

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦИРКОНАТОВ

В.А.Суворова, А.Р.Котельников

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 97-05-65886)

Вестник ОГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dggms/5-2000/term19](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/5-2000/term19)

Основной задачей этого исследования является изучение химических и физических свойств и определение параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) синтезированных аксессуарных минералов цирконатового типа. В основном, эти минералы являются твердыми растворами и потенциальными матрицами для фиксации щелочных, щелочно- и редкоземельных элементов (Cs, Sr, Ba, Ce, Eu и др.), которые могут входить в кристаллическую решетку минералов в качестве изоморфных примесей, замещая атомы кальция, бария и (частично) циркония. Высокая стойкость к физико-химическому воздействию позволяет считать этот материал перспективным для использования в качестве матрицы для размещения элементов РАО.

Синтез минералов осуществлен методом горячего прессования в три этапа: 1) высушивание шихты в вакууме при 850°C в течение 0.5 часа; 2) прессование при 1350°C и осевом давлении 300 бар в течение 0.5 часа; 3) завершение синтеза при 1350°C и остаточном осевом давлении (50 бар) в течение 4 часов [1]. Синтезированные твердые растворы цирконатов представляют образцы поли- и мономинеральных керамик с плотностью 87-93% от теоретической. Химический состав, формулы синтезированных матриц и устойчивые фазы системы CaO - (SrO) - (EuO) - TiO - ZrO представлены в табл. 1.

Для некоторых из этих синтезированных цирконолитов определены параметры элементарных ячеек. Результаты расчетов приведены в табл.

2 (погрешности уточнений ПЭЯ приведены в скобках и относятся к последним десятичным знакам).

Образцы цирконатов были исследованы на выщелачивание из них Sr, Ca, Zr и Eu. Скорость выщелачивания  $V$  г/(м<sup>2</sup>·сут.) через 28 суток равная  $1.2 \cdot 10^{-2} \div 8.4 \cdot 10^{-2}$  для Ca,  $3.9 \cdot 10^{-2} \div 9.5 \cdot 10^{-2}$  для Sr,  $5.1 \cdot 10^{-4} \div 6.7 \cdot 10^{-2}$  для Zr and  $2.1 \cdot 10^{-4} \div 5.5 \cdot 10^{-5}$  для Eu, сравнима с устойчивостью Синрока-С [4] и природных монокристаллов плагиоклаза [5]. Данные свидетельствуют о применимости цирконатов как матриц, удерживающих эти элементы.

1. Мартынов К.В. и др. Синтез и изучение состава и свойств керамических матриц на основе минералов группы сложных оксидов, содержащих элементы-имитаторы РАО. // 4-ая Ежегод. Науч.-Техн. Конфер. Ядерного Общества "Ядерная энергия и безопасность человека НЕ-93" Июнь 28 - Июль 2, 1993, Нижний Новгород. Рефераты Конференции, ч. II, с.968 - 969.
2. PDF, N 34-167.
3. PDF, N 35-790.
4. Котельников А.Р., Ахмеджанова Г.М., Суворова В.А. Минералы и их твердые растворы - матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов. // Геохимия, 1999, № 2, С.1-9.
5. Ringwood A.E et al. SYNROC. In: Radioactive waste forms for the future (eds. Lutze and Ewing).1988, ch.4, p.232-334.

Таблица 1

Содержание окислов (% вес.) в цирконатах (по м/зондовым данным)

№ обр.	Минеральные фазы	CaO	SrO	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Формула
1101/ 1	Zrnl <sup>a</sup>	47.00	-	50.53	2.47	Ca <sub>1.1</sub> (Ti <sub>0.81</sub> Zr <sub>0.20</sub> ) <sub>2.9</sub> O <sub>6.9</sub>
	Prv <sup>b</sup>	-	-	59.58	13.12	Ca <sub>1.9</sub> (Ti <sub>0.94</sub> Zr <sub>0.06</sub> ) <sub>2.1</sub> O <sub>6.1</sub>
1102/ 1	SrZrnl <sup>b</sup>	18.47	8.067	54.27	19.20	(Ca <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> ) <sub>1.1</sub> (Ti <sub>0.7</sub> Zr <sub>0.3</sub> ) <sub>2.9</sub> O <sub>6.9</sub>
	SrPrv <sup>r</sup>	7.976	14.81	87.42	2.05	(Ca <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> ) <sub>2</sub> (Ti <sub>0.94</sub> Zr <sub>0.06</sub> ) <sub>2.1</sub> O <sub>6.1</sub>
1106/ 1	Zr-Prv <sup>л</sup>	41.21	-	-	58.79	Ca <sub>1.98</sub> Zr <sub>2.02</sub> O <sub>6.02</sub>
	Tzi <sup>e</sup>	21.95	-	-	78.05	Ca <sub>0.9</sub> Zr <sub>3.1</sub> O <sub>7.1</sub>
1103/ 1	EuZrnl <sup>ж</sup>	26.36	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.16	20.99	(Ca <sub>0.93</sub> Eu <sub>0.07</sub> ) <sub>1.2</sub> (Ti <sub>0.7</sub> Zr <sub>0.3</sub> ) <sub>2.9</sub> O <sub>6.9</sub>
	EuPrv <sup>з</sup>	48.16	1.564	49.29	0.72	(Ca <sub>0.96</sub> Eu <sub>0.04</sub> ) <sub>2</sub> (Ti <sub>0.99</sub> Zr <sub>0.01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>6.0</sub>
1126/ 1	EuZr-Prv <sup>и</sup>	36.88	11.05	-	52.25	(Ca <sub>0.74</sub> Eu <sub>0.26</sub> ) <sub>1.99</sub> Zr <sub>2.01</sub> O <sub>6.01</sub>
	EuZr <sup>к</sup>	37.38	10.55	-	51.75	(Ca <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.2</sub> ) <sub>0.91</sub> Zr <sub>3.09</sub> O <sub>7.09</sub>
Ст 17/2	SrZr-Prv <sup>л</sup>	SrO	43.44	0.522	-	(Sr <sub>1.89</sub> Eu <sub>0.018</sub> ) <sub>1.908</sub> Zr <sub>2.04</sub> O <sub>6.0</sub>
1130/ 1	EuCrt <sup>м</sup>	6.676	3.630	41.55	48.14	(Ca <sub>0.6</sub> Eu <sub>0.4</sub> ) <sub>1.2</sub> (Ti <sub>0.43</sub> Zr <sub>0.57</sub> ) <sub>2.57</sub> O <sub>7.57</sub>
	EuZr-Prv	22.36	0.462	-	76.18	(Ca <sub>0.56</sub> Eu <sub>0.04</sub> ) <sub>1.98</sub> Zr <sub>2.02</sub> O <sub>6.02</sub>

<sup>a</sup> - цирконолит; <sup>b</sup> - перовскит; <sup>b</sup> - Sr-содержащий цирконолит; <sup>r</sup> - Sr- содержащий перовскит; <sup>l</sup> - цирконо-  
вый перовскит; <sup>e</sup> - тажеранит; <sup>ж</sup> - Eu-содержащий цирконолит; <sup>3</sup> - Eu-содержащий перовскит; <sup>и</sup> - Eu-  
содержащий цирконовый перовскит; <sup>к</sup> - Eu-содержащий тажеранит; <sup>л</sup> - Sr-содержащий цирконо-  
вый перовскит; <sup>м</sup> - Eu-содержащий кальцитрит.

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки синтезированных образцов

№ обр.	Основн. фаза	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °	V, (Å) <sup>3</sup>
1101/1	Zrnlт моно* [2]	12.436 (2)	7.220 (1)	11.480 (1)	90.00	100.27 (1)	90.00	1014.3 (2)
1102/1	SrZrnlт моно* [2]	12.428 (8)	7.224 (4)	11.480 (6)	90.00	100.07 (6)	90.00	1015.4 (9)
1103/1	EuZrnlт моно* [2]	12.443 (3)	7.228 (3)	11.476 (4)	90.00	100.31 (3)	90.00	1015.4 (5)
1106/1	Zr-Prv орто* [3]	5.757 (2)	8.012 (2)	5.592 (1)	90.00	90.00	90.00	257.9 (09)
1126/1	EuZr-Prv орто* [3]	5.742 (8)	7.921 (9)	5.924 (8)	90.00	90.00	90.00	269.5 (5)
Ст 17/2	SrZr-Prv орто* [3]	5.807 (1)	8.195 (2)	5.804 (1)	90.03 (1)	90.46 (1)	89.76 (1)	276.24 (6)
1130/1	EuCrт моно* [2]	12.445 (7)	7.225 (2)	11.483 (3)	90.00	100.32 (2)	90.00	1015.8 (7)

\* - структура, в приближении которой проводился расчет;