



Doctoral Thesis

## **Kristallchemie synthetisierter Titanitphasen(M-2+)M-(4+)SiO-5) im Hinblick auf die Fixierung von Elementen aus radioaktiven Abfällen**

**Author(s):**

Stäubli, Jürg

**Publication Date:**

1983

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000320041> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 7379

**Kristallchemie synthetisierter Titanit-  
phasen ( $M^{2+}M^{4+}SiO_5$ ) im Hinblick auf  
die Fixierung von Elementen aus  
radioaktiven Abfällen**

A B H A N D L U N G

zur Erlangung des Titels eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

**Jürg Stäuble**

Dipl. Natw. ETH

geboren am 21.12.1948

von Zürich (ZH) und Sulz (AG)

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. G. Bayer, Referent

Prof. Dr. V. Trommsdorff, Korreferent

1983

Separatdrucke in: Naturwissenschaften (1981) 68: S. 141

SMPM (1981) 61, 2/3: S. 361

## ABSTRACT

\*\*\*\*\*

The fixation of elements from high-level radioactive waste in crystalline phases as an alternative to incorporation in glass has been the subject of numerous investigations. Up until now, most workers have synthesized materials which do not occur or are rare in nature. The advantage of using minerals which are abundant however, would be that their long term behaviour could be predicted from petrographic and isotopic data. From this point of view the orthosilicate titanite ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) seems to be a suitable host for radioactive waste.

Various titanite phases were prepared by solid state reaction using powdered oxides and carbonates as starting materials. These were mixed in stoichiometric ratios to form the required titanite phase and the elements to be fixed were added in the form of stable isotopes. Small quantities of  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  were added as a mineralizer thus considerably lowering the formation temperature of titanite. The powder mixtures were pressed into a cylindrical form and annealed at temperatures between  $800^\circ\text{C}$  and  $1200^\circ\text{C}$  for periods of 20 hours. The sinter products were identified by x-ray-powder-diffraction and analyzed with an ARL-microprobe.

Substitution for the  $\text{Ca}^{2+}$  in synthetic titanite was achieved for large (up to 25%  $\text{Sr}^{2+}$ ) and small cations (up to 50%  $\text{Cd}^{2+}$ ). Changes in lattice-constants caused by the incorporation of Sr and Cd were determined.

The complete replacement of  $\text{Ti}^{4+}$  by the larger  $\text{Sn}^{4+}$  in the mineral malayaite (Takenouchi, 1971) has been long known. However, as reported here, synthetic titanite can accept up to 50%  $\text{Zr}^{4+}$  (with an ionic radius greater than  $\text{Sn}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$ ) in place of  $\text{Ti}^{4+}$ . The changes in lattice constants caused by Zr occupying octahedral sites were determined. X-ray powder patterns of sinters incorporating Ru, Ir, Ge, Al, Fe, V, Sc and Nb gave no evidence that significant quantities of these elements had replaced Ti, thus this series of experiments was not continued.

The combined replacement of Ca and Ti by Sr and Sn produced interesting results. The quantities of Sr and Sn in synthetic titanite

are inversely related, although this is independent of charge balance. The correlation ratio Sr : Sn is -2 : 3. The same behaviour could be observed for the simultaneous substitution of Sr for Ca and Zr for Ti, where the ratio Sr : Zr is -2 : 1. In contrast to the incorporation of Sr-Sn, an immiscibility gap was clearly recognized in the case of Sr-Zr in titanite phases annealed at 1200° C. The replacement of Ca<sup>2+</sup> by large cations decreases with increasing substitution of large cations in octahedral sites. This contrasts with the results of Higgins & Ribbe (1977) who found that the CaO<sub>7</sub> polyhedron became larger with increasing cation radius in the octahedral sites. However, experiments designed to favour the substitution of smaller cations, eg. Mg<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> for Ca<sup>2+</sup>, by increasing the replacement of Ti<sup>4+</sup> by larger cations were unsuccessful. As with Sr-Zr and Sr-Sn, an inverse relationship in the concentration of Cd/Zr in synthetic titanite was observed, the correlation ratio Cd : Zr being -1 : 1.

Apart from titanite, most samples contained other phases such as perovskite (M<sup>2+</sup>TiO<sub>3</sub>), wollastonite (M<sup>2+</sup>SiO<sub>3</sub>), cassiterite (SnO<sub>2</sub>) as well as baddeleyite (ZrO<sub>2</sub>). The phase relationships of samples containing Zr and Sr annealed at 1200° C were investigated.

Further experiments (Differential Thermal Analysis, x-ray heating powder photographs) were carried out to clarify why considerable lowering of the formation temperature of titanite occurred in the presence of Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## ZUSAMMENFASSUNG

\*\*\*\*\*

Die Fixierung von Elementen aus hoch radioaktiven Abfällen in kristallinen Phasen als Alternative zur Einschmelzung in Glas wird schon seit längerer Zeit verfolgt. Bisher wurden vorwiegend Phasen synthetisiert, die in der Natur nicht oder aber nur selten vorkommen. Häufig auftretende Mineralien hätten den Vorteil, dass aus Daten der Petrographie und der Isotopengeologie theoretisch auf deren Langzeitverhalten geschlossen werden könnte. Unter diesen Gesichtspunkten scheint das Inselsilikat Titanit ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) die zur Eignung als Fixierungsmatrix nötigen Voraussetzungen aufzuweisen.

Die Titanitphasen wurden durch Sintern von Pulvergemischen hergestellt. Als Ausgangssubstanzen dienten Oxide bzw. Karbonate. Diese wurden im stöchiometrischen Verhältnis der gewünschten Titanitphasen gemischt, wobei die zu fixierenden Elemente in Form stabiler Isotope beigegeben wurden. Geringe Mengen von  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wirken als Mineralisator, womit eine starke Erniedrigung der Bildungstemperatur von Titanit erreicht wurde. Die zu zylindrischen Probenkörpern gepressten Pulvergemische wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen  $800^\circ$  und  $1200^\circ$  während je 20 Stunden getempert. Die im Sinterprodukt entstandenen Phasen wurden mit der ARL-Mikrosonde und mit dem Röntgen-Pulver-Diffraktometer analysiert.

Der Versuch in synthetisiertem Titanit an Stelle von Ca grössere Kationen wie Ba, Sr, Y, SE und Na einzubauen gelang vor allem mit Sr, das Ca bis zu 25% ersetzte. Auch durch kleinere Kationen (z. B. bis zu 50%  $\text{Cd}^{2+}$ ) lässt sich Ca in der Titanitstruktur partiell ersetzen. Die durch den Einbau von  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  bedingten Änderungen der Elementarzelle wurden bestimmt.

Der vollständige Ersatz von  $\text{Ti}^{4+}$  durch das grössere  $\text{Sn}^{4+}$  war schon seit längerer Zeit im Mineral Malayait bekannt (Takenouchi, 1971). Hingegen gelang es im hier synthetisierten Titanit  $\text{Ti}^{4+}$  bis zu 50% durch  $\text{Zr}^{4+}$  (das einen grösseren Ionenradius als  $\text{Ti}^{4+}$  und  $\text{Sn}^{4+}$  aufweist) zu ersetzen. Durch den Einbau von Zr auf dem Oktaederplatz bedingte Änderungen der Gitterkonstanten wurden bestimmt. Versuche in synthetisiertem Titanit Ti durch Ru, Ir, Ge, Al, Fe, V, Sc und Nb zu

ersetzen, ergaben in Pulver-Röntgen-Spektren keine Anzeichen für einen Einbau in grösseren Konzentrationen und wurden deshalb nicht weiter verfolgt.

Interessante Resultate ergaben der Einbau von Sr an Stelle von Ca kombiniert mit dem Ersatz von Ti durch Sn. Die Gehalte von Sr und Sn in synthetisiertem Titanit verhalten sich invers zueinander, obwohl deren Einbau nicht valenzmässig gekoppelt ist. Das Korrelationsverhältnis Sr : Sn beträgt  $-2 : 3$ . Dasselbe Verhalten konnte auch beim gleichzeitigen Einbau von Sr auf Ca-Plätzen und Zr auf Ti-Plätzen beobachtet werden. Die Sr- und Zr-Konzentrationen im Titanit verhalten sich wie  $-2 : 1$ . Im Unterschied zum Sr-Sr-Einbau konnte beim Sr-Zr-Einbau (in  $1200^{\circ}\text{C}$  getemperten Titanitphasen) eindeutig eine Mischungslücke festgestellt werden.

Mit zunehmendem Einbau von grossen Kationen auf dem Oktaederplatz scheint der Ersatz von Ca durch grössere Kationen abzunehmen. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zu den von Higgins u. Ribbe (1977) gemachten Feststellungen, dass mit zunehmendem Ionenradius auf dem Oktaederplatz das  $\text{CaO}_7$ -Polyeder grösser wird. Andererseits blieben Versuche, mit zunehmendem Ersatz von Ti durch grössere Kationen vermehrt kleinere Kationen als  $\text{Ca}^{2+}$  wie  $\text{Mg}^{2+}$  oder  $\text{Cd}^{2+}$  auf dessen Gitterplatz einzubauen, erfolglos. Zwischen dem Cd- und dem Zr-Gehalt im synthetisierten Titanit wurde wie bei den Sr-Zr- und Sr-Sr-Konzentrationen eine inverse Korrelation festgestellt. Das Korrelationsverhältnis beträgt für Cd-Zr-Konzentrationen  $-1 : 1$ .

Neben Titanit bildeten sich in den meisten Proben weitere Phasen, wie Perovskit ( $\text{M}^{2+}\text{TiO}_3$ ), Wollastonit ( $\text{M}^{2+}\text{SiO}_3$ ), Cassiterit ( $\text{SnO}_2$ ) bzw. Baddeleyit ( $\text{ZrO}_2$ ). Die Phasenbeziehungen wurden für Zr-haltige, bei  $1200^{\circ}$  getemperte Proben untersucht.

Im weiteren wurde versucht die Ursache für die starke Erniedrigung der Bildungstemperatur von Titanit in Gegenwart von  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , mittels Differential-Thermo-Analysen und Heizröntgen-Aufnahmen, abzuklären.