

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ Мо- и W- СОДЕРЖАЩИХ СОДАЛИТОВ

А.Р.Котельников, В.И.Тихомирова, А.А.Гурбанов, А.В.Чичагов, Т.В.Ушаковская, А.М.Ковальский

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

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 00-05-64680)

Вестник ОГГГН РАН № 5 т.1(15)'2000

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/5-2000/term5

Введение

Создание матричных материалов для иммобилизации радионуклидов на основе минеральных твердых растворов - актуальная задача экспериментальной минералогии. Впервые возможность применения содалитов в качестве матриц для фиксации ряда элементов радиоактивных отходов показал Пентингхаус и др. [1]. Затем синтез йод-содержащей содалитовой керамики был осуществлен в работе [2]. Исследование устойчивости к выщелачиванию показали высокую стабильность содалитовых твердых растворов и возможность их использования в качестве матричных материалов. Целью настоящей работы было изучение вхождения молибдена и вольфрама в содалиты и возможность создания матриц на основе молибден- и вольфрам- содержащих содалитов.

Синтез Мо- и W- содержащих содалитов

Исходные материалы. Для синтеза Мо- и W- содержащих содалитов и их твердых растворов использовали гели нефелина (NaAlSiO_4). В качестве затравок в опыты добавляли 2-4 мг (на 100-150 мг геля) природного хлор- содержащего содалита. В качестве реактивов использовали соли: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, марки осч и дистиллированную воду.

Экспериментальные и аналитические методики. Опыты проводили в заваренных платиновых ампулах, помещаемых в реакторы гидротермальных установок высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором. В ампулы диаметром 5 мм, объемом 600 мкл загружали навески исходных материалов (100-150 мг), соли (молибдат натрия и вольфрамат натрия) и необходимое количество дистиллированной воды. Концентрация раствора (по содержанию солей) составляла 40-60 мас.%. Герметичность заполненных и заваренных ампул в ходе опытов контролировали взвешиванием до и после эксперимента. Опыты проводили при 450-800°C и давлении воды 1-2 кбар. Точность регулировки температуры была не хуже $\pm 5^\circ\text{C}$, давления ± 50 бар. Продолжительность опытов составляла 10-35 суток.

Рентгеновское изучение синтезированных содалитов и их твердых растворов проводили на дифрактометре PC/HZG-4 в режиме постоянного сканирования. В качестве внутреннего стандарта

применяли кремний спектральной чистоты ($a=5.4307$ [Å]). Уточнение параметров элементарных ячеек проводили по 12-17 отражениям в интервале углов 7-39 (Θ). Расчет параметров выполняли с использованием программ LCC, PUDI [3, 4], REFLAT [5]. Микрозондовый анализ содалитов выполняли на приборе "Camebax" с энергодисперсионным детектором Link AN-10000, используя для расчета составов метод ZAF-коррекции. Точность определения составов твердых растворов составляла 2.5 мол.%. Для ряда образцов было проведено их изучение методом ДТА. Результаты опытов. В гидротермальных условиях при температуре 450-800°C и давлении 1-2 кбар синтезированы молибден- и вольфрам-содержащие содалиты и их твердые растворы. Условия опытов и результаты рентгеновского изучения синтезированных содалитов приведены в табл. 1.

Как показали ДТА- исследования, в содалитах синтезированных при 450°C, при нагреве происходит потеря веса, которая оканчивается при 185°C, и связана с потерей воды (1.6 мас.%). Выше 720°C происходит структурное превращение, связанное с выделением тепла. Из табл. 1 видно, что ПЭЯ Мо- содержащих содалитов, синтезированных при низкой температуре, несколько выше, чем у высокотемпературных содалитов, что связано, по-видимому, с вхождением воды в структуру содалита. ДТА- изучение содалитов, синтезированных при 800°C не показало потери веса при нагревании, что свидетельствует об отсутствии воды в содалитах.

При 800°C и 2 кбар в гидротермальных условиях синтезированы твердые растворы (Мо,W)-содержащих содалитов. Синтезированные образцы характеризуются высокой кристалличностью и хорошо рассчитываются на стехиометричные составы. В табл. 2 приведены кристаллохимические формулы синтезированных твердых растворов (Мо,W)- содержащих содалитов и рассчитанные параметры элементарных ячеек.

Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек содалитов аппроксимированы следующими полиномами:

$$a = 9.1369 + 0.024136 \cdot X - 0.0428783 \cdot X^2 + 0.0297945 \cdot X^3 \text{ [Å]} (\pm 0.001) \quad (1)$$

$$V = 762.9 + 6.5134 \cdot X - 12.7779 \cdot X^2 + 9.074614 \cdot X^3 \text{ [Å]}^3 (\pm 0.1) \quad (2)$$

где X - мольная доля вольфрама в твердом растворе (Мо,W)- содалитов.

Параметры модели Маргулеса (W1 и W2) для описания избыточного объема смешения твердых растворов (Mo,W)- содалитов равны соответственно $-4.38(17) \text{ см}^3/\text{моль}$ и $2.19(9) \text{ см}^3/\text{моль}$. Избыточный объем описывается с использованием этих параметров следующим образом:

$$V^c = X*(1-X)*[-4.38*X + 2.19*(1-X)] \quad (\text{см}^3/\text{моль}) \quad (3)$$

где X - мольная доля вольфрама в твердом растворе (Mo,W)- содалитов.

1. *Pentlinghaus H., Bernotat W., Goettlicher J.* Neue Glieder der Sodalith-Strukturfamilie: $\text{Se}_4\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}(\text{MoO}_4)_2$. Ergebnisbericht über Forschungs und Entwicklungsarbeiten 1990, Kfk, Karlsruhe, 1990, pp.12-13.
2. *Suvorova V.A., Akhmedzhanova G.M., Zyryanov V.N., Kotelnikov A.R., and Tikhomirova V.I.*

Study of possible combining radioactive iodine by ceramic matrices based on NaX zeolite. Experiment in Geoscience, 1996, v.5, №2, pp.50-52.

3. *Burnham C.W.* IBM computer program for least-squares refinement of crystallographic lattice constants. Geophys.Lab. Carnegie Inst. Washington, D.C., Yearbook, 1962, v.61, pp.132-135.
4. *Burnham C.W.* Least-squares refinement of crystallographic lattice parameters for IBM PC/XT/AT and compatibles, Harward University, Cambridge MA02138, 1991 (program description, 24p.)
5. *Chichagov A.V.* Information-calculating system on crystal structure data of minerals (MINCRYST). Materials Science Forum, vols 166-169, Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1994, pp.187-192.

Таблица 1

Условия синтеза и уточненные параметры элементарных ячеек Mo- и W- содержащих содалитов

№ оп.	Фаза	T, °C	P, кбар	Длит. опыта, сутки	a, [Å]	V, [Å] ³
4899	Mo- Sod	450	1	35	9.142(1) ¹⁾	764.0(1)
5001	Mo- Sod	450	1	16	9.142(1)	764.1(1)
4921	Mo- Sod	700	2	11	9.140(1)	763.4(1)
5022	Mo- Sod	800	2	10	9.137(1)	762.8(1)
5121	Mo- Sod	800	2	10	9.137(1)	762.9(1)
5125	W- Sod	800	2	10	9.148(1)	765.7(1)
-	Mo- Sod ²⁾	-	-	-	9.125	759.5
-	W- Sod ²⁾	-	-	-	9.132	761.6

1) погрешности приведены в скобках и относятся к последнему десятичному знаку;

2) данные картотеки PDF-2.

Таблица 2

Кристаллохимические формулы и параметры элементарных ячеек (Mo,W)- содержащих содалитов, синтезированных из гелевых смесей при 800°C и P_{H2O}=2 кбар

№ оп.	Формула содалита (пересчет на 28 атомов O)	X _W ^{Sod 1)}	a, [Å]	V, [Å] ³
5121	Na _{7.71} [Al _{5.98} Si _{6.14}] _{12.12} (MoO ₄) _{0.97} O _{24.12}	0	9.137(1) ²⁾	762.9(1)
5122	Na _{8.02} [Al _{5.96} Si _{6.16}] _{12.12} (Mo _{0.73} W _{0.18} O _{3.64})O _{24.36}	0.21	9.140(1)	763.7(1)
5123	Na _{8.03} [Al _{5.89} Si _{6.14}] _{12.03} (Mo _{0.53} W _{0.39} O _{3.84})O _{24.16}	0.40	9.142(1)	764.1(1)
5124	Na _{7.95} [Al _{6.00} Si _{6.11}] _{12.11} (Mo _{0.24} W _{0.62} O _{3.72})O _{24.28}	0.72	9.143(1)	764.3(1)
5125	Na _{8.24} [Al _{5.96} Si _{6.10}] _{12.06} (WO ₄) _{0.97} O _{24.36}	1.00	9.148(1)	765.7(1)

1) мольная доля W в твердом растворе содалита;

2) погрешности приведены в скобках и относятся к последнему десятичному знаку.