^{n-}\}_{3\infty}$ ), то новые соединения с большими массовыми концентрациями цезия могут быть получены либо путем включения более легких катионов в структурные позиции Т (например,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и др.) при сохранении фосфатных тетраэдров, либо замещением фосфора в его позициях другим тетраэдрически координированным катионом (например,  $\text{Si}^{4+}$ ).

### ГЛАВА 2. Синтез сложных фосфатов и экспериментальные методы их исследования

Объектами исследования в работе являются цезийсодержащие фосфаты состава  $\text{Cs}[\text{TPO}_4]$  и твердые растворы на их основе (табл. 1). Синтез фосфатов проводили методом соосаждения солей из водных растворов с изотермическим отжигом сухих

остатков. Затем полученные поликристаллические образцы были исследованы с помощью совокупности методов, представленных в табл. 1.

Гомогенность и химический состав образцов подтверждены с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScan MV-2300 с энергодисперсионным детектором Link INCA ENERGY 200C. Элементный состав водных растворов определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Soloar-S4 и рентгенофлуорисцентного анализа с применением РФА - анализатора СРМ-25.

Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. ИК-спектры поглощения образцов записывали на спектрофотометре Specord-75 IR. Для измерения теплоемкости в области 7–650 К использовали калориметры БКТ-3.07 и АДКТТМ, для определения энтальпии растворения – микрокалориметр ДАК-1-1-А.

Таблица 1. Объекты исследования и основные эксперименты.

Объект	Эксперимент
<b>CsMgPO<sub>4</sub></b>	- синтез, изучение фазообразования, структурные исследования, термодинамические исследования, определение гидролитической стойкости, изучение влияния гамма полей на фосфат
<b>CsMg<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (Me = Ni, Zn, Cu, Mn; 0 ≤ x ≤ 1)</b>	- синтез, изучение фазообразования, определение полей существования твердых растворов
<b>CsLi<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub></b>	- синтез, изучение фазообразования, уточнение структуры
<b>CsLi<sub>0.5x</sub>Mg<sub>1-x</sub>R<sub>0.5x</sub>PO<sub>4</sub> (R = Cr, Al, Fe)</b>	- синтез, изучение фазообразования, определение полей существования твердых растворов
<b>Cs<sub>2</sub>Mn<sub>0.5</sub>Zr<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	- синтез, изучение фазообразования, уточнение структуры, определение гидролитической стойкости
Фосфаты близкие по составу к <b>CsMgPO<sub>4</sub></b> , полученные из технологических растворов	- синтез, изучение фазообразования, определение гидролитической стойкости, оптимизация физико-химических основ технологии получения, отработка процесса синтеза керамических образцов методом холодного и горячего прессования
цезий-магний фосфатная керамика (ЦМФК)	- синтез из раствора-имитатора <sup>137</sup> Cs на действующем радиоизотопном производстве ФГУП «ПО «Маяк», изготовление опытного источника ионизирующего излучения, определение радиационно-физических параметров источника

### Глава 3. Закономерности фазо- и структурообразования, свойства цезийсодержащих фосфатов каркасного строения

#### 3.1. Фазообразование, кристаллическая структура, изоморфные изо- и гетеровалентные замещения в рядах цезийсодержащих фосфатов

*Фазообразование в системах CsMg<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (Me = Mn, Ni, Cu, Zn). Кристаллическая структура фосфата CsMgPO<sub>4</sub>.*

Возможность изовалентной взаимозаместимости ионов в каркасе кристаллической фосфатной матрицы показана на примере систем CsMg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>, CsMg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>, CsMg<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> и CsMg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>. Синтезированные образцы представляли собой белые (Zn-содержащие) или окрашенные (Mn-, Ni- и Cu-содержащие) поликристаллические

Таблица 2. Области изоморфной смешимости в рядах твердых растворов структурного типа тридимита.

$Me^{2+} (R^{3+})$	$x$
$CsMg_{1-x}Me_xPO_4$	
Mn	$0 \leq x \leq 1$
Ni	$0 \leq x \leq 1$
Zn	$0 \leq x \leq 1$
Cu	$0 \leq x \leq 0.4$
$CsLi_{0.5x}Mg_{1-x}R_{0.5x}PO_4$	
Al	$0 \leq x \leq 1$
Cr	$0 \leq x \leq 1$
Fe	$0 \leq x \leq 1$

Таблица 3. Химический состав образца  $CsMgPO_4$ .

№ точки	$n(Cs)$	$n(Mg)$	$n(P)$	$n(O)$
1	1.02	1.01	0.99	4
2	0.98	1.07	0.97	4
3	0.94	1.06	0.99	4
4	0.97	0.97	1.02	4
5	0.96	1.13	0.99	4
6	1.01	0.98	0.99	4
Средний состав	0.98	1.04	0.99	4

порошки. Образцы, отожженные при 700 °С, представляли собой или целевые кристаллические фазы со структурой тридимита, или смеси высококристаллических простых фосфатов.

В системах фосфатов марганца, никеля и цинка получены непрерывные твердые растворы структурного типа тридимита, в системе фосфатов меди – ограниченные твердые растворы в интервале составов с  $x$  от 0 до 0.4 и смеси, содержащие тройной фосфат с  $x = 0.4$ , простые фосфаты цезия и меди в интервале составов  $x > 0.4$  (табл. 2).

Согласно результатам микрозондового (рис. 1, табл. 3) и химического анализов составы синтезированных монофазных образцов соответствовали теоретическим.

Рентгенограммы монофазных образцов (рис. 2) подобны по положению и интенсивности рефлексов отражения. В рядах фосфатов прослеживается плавное смещение дифракционных максимумов (и соответственно, изменение межплоскостных расстояний) при постепенном изменении их относительных интенсивностей с ростом  $x$ .

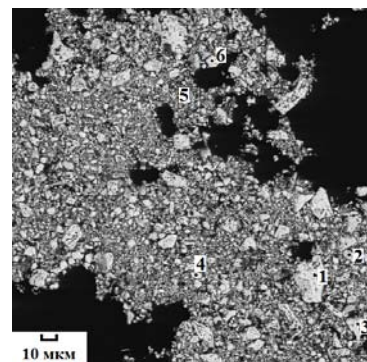


Рис 1. Микрофотография  $CsMgPO_4$

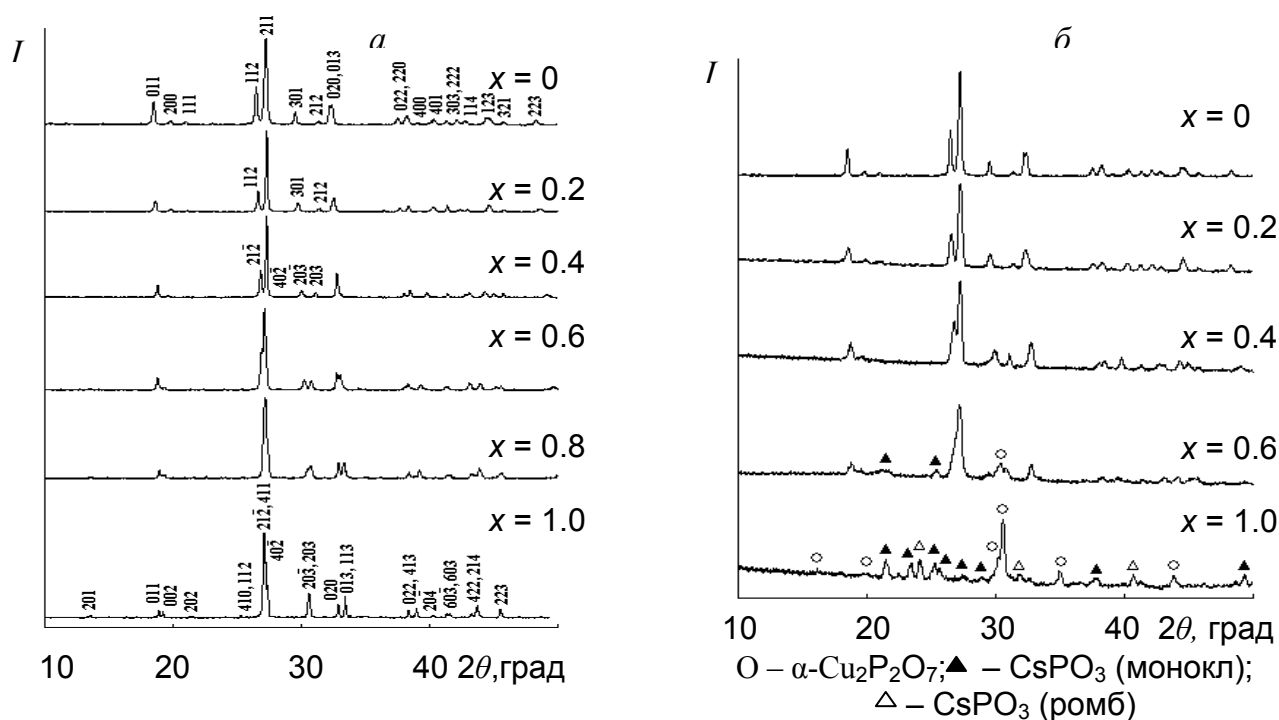


Рис. 2. Рентгенограммы систем:  $a - CsMg_{1-x}Zn_xPO_4$ ,  $b - CsMg_{1-x}Cu_xPO_4$



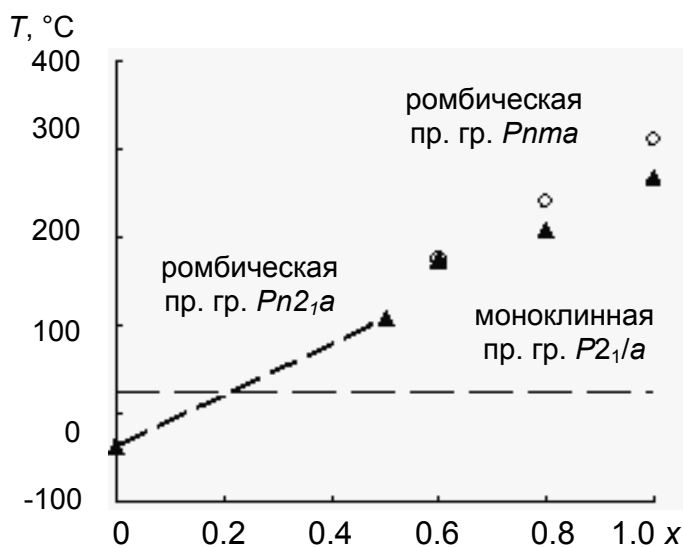


Рис. 3. Зависимость температуры фазового перехода  $\text{CsMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$  от состава  $x$ .

При исследовании фазообразования в системах фосфатов структурного типа тридимита часто возникает трудность индирования рентгенограмм образцов, связанная с возможностью их кристаллизации в одной из трех структурно-близких полиморфных форм: моноклинной или ромбических. Для изучения переходов между полиморфными модификациями проведено исследование термического поведения фосфатов системы  $\text{CsMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$  методом ДТА. Для образцов с  $x > 0.5$  обнаружены фазовые переходы при температурах выше комнатной (рис. 3). Для фосфатов с  $x = 0.8$  и  $1.0$  наблюдали по два перехода, сдвигающиеся в область более низких температур при уменьшении  $x$  и сливающихся в один размытый переход низкой интенсивности при составах с  $x = 0.5$  и  $0.6$ .

С этими данными согласуются результаты ИК-спектроскопии, чувствительной к близкому порядку расположения атомов в структуре (рис. 4.). В спектрах фосфатов с орторомбической пространственной группой  $Pn2_1a$ , согласно правилам отбора, могут проявляться по 6 полос в областях асимметричных валентных ( $1150\text{--}990\text{ см}^{-1}$ ) и асимметричных деформационных колебаний ( $630\text{--}565\text{ см}^{-1}$ ) связи P–O. Между этими двумя областями поглощения возможны две полосы ( $920\text{--}830\text{ см}^{-1}$ ), относящиеся к валентным симметричным колебаниям. Может проявляться одна полоса поглощения в области симметричных деформационных колебаний ( $\sim 460\text{ см}^{-1}$ ). Для моноклинной фазы максимально возможное число полос в областях валентных и деформационных асимметричных колебаний – по 12. Полосы валентных симметричных колебаний не проявляются. В области симметричных деформационных колебаний возможны 4 полосы.

Отметим, что структурные изменения при переходах между перечисленными модификациями незначительны. Понижение симметрии от ромбической до моноклинной сопровождается удвоением параметра  $a$  ячейки и небольшим отклонением угла  $\beta$  от  $90^\circ$  (табл. 4).

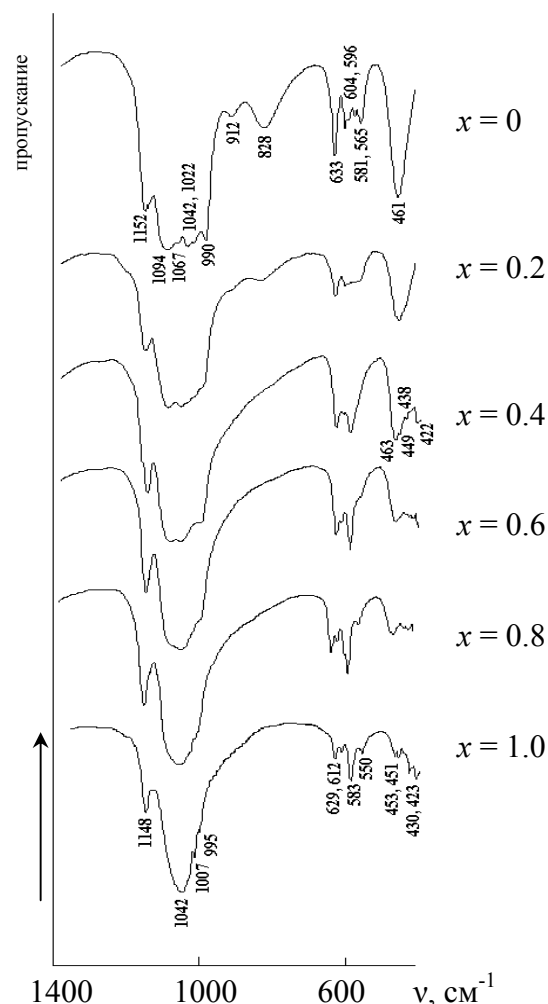


Рис. 4. ИК-спектры фосфатов  $\text{CsMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$ .

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек фосфатов  $\text{CsMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$

$x$	Пр. гр.	$Z$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \text{град}$	$V, \text{Å}^3$
0.2	$Pn2_1a$	4	8.974(4)	5.506(2)	9.580(4)	–	473.3(4)
0.4	$Pn2_1a$	4	9.065(6)	5.472(3)	9.467(6)	–	469.6(5)
0.6	$P2_1/a$	8	18.35(1)	5.468(3)	9.376(5)	89.96(4)	940.8(9)
0.8	$P2_1/a$	8	18.43(2)	5.459(5)	9.305(9)	89.94(5)	936.0(2)
1.0	$P2_1/a$	8	18.49(1)	5.455(3)	9.252(5)	89.82(1)	933.2(9)

Фазообразование в системах  $\text{CsMg}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{R}_{0.5x}\text{PO}_4$  ( $R = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}$ ).  
Кристаллическая структура фосфата  $\text{CsLi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$

Возможности гетеровалентного изоморфизма в каркасе фосфатов изучены на примере систем  $\text{CsMg}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Al}_{0.5x}\text{PO}_4$ ,  $\text{CsMg}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Cr}_{0.5x}\text{PO}_4$  и  $\text{CsMg}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{0.5x}\text{PO}_4$ . Согласно результатам РФА, образцы, отожженные при  $700^\circ\text{C}$ , представляли собой твердые растворы структурного типа тридимита (табл. 2).

Дифракционные картины синтезированных веществ близки по положениям рефлексов отражения и их относительным интенсивностям. Наблюдаются небольшие монотонные смещения дифракционных максимумов при постепенном изменении состава сложных фосфатов.

Кристаллическая структура представителя фосфатов моноклинной симметрии  $\text{CsLi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  изучена методом Ритвельда (табл. 5, рис. 5). Основу структуры составляет каркас, образованный шестичленными

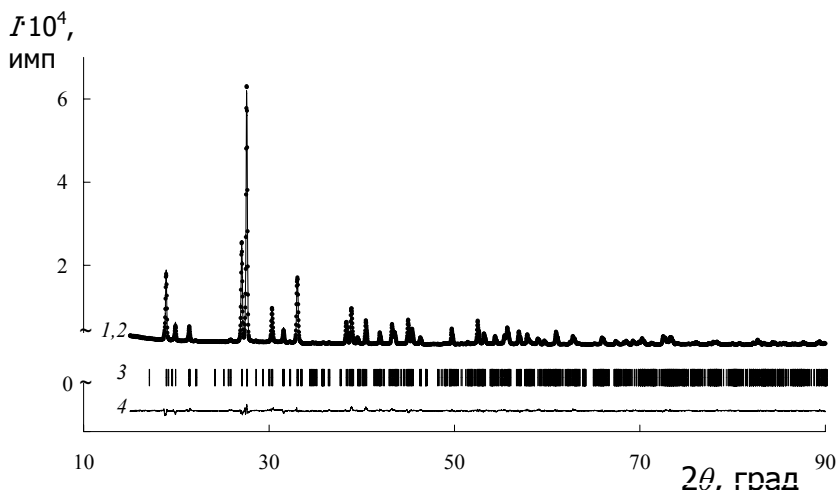


Рис. 5. Экспериментальная (1), вычисленная (2), разностная (4) и штрих-(3) рентгенограммы соединения  $\text{CsLi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ .

Таблица 5. Результаты уточнения структуры  $\text{CsLi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ .

Пространственная группа	$P2_1/a$ (No. 14)
$Z$	8
Интервал углов $2\theta$ , град	15–90
Параметры ячейки:	
$a, \text{Å}$	17.8323(3)
$b, \text{Å}$	5.4250(1)
$c, \text{Å}$	9.3666(2)
$\beta, \text{град}$	89.984(8)
$V, \text{Å}^3$	906.10(9)
Число отражений	709
Число уточняемых параметров	21 + 58
Факторы достоверности (%):	
$R_{\text{wp}}, R_{\text{p}}$	5.76; 4.40
$R_{\text{i}}, R_{\text{F}}$	2.98; 1.82
$S$	2.51

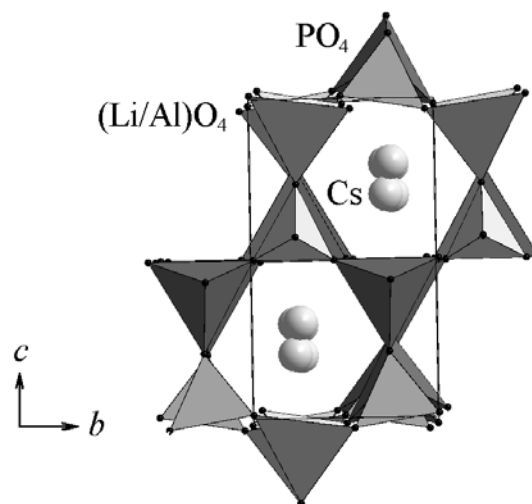


Рис. 6. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{CsLi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ .

кольцами из чередующихся тетраэдров, соединенных вершинами (рис. 6). Атомы фосфора заселяют два типа позиций в каркасе. Более крупные по размеру катионы лития и алюминия распределяются в оставшихся двух позициях, одна из которых предпочтительнее заселена катионами лития, а вторая – предпочтительнее катионами алюминия. Ионы цезия располагаются в полостях каркаса. Рассчитанное на основе полученных средних длин связей в структурных полиэдрах значение фактора толерантности  $TF = \langle Cs-O \rangle / \langle P(Li/Al)-O \rangle = 2.001$  соответствует типу каркаса с чередованием в кольцах трех обращенных вершинами вверх и трех обращенных вершинами вниз тетраэдров.

Таким образом, показана возможность одновременного вхождения разноразных металлов в степени окисления +1, +2 и +3 (присутствующих в технологическом растворе нитрата цезия) в структуру тридимита с образованием широких или непрерывных рядов твердых растворов на основе ортофосфата цезия-магния.

### 3.2. Термодинамические свойства фосфата $CsMgPO_4$

Для фундаментальных расчетов и практического использования ортофосфата цезия-магния в радиоизотопном производстве необходимо знание его термодинамических свойств. По данным ДТА кристаллический  $CsMgPO_4$  не претерпевает фазовых и химических изменений в диапазоне температур 298–1273 К.

Температурная зависимость теплоемкости  $C_p^0$  фосфата  $CsMgPO_4$  измерена в области 7–650 К (рис. 7). При температурах ниже комнатной (209–270 К) для  $CsMgPO_4$  наблюдается фазовый переход. Аналогичный переход был описан в литературе для ортофосфата  $CsZnPO_4$ . Предполагается, что этот переход связан с процессом гетерогенного зародышеобразования. Он сопровождается скачком параметров решетки, ее объема и поглощением теплоты, и был охарактеризован как фазовый переход первого рода.

Фазовый переход  $CsMgPO_4$  обратим и воспроизводится на кривой теплоемкости при нагревании и охлаждении образца. В качестве температуры перехода принята температура, соответствующая максимуму теплоемкости в интервале превращения образца:  $T_{tr}^0 = 235.69(3)$  К. Значение энтальпии перехода, найденное численным интегрированием кривой теплоемкости (рис. 7), составляет:  $\Delta_{tr}H^0 = 0.2713(25)$  кДж/моль. Энтропия перехода составляет:  $\Delta_{tr}S^0 = \Delta_{tr}H^0/T_{tr}^0 = 1.15(1)$  Дж/(моль · К). Небольшие изменения энтальпии и энтропии в процессе перехода связаны с незначительными перестройками структуры при полиморфном превращении соединения (рис. 8).

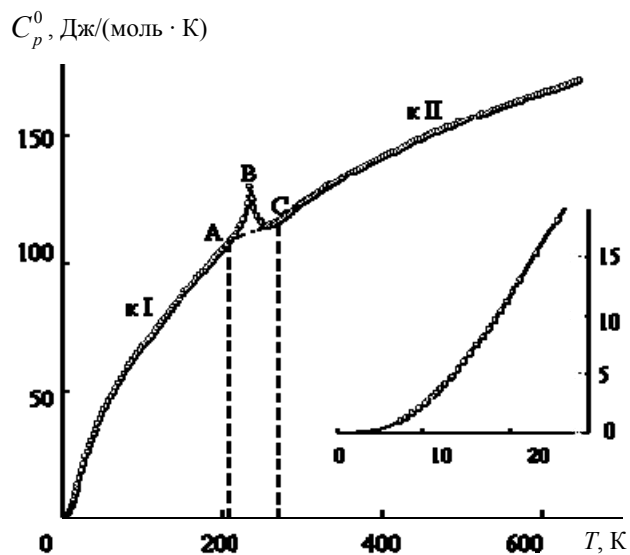


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости фосфата  $CsMgPO_4$ .

В остальном температурная зависимость теплоемкости фосфата не имеет каких-либо особенностей. Ниже 209 К (кристаллы I) и выше 270 К (кристаллы II) она монотонно увеличивается с ростом температуры.

С помощью калориметрии растворения в водном растворе азотной кислоты определена стандартная энтальпия образования кристаллического ортофосфата цезия магния при температуре 298 К. Путем совместной обработки данных обоих методов рассчитана стандартная функция Гиббса его образования (табл. 6).

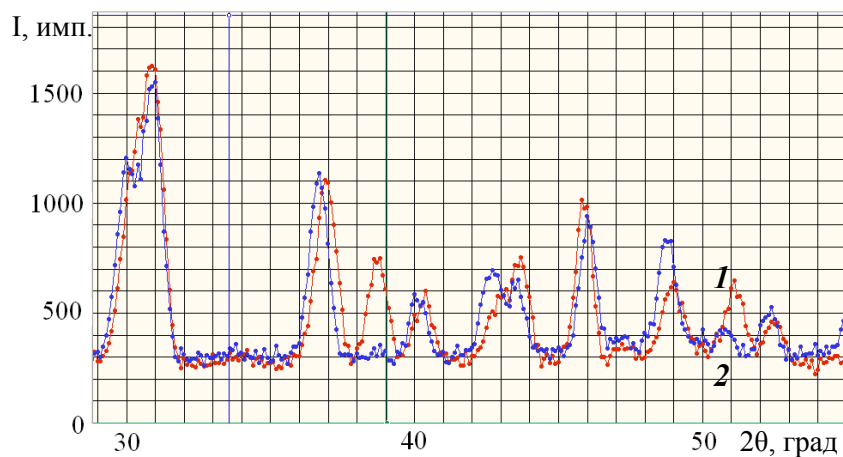


Рис. 8. Нейтронограммы фосфата  $\text{CsMgPO}_4$  при температурах: 1 – 2.5 К, 2 – 300 К.

Таблица 6. Стандартные термодинамические функции образования  $\text{CsMgPO}_4$

$-\Delta_f H^0(298)$ , кДж/моль	$-\Delta_f S^0(298)$ , Дж/(моль · К)	$-\Delta_f G^0(298)$ , кДж/моль
1931(5)	400.0(7)	1812(5)

Полученные термодинамические данные использованы для оценки условий получения керамики на основе ортофосфата цезия-магния. Процесс его твердофазного синтеза термодинамически разрешен уже при 483 К. Однако в литературе синтез фосфатов структурного типа тридимита обычно проводят в более жестких условиях. В связи с этим для технологии получения кристаллического цезийсодержащего фосфата как материала активной части источника была проведена оптимизация режима термообработки реакционной смеси по временному и температурному параметрам.

### 3.3. Оптимизация процесса синтеза порошкового фосфата из технологических продуктов

В качестве исходного цезийсодержащего продукта для оптимизации технологии синтеза цезий-магний фосфатной керамики использовали имитатор технологического концентрата цезия, содержащий в своем составе помимо нитрата цезия нитраты никеля, алюминия, меди, железа с общим массовым содержанием примесей 10%.

Полученную после упаривания исходных растворов реакционную смесь отжигали при температурах от 450 до 700°C в течение 2–8 ч. О полноте протекания реакции синтеза судили по количеству в конечном продукте целевой фазы и примесей.

Рентгенограммы образцов, синтезированных из имитаторов технологических растворов при температуре 450°C и времени отжига 2–8 ч, приведены на рис. 9. Все полученные образцы содержали фазу со структурой тридимита, в качестве примесного вещества был обнаружен фосфат

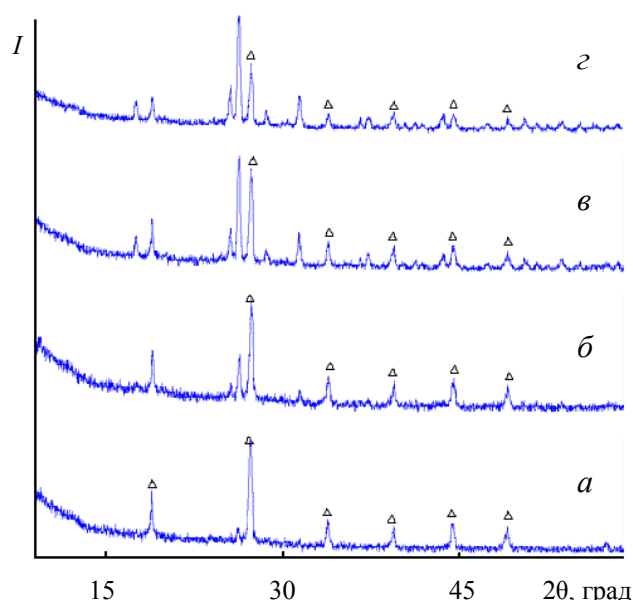


Рис. 9. Рентгенограммы образцов, приготовленных из раствора-имитатора технологического нитрата цезия, отожженных при 450°C в течение: а – 2 ч, б – 4 ч, в – 6 ч, г – 8 ч.;  $\Delta$  –  $\text{Cs}_3\text{PO}_4$ .

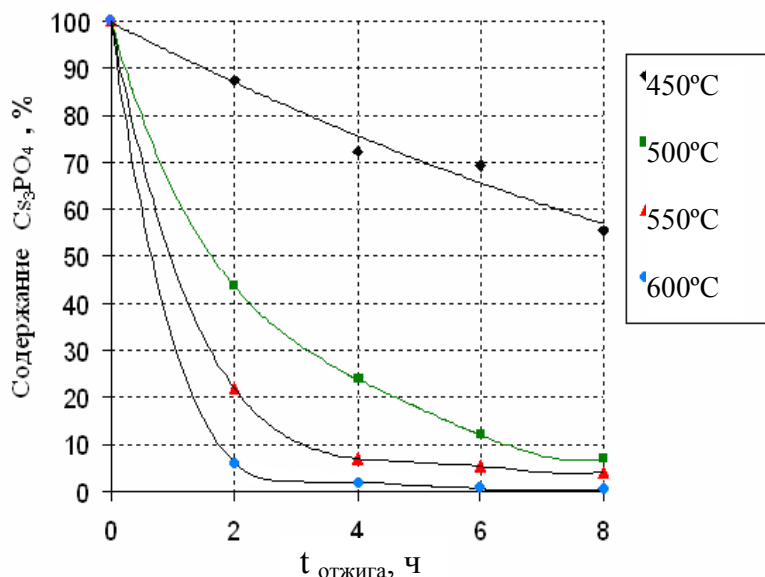


Рис. 10. Зависимость концентрации фосфата цезия в образце от времени при различных температурах отжига.

цезия. Другой примесной фазой, по-видимому, является фосфат металла в степени окисления +2, который находится в аморфном состоянии.

Зависимость содержания фосфата цезия от времени выдержки при различных температурах приведена на рис. 10. При 600°C отжиг в течение двух часов приводит к получению образцов, остаточное количество фосфата цезия в которых составляет 5%, при увеличении времени отжига до 8 часов рефлексы примесной фазы исчезают.

Таким образом, целевой

фосфат структурного типа тридимита, синтезированный из имитаторов технологических растворов, кристаллизуется при сравнительно невысокой температуре в течение небольшого времени отжига, что в сравнении со стеклоподобными матрицами, температура получения которых от 800 до 1100°C, обеспечивает меньший унос цезия с газовой фазой и большую технологичность.

## ГЛАВА 4. Получение фосфатных керамик из технологических растворов. Изучение химической стойкости керамик. Результаты производственных испытаний

### 4.1. Синтез и исследование тридимитоподобных керамик из имитаторов технологических растворов

Для синтеза цезий-магниевый фосфатной керамики (ЦМФК) использовали растворы-имитаторы технологического нитрата цезия, содержащие примесные катионы. Учитывая переменный химический состав реальных технологических продуктов, использовали несколько вариантов растворов-имитаторов с суммарным массовым содержанием примесных нитратов от 3 до 24 % (табл. 7).

На основании анализа фазового и химического состава сухих остатков полученных реакционных смесей можно утверждать, что процесс получения ортофосфата цезия-магния из нитратов металлов и фосфорной кислоты протекает по схеме, представленной на рис. 11.

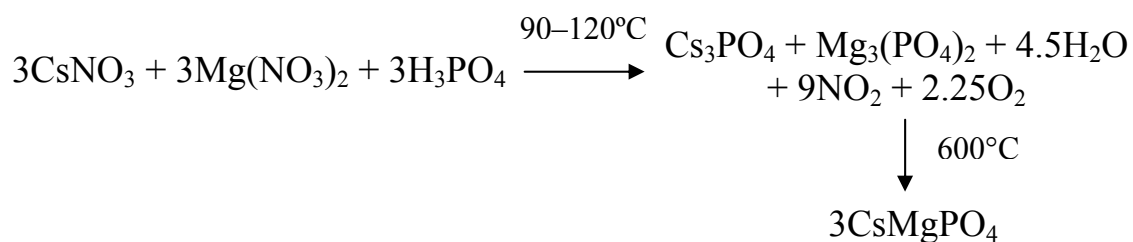


Рис. 11. Схема процесса получения CsMgPO<sub>4</sub>.

При использовании технологических растворов нитрата цезия (растворов-имитаторов) в результате конкуренции примесных катионов в степенях окисления +2 и +3 с магнием химический состав целевой фазы несколько отличается от CsMgPO<sub>4</sub>. Об

этом свидетельствует отклонение параметров элементарной ячейки целевой фазы от чистого фосфата цезия-магния, но при этом тип структуры не меняется.

Таблица 7. Состав растворов имитаторов.

Компонент	Массовая концентрация, г/л					
	1	2	3	4	5	6
CsNO <sub>3</sub>	180	180	180	180	180	180
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.13	2.25	4.5	6.75	9.0	13.5
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.86	1.75	1.5	5.25	7.0	8.75
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.86	1.75	3.5	5.25	7.0	8.75
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.5	3.0	6.0	9.0	12.0	15.0
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
NaNO <sub>3</sub>	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
HNO <sub>3</sub> , моль/л	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Суммарная массовая концентрация примесей, г/л	5.63	11.25	22.5	33.75	45	56.25
Массовое содержание примесей, %	3	6	11	16	22	24

На рис. 12 представлены рентгенограммы образцов, полученных с использованием различных растворов-имитаторов при температуре 600°C и времени отжига 8 ч. Номера рентгенограмм соответствуют номерам растворов-имитаторов, используемых для синтеза образцов ЦМФК (табл. 7). Все полученные образцы кристаллизовались в структуре типа тридимита и содержали небольшое количество примесей. Количество примеси Me<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Me = Mg, Ni, Cu) в керамике линейно возрастало с увеличением концентрации примесных ионов в растворе-имитаторе.

При этом образец, полученный из имитатора с концентрацией примесей 24%, характеризуется содержанием примесной фазы не более 10%. В керамике, полученной из раствора, наиболее близкого по составу к производственному, содержание примесной фазы не превышает 6%. Содержание пирофосфатов Me<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> практически не зависело от состава раствора-имитатора и составляло не более 5%.

В целом ЦМФК проявляет толерантность к изоморфным замещениям в широком диапазоне концентраций примесных ионов. Синтез в производственных условиях можно осуществлять без дополнительного контроля состава исходного продукта.

#### 4.2. Компактирование материала методом холодного и горячего прессования

Образцы фосфатов, полученных из растворов-имитаторов, были использованы для получения высокоплотных керамик методами холодного и горячего прессования.

Оптимизация условий керамической технологии для выбора режима холодного прессования, обеспечивающего максимальную плотность керамики, включала в себя подбор

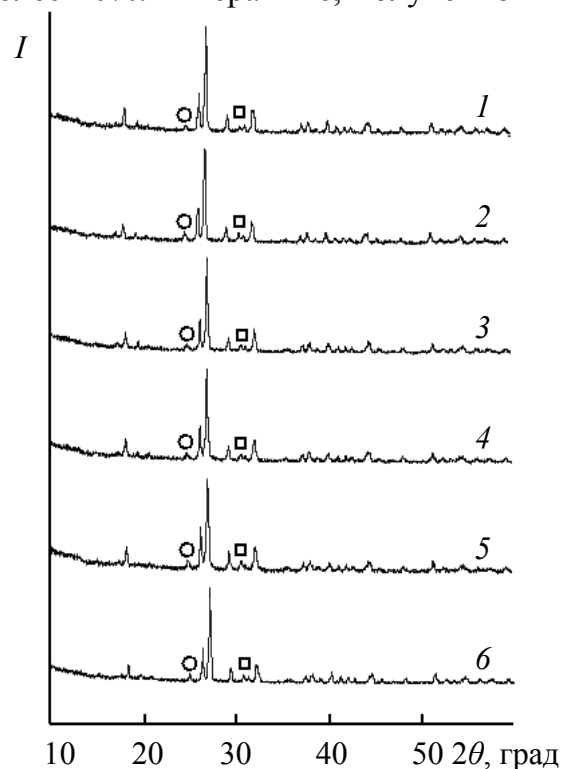


Рис. 12. Рентгенограммы образцов, синтезированных из растворов-имитаторов 1-6.

○ – Me<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, □ – Me<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

давления прессования, температуры последующей обработки и выбор пластификатора.

На рисунке 13а представлена зависимость плотности керамики от давления. Максимальная плотность достигалась при 2500–3000 кгс/см<sup>2</sup>, однако столь высокое давление не технологично и для дальнейших экспериментов выбран интервал давлений от 1000 до 1500 кгс/см<sup>2</sup>.

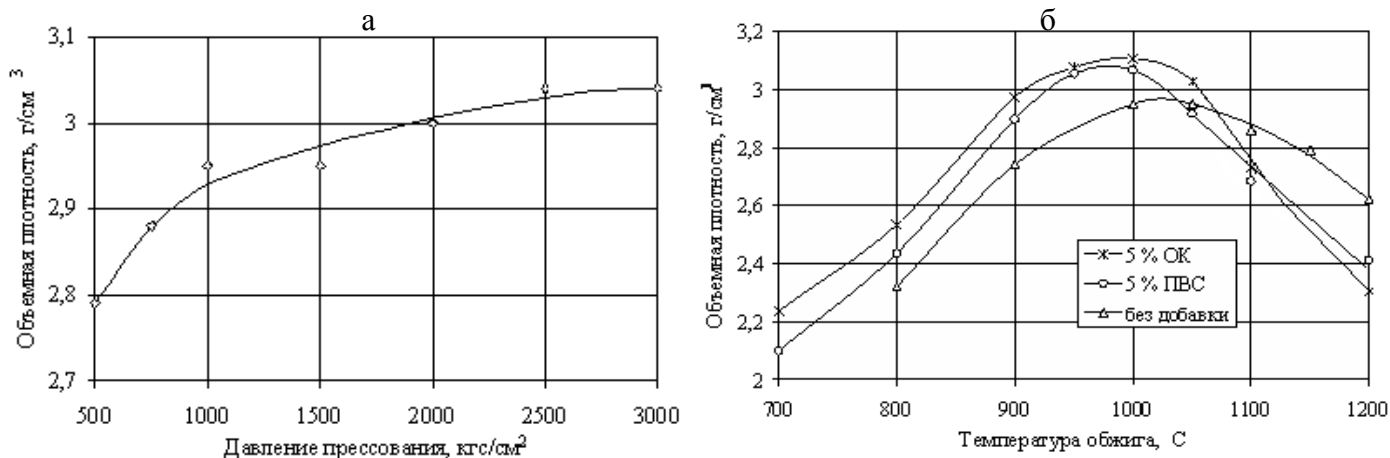


Рис. 13. Зависимость плотности керамики от давления (а) и температуры (б).

Положительный эффект на увеличение плотности керамики оказывает добавка связующих веществ, таких как парафин, поливиниловый спирт, жирные кислоты и их соли (рис.13б). Коэффициенты усадки керамик, полученных с применением различных пластификаторов, достигают постоянной величины при 1000°С, поэтому дальнейшее увеличение температуры отжига нецелесообразно.

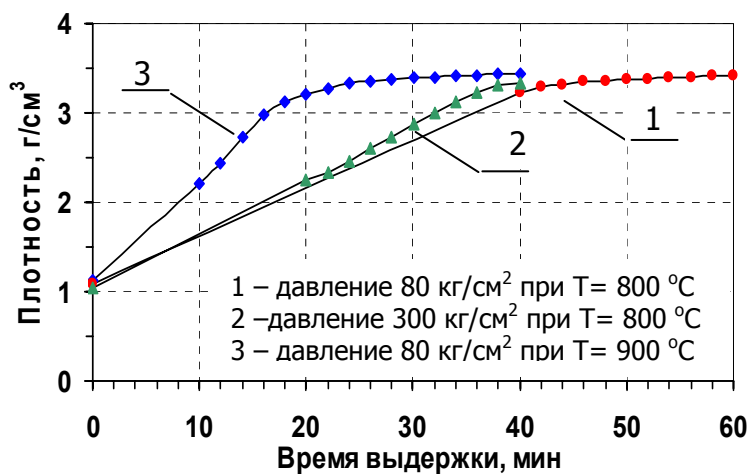


Рис. 14. Кривые спекания керамики в режиме горячего прессования.

Методом горячего прессования, сочетающим в одном процессе давление и термообработку, получены образцы керамик с плотностью до 97% от теоретической. Температура значительно влияет на время достижения наиболее высокой плотности керамики (рис. 14). Так при температуре 900°С и давлении 80 кгс/см<sup>2</sup> усадка проходит в течении 22–25 минут, в то время как при 800°С и приведенных давлениях время наступления равновесия

превышает 40 минут.

Таблица 8. Плотность ( $\rho$ ) и расчетная объемная активность ( $A_{об}$ ) керамических образцов.

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$A_{об}$ , Ки/см <sup>3</sup>
2.71	36.0
2.60	34.6
2.61	34.7
3.03	40.3
3.19	42.4
3.24	43.1

Важным параметром цезиевых изотопных источников является объемная активность материала, которая зависит от массовой доли цезия в веществе, активности исходного раствора нитрата цезия и плотности керамики. Расчетные значения объемной активности для образцов керамики различной плотности представлены в табл. 8. Поскольку достаточная для практического использования объемная активность источника составляет 40 Ки/см<sup>3</sup>, то все образцы керамик с плотностью выше 3 г/см<sup>3</sup> удовлетворяют

необходимым требованиям.

### 4.3. Исследование гидrolитической устойчивости

Для оценки химической стойкости материала проводили тест на длительное выщелачивание. Каждый образец делили на две части, одну из которых подвергали промывке 200 мл дистиллята с целью определить первичный унос цезия и компонентов керамики с водной фазой. В технологии подобные промывки позволят получать материал с более низкой выщелачиваемостью цезия, т.к. водорастворимые цезийсодержащие фазы (например, ортофосфат цезия), определяющие «залповые» вымывания нуклида, будут удалены.

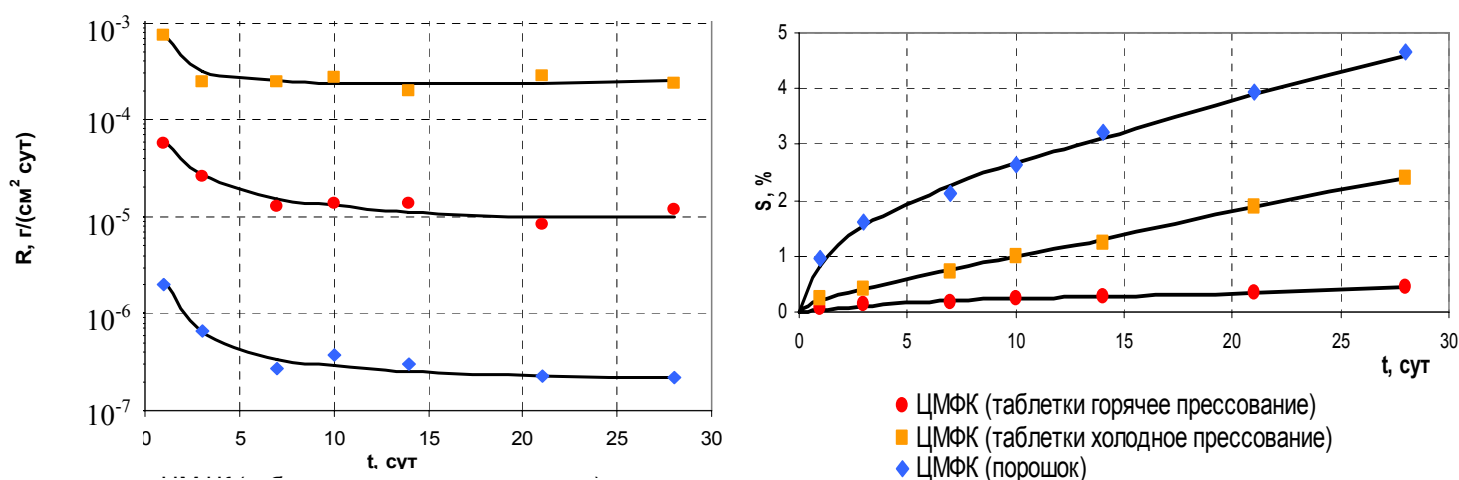


Рис. 15. Кинетические кривые выщелачивания цезия из образцов ЦМФК: а – скорость выщелачивания ( $R$ ), б – степень выщелачивания ( $S$ ).

На рис. 15 приведены графические зависимости скорости выщелачивания  $R$  и степени выщелачивания  $S$  полученных керамических образцов от времени. Асимптотическое приближение кривых скорости выщелачивания к определенным значениям свидетельствует о наступлении динамического равновесия, в таком случае полагают, что выщелачивание определяется только диффузией. На 28 сутки скорость выщелачивания цезия из порошкового образца составила  $2 \cdot 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), а для керамик после горячего и холодного прессования  $10^{-5}$  и  $2 \cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) соответственно.

Анализ интегральных кривых степени выщелачивания позволяет сделать вывод, что наиболее гидrolитически стойкими являются керамики, полученные методом горячего прессования, что объясняется их высокой плотностью и низкой пористостью. Степень выщелачивания на 28 сутки составляет не более 0.5 %, для порошкового материала и таблеток после холодного и горячего прессования 4.6 % и 2.4% соответственно.

#### **Основные результаты по синтезу ЦМФК и сборке радионуклидных источников на изотопном производстве**

На действующем изотопном производстве проведен синтез поликристаллического фосфата из концентрата <sup>137</sup>Cs. Масса радиоактивного образца составила 260 г, общая активность материала около 3800 Ки. Методом холодного прессования с последующим отжигом получены керамические таблетки с плотностью 2.6 г/см<sup>3</sup>. Проведена сборка и капсулировка источника R6100. Активную часть составили 3 таблетки, помещенные в нержавеющую капсулу. Радиационно-физические параметры опытного источника:  $A(^{137}\text{Cs}) = 980.4$  Ки, МКВ = 607 мкГр/с. Показано, что производство источников с керамическим материалом активной части не потребует значительного переоснащения действующего цеха. По результатам работы выпущен акт и отчетная документация.



## ВЫВОДЫ

1. Методом совместного осаждения из водных растворов синтезированы новые цезийсодержащие ортофосфаты со структурой тридимита.
2. Изучено фазообразование в системах  $\text{CsMg}_{1-x}\text{Me}_x\text{PO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cu}$ ) и  $\text{CsMg}_{1-0.5x}\text{Li}_{0.5x}\text{R}_{0.5x}\text{PO}_4$  ( $\text{R} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ). Образцы охарактеризованы методами РФА, ДТА, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Получены непрерывные и ограниченные ряды твердых растворов, рассчитаны параметры элементарных ячеек. Структура фосфата  $\text{CsLi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  уточнена методом Ритвельда.
3. Проведено термодинамическое исследование фосфата  $\text{CsMgPO}_4$ . Оптимизирован режим синтеза поликристаллического продукта.
4. Оптимизированы режимы получения керамики на основе фосфата цезия-магния. Получены керамики с плотностью до 97% от теоретической. Установившаяся скорость выщелачивания цезия из них составила от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·сут).
5. На действующем радиоизотопном производстве проведен синтез порошкового фосфата и сформирована активная часть радионуклидного источника на основе  $^{137}\text{Cs}$ , удовлетворяющего требованиям экологической безопасности. Способ получения материала активной части и состав керамики запатентованы.

### Основные результаты диссертации изложены в следующих работах

- 1) А.Р. Зарипов, О.М. Слюнчев, М.Г. Шмакова, В.А. Орлова, Д.Д. Галузин, С.И. Ровный, В.И. Петьков / Синтез и изучение физико-химических свойств фосфатов со структурой тридимита как перспективных материалов для изготовления цезиевых радиоизотопных источников // Вопросы радиационной безопасности. 2006. № 2. С. 18-28.
- 2) А.Р. Зарипов, О.М. Слюнчев, С.И. Ровный, В.И. Петьков / Фосфатные матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов // Химическая технология. 2007. Т. 8. № 2. С. 82-86.
- 3) А.Р. Зарипов, О.М. Слюнчев, В.А. Орлова, Д.Д. Галузин, П.В. Сизов, С.И. Ровный, Е.А. Асабина, В.И. Петьков / Фосфаты со структурой минерала коснарита как устойчивый матричный материал для иммобилизации радиоактивных отходов с высоким содержанием щелочных металлов // Вопросы радиационной безопасности. 2007. № 3. С. 28-35.
- 4) E.A. Asabina, A.R. Zaripov, V.I. Petkov, A.V. Markin, K.V. Kiryanov, N.N. Smirnova, S.I. Rovny / Thermodynamics properties of cesium-magnesium monophosphate // Journal of Chemical Thermodynamics. 2008. V. 40. № 4. P. 653-660.
- 5) А.Р. Зарипов, Е.А. Асабина, В.И. Петьков, В.С. Куражковская, С.Ю. Стефанович, С.И. Ровный / Синтез и строение  $\text{CsLi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  // Журнал неорганической химии. 2008 Т. 53. № 6. С. 932-937.
- 6) А.Р. Зарипов, В.А. Орлова, В.И. Петьков, О.М. Слюнчев, Д.Д. Галузин, С.И. Ровный / Синтез и исследование фосфата  $\text{Cs}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 1. С. 47-52.
- 7) А.Р. Зарипов, О.М. Слюнчев, С.И. Ровный, А.Д. Максименко, П.В. Сизов. Способ получения материала активной части для источника гамма-излучения. Патент № 2316070 от 27.01.08. приоритет 06.03.06. Бюл. №3.
- 8) А.Р. Зарипов, О.М. Слюнчев, С.И. Ровный. Способ получения материала активной части для источника гамма-излучения. Патент № 2318261 от 27.01.08. приоритет 17.07.06. Бюл. №6.
- 9) А.Р. Зарипов, В.И. Петьков, С.И. Ровный / Кристаллохимическое моделирование ортофосфатов каркасной структуры и их синтез // Пятая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2006». Дубна 2006. с 214-215.
- 10) О.М. Слюнчев, П.В. Козлов, П.А. Бобров, А.Р. Зарипов, Д.Д. Галузин, С.И. Ровный / Изучение возможности отверждения различных видов ЖРО в низкотемпературную фосфатную матрицу и исследование влияния иммобилизуемых отходов на ее фазовый состав // Пятая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2006». Дубна 2006. с 234-235
- 11) А.Р. Зарипов, О.М. Слюнчев, С.И. Ровный, П.В. Сизов, М.В. Суханов, В.И. Петьков / Синтез и исследование физико-химических свойств ортофосфата цезия магния // Пятая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2006». Дубна 2006. с 253-254.
- 12) А.Р. Зарипов, В.И. Петьков, О.М. Слюнчев, С.И. Ровный, В.А. Орлова, Д.Д. Галузин / Вторая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям. Озерск 2006. с 37-39.
- 13) А.Р. Зарипов, В.И. Петьков, Е.А. Асабина, С.И. Ровный / Синтез и строение фосфата  $\text{CsLi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  со структурой производной от  $\beta$ -тридимита // Кристаллохимия и рентгенография минералов (CCDM 2007). Миасс 2007. с 163-165.
- 14) В.А. Орлова, А.Р. Зарипов, О.М. Слюнчев, Д.Д. Галузин, С.И. Ровный, В.И. Петьков / Кристаллохимический принцип при формировании кристаллических композиций для иммобилизации отходов ядерного топливного цикла // IV Молодежная

- научно-практическая конференция «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы развития». Озерск 2007. с 106-107.
- 15) А.Р. Зарипов, В.А. Орлова, В.И. Петьков, О.М. Слюнчев, С.И. Ровный / Минералоподобные фосфаты цезия: кристаллохимия, синтез, перспективы использования // IV Молодежная научно-практическая конференция «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы развития». Озерск 2007. с 115-116.
- 16) E.A. Asabina, K.V. Kiryanov A.R. Zaripov, S.I. Rovny, V.I. Petkov, E.V. Pavlov / Synthesis and thermodynamics properties of the phosphate  $\text{CsMgPO}_4$  // XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007). Suzdal 2007. p 2/s-181.
- 17) В.А. Орлова, А.Р. Зарипов, О.М. Слюнчев, Д.Д. Галузин, С.И. Ровный, В.И. Петьков / Кристаллохимическое моделирование минералоподобных фосфатов каркасного строения для иммобилизации радиоактивных отходов // Международная молодежная научная конференция «Полярное сияние 2007». Санкт-Петербург 2007. с 313-314.
- 18) А.Р. Зарипов, В.А. Орлова, О.М. Слюнчев, С.И. Ровный, К.И. Крылова, В.И. Петьков, Е.А. Асабина / Синтез и физико-химические исследования керамик на основе цезийсодержащих фосфатов со структурой  $\beta$ -тридимита как фиксирующих матриц для радионуклида цезий-137 // Химия твердого тела и функциональные материалы. Всероссийская конференция. Екатеринбург 2008. с 138.
- 19) А.Р. Зарипов, К.И. Крылова, В.А. Орлова, О.М. Слюнчев, Д.Д. Галузин /Изоморфизм цезий-магний фосфата как технологический фактор изготовления цезиевых керамических источников// Третья Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям. Озерск 2008. с 122-125.
- 20) A.R. Zaripov, V.A. Orlova, S.I. Rovny, V.I. Petkov, E.A. Asabina / Synthesis and physicochemical investigations of phosphate ceramics with tridymite-like structure as host matrixes for cesium radionuclide immobilization// The 6<sup>th</sup> International Symposium on Inorganic Phosphate Materials. ISIMP-6-La Rochelle 2008. p o-9.
- 21) A.R. Zaripov, V.A. Orlova, O.M. Sluntchev, S.I. Rovny, V.I. Petkov, E.A. Asabina /Cesium-containing phosphates ceramics with  $\beta$ -tridymite structure as host matrices for radionuclide  $^{137}\text{Cs}$ // The 6<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Materials. Dresden 2008. p 2-14.
- 22) A.R. Zaripov, O.M. Slunchev, V.A. Orlova, E.A. Asabina, V.I. Pet'kov, S.I. Rovny Tridymite-type phosphates as host matrixes for cesium radionuclide immobilization The 33<sup>rd</sup> International Symposium "Scientific Basis for Nuclear Waste Management". Book of Abstracts. 24-29 May 2009. MRS 09. St. Petersburg. P. 122.
- 23) А.Р. Зарипов, В.А. Орлова, Т.С. Волкова /Изоморфизм и гидролитическая стойкость фосфатов  $\text{CsTPO}_4$  (T=Mg, Ni, Zn, Mn, Cu, Al, Li) со структурой производной от  $\beta$ - тридимита// Шестая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2009». Москва 2009. с 74.
- 24) О.М. Слюнчев, А.Р. Зарипов, С.Д. Петров, Т.С. Волкова, С.И. Ровный, В.А. Орлова / Разработка керамического матричного материала для иммобилизации цезия // Шестая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2009». Москва 2009. с 276.