

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ТИТАНАТОВ

В.А.Суворова, А.Р.Котельников

Институт экспериментальной минералогии РАН, пос. Черноголовка, Московская обл.

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\\_dgggms/5-2000/term18](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/term18)

Целью работы является изучение свойств и определение параметров элементарной ячейки синтезированных аксессуарных минералов (перовскита, лопарита), а также алюмината европия. Как правило, эти соединения 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 и (частично) титана. Хорошо известная устойчивость этих минералов при выветривании содержащих их горных пород дает повод ожидать их устойчивости и к выщелачиванию радионуклидов.

Синтез минералов проведен методом горячего прессования в три этапа: 1) высушивание шихты в вакууме при 850<sup>0</sup>С в течение 0.5 часа; 2) прессование при 1350<sup>0</sup>С и осевом давлении 300 бар в течение 0.5 часа; 3) завершение синтеза при 1350<sup>0</sup>С и остаточном осевом давлении (50 бар) в течение 4 часов [1]. Синтезированные твердые растворы титанатов, в которые изоморфно входят Na, Ca, Sr, Ce и Eu представляют образцы поли- и мономинеральных керамик с плотностью 88-98% от теоретической. Химический состав, формулы синтезированных матриц и устойчивые фазы изученной части системы CaO - (SrO) - (EuO) - TiO - CeO<sub>2</sub>. представлены в табл. 1 (по м/зондовым данным).

Таблица 1

Содержание окислов (% вес.) и формула образцов

№ обр.	Минеральные фазы	CaO	SrO	TiO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Формула
1104/1	Prv <sup>a</sup>	48.24	-	51.76	-	Ca <sub>1.98</sub> Ti <sub>2.02</sub> O <sub>6.02</sub>
1105/1	SrPrv <sup>b</sup>	23.41	6.13	55.46	-	(Ca <sub>0.82</sub> Sr <sub>0.18</sub> ) <sub>1.98</sub> Ti <sub>2.02</sub> O <sub>6.02</sub>
1108/1	Lpr <sup>c</sup>	Na <sub>2</sub> O 22.55	-	54.17	21.21	Na <sub>0.8</sub> Ce <sub>1.18</sub> Ti <sub>2.00</sub> O <sub>6.2</sub>
1109/1	EuLpr <sup>d</sup>	Na <sub>2</sub> O 22.55	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.066	54.17	21.21	Na <sub>0.91</sub> (Ce <sub>0.91</sub> Eu <sub>0.09</sub> ) <sub>1.08</sub> Ti <sub>2.07</sub> O <sub>6.1</sub>
1113/1	Sr Prd <sup>e</sup>	K <sub>2</sub> O 2.27	9.39	65.17	MgO 12.89	(K <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.8</sub> ) <sub>1.2</sub> Mg <sub>0.2</sub> Ti <sub>6.8</sub> O <sub>16</sub>
Ст 20/2	EuAlO <sub>3</sub>	BaO 1.73	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 73.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 19.18	SiO <sub>2</sub> 2.33	(Eu <sub>1.03</sub> Gd <sub>0.02</sub> Ca <sub>0.01</sub> Ba <sub>0.01</sub> Fe <sub>0.027</sub> Si <sub>0.084</sub> ) <sub>1.2</sub> Al <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub>

<sup>a</sup> - перовскит; <sup>b</sup> - Sr-содержащий перовскит; <sup>c</sup> - лопарит; <sup>d</sup> - Eu-содержащий лопарит; <sup>e</sup> - Sr-содержащий прайдерит

Таблица.2

Параметры элементарной ячейки титанатов и алюмината европия

№ обр.	Минеральные фазы	a, Å	b, Å	c, Å	α, °	β, °	γ, °	V, (Å) <sup>3</sup>
1104/1	Prv орто* [2]	5.382 (08)	7.646 (1)	5.446 (07)	90.00	90.00	90.00	224.16 (4)
1105/1	Sr Prv орто* [2]	5.420 (3)	7.757 (7)	5.436 (2)	90.00	90.00	90.00	225.6 (2)
1109/1	EuLpr орто* [2]	5.769 (14)	7.723 (16)	5.454 (12)	90.00	90.00	90.00	242.9 (7)
Ст 20/2	EuAlO <sub>3</sub> орто* [3]	5.273 (2)	5.291 (2)	7.467 (2)	90.03 (1)	90.46 (1)	89.76 (1)	208.32 (7)

\* - структура, в приближении которой проводился расчет.

Для некоторых из этих твердых растворов рассчитаны параметры элементарных ячеек. Результаты расчетов приведены в таблице 2 (погрешности уточнений ПЭЯ приведены в скобках и относятся к последним десятичным знакам).

Проведено изучение выщелачивания Na, Sr, Ca, Се и Eu из ряда образцов титанатов и алюмината европия. Следует отметить, что скорости выщелачивания  $V$  г/(м<sup>2</sup> · сут) щелочных и щелочноземельных элементов из твердых растворов титанатов увеличиваются в следующей последовательности: Na -> Ca -> Sr. Скорости выщелачивания после 28 суток равны  $9.83 \div 5.87 \cdot 10^{-3}$  для Na,  $1.2 \cdot 10^{-2}$  для Ca и  $2.8 \cdot 10^{-2} \div 3.3 \cdot 10^{-2}$  для Sr. Низкие скорости выщелачивания натрия, стронция, кальция и титана (вообще не выщелачивается ни из одного образца) показали высокую устойчивость твердых растворов лопарита и перовскита, составляющих синтезированных образцы, сравнимую с устойчивостью Синрока-С [4] и природных монокристаллов плагиоклаза [5]. Это свидетельствует о возможности применения твердых растворов титанатов в качестве матричных материалов - фиксаторов щелочных, щелочно- и редкоземельных радионуклидов РАО. Данные по выщелачиванию церия ( $5 \cdot 10^{-6}$  г/(м<sup>2</sup>·сут))

и европия ( $9 \cdot 10^{-6}$  г/(м<sup>2</sup>·сут)) также свидетельствуют об уникальности титанатов 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. Конф. Ядерного Общества "Ядерная энергия и безопасность человека NE-93" Июнь 28- Июль 2, 1993, Нижний Новгород. Рефераты Конференции, ч. II, с.968 - 969.
2. Chichagov, A.V. et al. Information-Calculation System on Crystal Structure Data of Minerals (MINCRYST) // Kristallografiya, v.35, n.3, 1990, pp.610-616 (in Russian).
3. PDF, N 9-84.
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.