

## Пирохлоры: гидротермальный синтез, состав, свойства

А. Ф. Редькин, Г. П. Бородулин

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка  
[redkin@iem.ac.ru](mailto:redkin@iem.ac.ru), факс: 8 (496) 522 42525, тел.: 8 (496) 522 25861

*Ключевые слова: гидротермальный синтез, пирохлор, микролит, бетафит, перовскит, уран, цирконий, ванадий*

**Ссылка:** Редькин, А.Ф., Г. П. Бородулин (2011), Пирохлоры: гидротермальный синтез, состав, свойства, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6082, doi:10.2205/2011NZ000212.

Согласно принятой классификации минералы и искусственные химические соединения, состав которых соответствует формуле  $A_{2-m}B_2O_6(O,OH,F)_{1-n} \cdot pH_2O$  (где А – катионы с зарядом (Z) от +1 до +4 и  $r_A = 1.1-1.5\text{Å}$ , В – катионы, Z от +3 до +5 и  $r_B = 0.7-0.9\text{Å}$ ,  $m = 0.0-1.7$ ,  $n = 0.0-1.0$  и  $p = 0.0-2.5$ ), кристаллическая структура которых отвечает пространственной группе  $Fd3m$  называются пирохлорами (Hogarth, 1977, Atencio et al., 2010). Пирохлоры находят широкое применение в качестве матриц для фиксации радионуклидов, используются в электронной промышленности (пьезоэлектрики), а также могут служить в качестве индикаторов геохимических процессов для широкого интервала *PTX* условий. Современные технологии позволяют получить пирохлоры разных хим. составов, тогда как составы природных пирохлоров, имеют ограничения по вхождению элементов в позиции А и В. Наибольшее распространение в природе имеют пирохлоры 3-х групп: пирохлоровой ( $Nb > Ta + 2Ti$ ), микролитовой ( $Ta > Nb + 2Ti$ ) и бетафитовой ( $2Ti \geq Nb + Ta$  в молях). Поэтому, оценка предельного вхождения других катионов в состав пирохлоров, образованных в определенной геохимической обстановке, представляет научный интерес.

Синтез пирохлоров проводился в Pt ампулах на УВД при  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $P = 2000$  бар и  $fO_2$  соответствующей  $Co-CoO$ ,  $Fe_2O_3-Fe_3O_4$  и  $Cu_2O-CuO$  кислородным буферам. Исходными материалами служили хорошо перетертые смеси химических реактивов NaF (или  $Na_2CO_3$ ),  $CaCO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $U_3O_8$  и  $UO_4 \cdot 2H_2O$ . Средой для синтеза служил насыщенный при  $22^\circ\text{C}$  раствор NaF. Длительность экспериментов составляла 7 суток. Фазовый состав продукты опытов изучался методом порошковой рентгеновской дифракции, а состав кристаллов определялся на электронном микроскопе VEGA-TESCAN.

Продукты опытов были представлены мелкими кристаллами, размером 0.2 – 20 мкм. Из смесей, содержащих избыток Nb и Ta росли пирохлоры, тогда как богатые Ti, Zr и V составы давали образование перовскитам (пространственная группа  $Pm3m$ ). Нами синтезирован полная серия пирохлоров пирохлор-микролитового ряда, в том числе насыщенных ураном. Максимальное содержание  $U^{4+}$  в этих пирохлорах составило 0.2-0.3 ф.е. Продукты опытов пирохлор-микролитового ряда характеризовались постоянством  $a_0 = 10.42 \pm 0.01\text{Å}$ . Фотографии типичных пирохлоров и перовскитов, полученные в наших опытах, представлены на рис. 1 и 2.

При введении урана в состав бетафитовой смеси стабилизировалась кристаллическая структура пирохлора. В составах, содержащих 0.25–0.4 X( $U^{4+}$ ), выход бетафита ( $Na_{0.79}Ca_{0.91}U_{0.38})(Nb_{1.04}Ti_{0.96})O_{6.19}F_{0.78}$  ( $a_0 = 10.30 \pm 0.01\text{Å}$ ) составлял 100 %, тогда как в безурановых смесях рос кубический перовскит ( $Na_{0.92}Ca_{0.96})(Nb_{0.98}Ti_{1.02})O_{5.88}F_{0.06}$  ( $a_0 = 3.851 \pm 0.003\text{Å}$ ). Отмечена прямая зависимость между количеством урана в реакционной смеси и содержанием титана в пирохлоре и обратная зависимость  $a_0$  от X( $Ti^{4+}$ ). Бетафиты, полученные в системе насыщенной  $UO_2$  и  $CaF_2$ , содержали 0.4–0.5  $U^{4+}$  и имели  $a_0 = 10.27 \pm 0.01\text{Å}$ .

Как и при синтезе бетафитов, нам не удалось синтезировать богатые цирконием безурановые пирохлоры. Вхождение  $Zr^{4+}$  в пирохлоры и микролиты лимитировано, поскольку ионный радиус  $r(Zr^{4+}) = 0.98$  (к.ч.=8) –  $0.86$  (к.ч.=6) Å находится между предельными значениями для радиусов катионов в позициях А и В. Из смеси состава  $NaF + CaCO_3 + 0.5Nb_2O_5 + ZrO_2$  образуются при  $800^\circ\text{C}$  и  $P=2000$  бар перовскиты ( $Na_{1.62}Ca_{0.36})(Nb_{1.9}Zr_{0.1})O_6$  и пирохлоры состава ( $Na_{0.36}Ca_{1.36})(Nb_{1.93}Zr_{0.07})O_{6.33}F_{0.34}$ . Добавление в указанную смесь 30 мас. %  $U_3O_8$  увеличивает выход пирохлора состава ( $Na_{0.86}Ca_{0.69}U_{0.46})(Nb_{1.55}Zr_{0.45})O_{6.73}F_{0.16}$  с параметром  $a_0 = 10.45 \pm 0.01\text{Å}$ .

## РЕДЬКИН И БОРОДУЛИН: ПИРОХЛОРЫ

В обстановке Гем-Мг буфера из смесей состава  $(\text{NaCa})(\text{NbV})\text{O}_6\text{F}$  и  $(\text{NaCa})(\text{TaV})\text{O}_6\text{F}$  были получены пирохлоры и микролиты, содержащие  $X(\text{V}^{3+}, \text{V}^{4+})=0.18-0.19$  ( $a_0=10.39-10.40\text{\AA}$ ) в смеси с  $\text{VO}_2$ . В системе, насыщенной уранинитом, были синтезированы пирохлоры состава  $(\text{Na}_{0.66}\text{Ca}_{0.99}\text{U}_{0.26})(\text{Nb}_{1.67}\text{V}_{0.33})\text{O}_{6+x}\text{F}_{0.52}$  ( $a_0=10.35\pm 0.01\text{\AA}$ ). Несмотря на то, что синтез V-содержащих пирохлоров проходил в обстановке, отвечающей устойчивости  $\text{VO}_2$ , валентное состояние ванадия в пирохлорах остается не известным. Анализ влияния состава на параметр  $a_0$  указывает на то, что в позиции В в пирохлоре могут находиться  $\text{V}^{4+}$  ( $r=0.72\text{\AA}$ ) и  $\text{V}^{3+}$  ( $r=0.78\text{\AA}$ ), тогда как присутствие  $\text{V}^{5+}$  ( $r=0.68\text{\AA}$ ) представляется маловероятным.

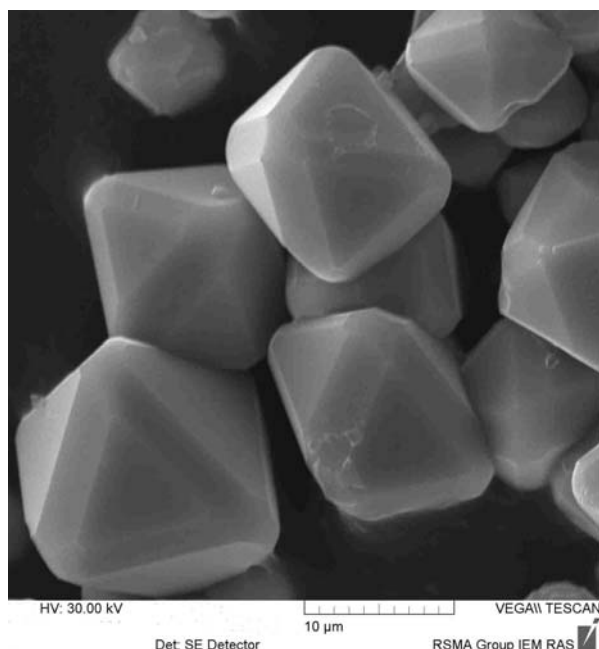


Рис. 1. Фото пирохлоров

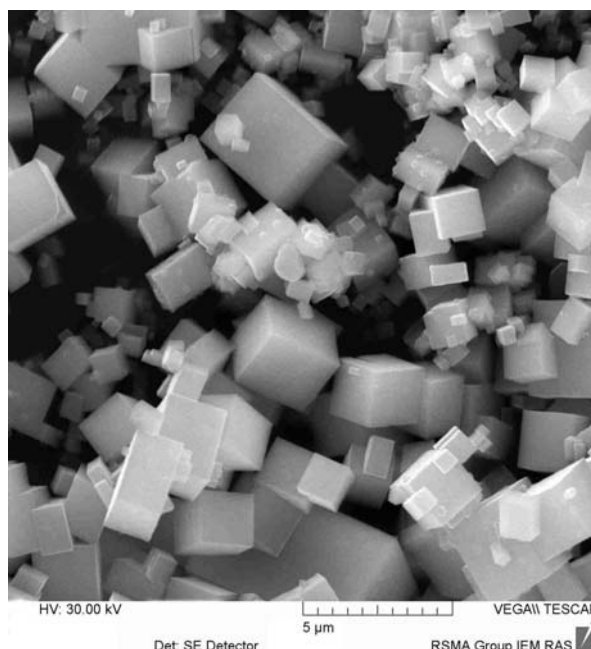


Рис. 2. Фото перовскитов

Таким образом установлено, что пирохлор и микролит могут быть синтезированы при  $800^\circ\text{C}$  и 2000 бар. В ряду пирохлор-микролит существует непрерывный ряд для ниобия и тантала. Полученные данные указывают на то, что действительно  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  имеют очень близкие кристаллические ионные радиусы и обладают полной изоморфной смесимостью в пирохлорах.

Вхождение урана не влияет на размер элементарной ячейки в пирохлорах пирохлор-микролитового ряда, полученных в растворах  $1\text{mNaF}$ . Максимальное содержание урана в пирохлорах пирохлор-микролитового ряда не превышает 0.2–0.3 ф.е.

Замещение 50 моль % ниобия титаном в пирохлорах приводит к изменению параметра элементарной ячейки с 10.42 до 10.27  $\text{\AA}$  и увеличению изоморфной емкости в отношении  $\text{U}^{4+}$  до 0.4–0.5 ф.е.

Отмечена особенность замещения катионов, входящих в позицию А:  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ , на  $\text{U}^{4+}$ . В пирохлорах пирохлор-микролитового ряда  $\text{Ca}^{2+}$  замещается  $\text{U}^{4+}$ , тогда как в битофитах и Zr-содержащих пирохлорах  $\text{U}^{4+}$  замещает  $\text{Na}^+$ . Полученные данные дают основание полагать, что такие замещения в позиции А не приводят к изменению параметра элементарной ячейки пирохлоров.

*Авторы благодарны Некрасову А.Н. за помощь в проведении микронзондовых анализов, Докиной Т.Н. и Самохваловой О.Л. за рентгеновские анализы синтетических пирохлоров.*

*РФФИ 11-05-01185, программа ОНЗ РАН № 2.*

### Литература

Atencio, D., M. B. Andrade, A. G. Christy, et al. (2010), The pyrochlores supergroup of minerals: nomenclature, *The Canad. Mineral.*, v. 48, pp. 673–698.

Hogarth, D. D. (1977), Classification and nomenclature of the pyrochlore group. *Amer. Min.*, v. 62, p. 403–410.