

Цюсян Цао^{1,2}, С. В. Кривовичев¹, Б. Е. Бураков³, Цзяюн Пань², Голинь Го², Фалиан Ли¹

ВЛИЯНИЕ ЗАКАЛКИ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ЦИРКОНА (на примере кристаллов из уранового месторождения Сян-Шань, Южный Китай)

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

² Восточно-Китайский технологический университет, 330013, г. Наньчан, КНР

³ Радиевый Институт им. В. Г. Хлопина, Российская Федерация, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., 28

Кристаллическая структура циркона из уранового месторождения Сян-Шань (Южный Китай) изучена до и после термической обработки (отжига до 1000 °С). Основные изменения структурных параметров связаны с уменьшением анизотропных параметров тепловых смещений атомов. Эти изменения составляют от 0,8 до 12,8%, при этом наибольшие изменения связаны с параметрами U_{33} , т. е. с уменьшением смещений атомов вдоль оси c . Это находится в хорошем соответствии с общими наблюдениями, согласно которым при радиационных повреждениях циркона именно параметр c увеличивается наиболее интенсивно по сравнению с параметром a . Библиогр. 10 назв. Табл. 4.

Ключевые слова: циркон, урановое месторождение, кристаллическая структура, отжиг.

THE INFLUENCE OF ANNEALING UPON THE CRYSTAL STRUCTURE OF ZIRCON (ON THE EXAMPLE OF CRYSTALS FROM THE XIANGSHAN URANIUM ORE FIELD, SOUTHERN CHINA)

Qiuxiang Cao^{1,2}, S. V. Krivovichev¹, B. E. Burakov³, Jiayong Pan², Guolin Guo², Faliang Li¹

¹ St. Petersburg State University, 7/9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

² East China University of Science and Technology, Nanchang, 330013, China

³ V. G. Khlopin Radium Institute, 28, 2 Murinskiy pr., 194021, St. Petersburg, Russian Federation

Crystal structure of zircon from the uranium deposit Xiangshan (Southern China) has been studied before and after thermal treatment (annealing at 1000 °C). The main changes of structural parameters are associated with the decrease of the anisotropic displacement parameters of atoms. These changes constitute from 0,8 to 12,8%. The largest changes are observed for the U_{33} parameters, i.e. with the atomic displacements along the c axis. These observations are in good agreement with previous data that radiation damage of zircon results in more intensive expansion of the c axis compared to the a axis. Refs 10. Table 4.

Keywords: zircon, uranium ore field, crystal structure, radiation damage, annealing.

Введение. Циркон $ZrSiO_4$ является обычным акцессорным минералом в магматических, метаморфических и осадочных породах земной коры, а также встречается в лунных материалах, метеоритах и тектитах [1]. Высокая устойчивость циркона к радиации определяет его перспективность в качестве матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов, в частности оружейного плутония [2, 3]. Природный циркон, обогащенный ураном, является характерным примером кристаллического материала с радиационными повреждениями, вызванными взаимодействием кристаллической структуры с α -частицами [4]. Целью настоящей работы является исследование тонких изменений кристаллической структуры природного циркона в процессе высокотемпературной обработки (закалки). Хорошо известно, что при закалке радиационно поврежденных материалов происходит восстановление структуры для аморфизованных образцов и улучшение ее качества для образцов,

сохранивших кристалличность. В качестве примера были выбраны кристаллы циркона из уранового месторождения Сян-Шань (Южный Китай).

В Китае урановые месторождения в вулканических горных породах известны в юго-восточных областях, таких как провинции Чжэцзян, Фуцзянь, Гуандун и Цзянси. Возраст пород, в которых были отобраны образцы, был определен на ионном зонде и методом Кобера по отношению U–Pb в отдельных зернах циркона как 130–137 млн лет [5].

Экспериментальная часть. Кристаллы циркона, изученные в данной работе, были отобраны в гранит-порфире из вмещающих пород уранового месторождения Сян-Шань (глубина залегания более 1000 м) и получены после процесса дробления, флотации и магнитного обогащения. Желтые с каймой черного цвета, прозрачные или полупрозрачные кристаллы циркона, являющиеся автоморфными или идиоморфными, имеют максимальный размер от 80 до 320 мкм. Кристаллическая структура была исследована для кристалла природного происхождения, который после эксперимента был помещен в аргоновую печь и подвергнулся закалке при 1000 °С в течение часа (скорость нагрева составляла 3 часа).

Химический состав циркона был исследован ранее [6] (мас. %): ZrO₂ — 61,26–65,34, SiO₂ — 29,82–34,61, HfO₂ — 0,89–1,79 и Na₂O — 0,01–0,28, что соответствует эмпирической формуле Zr_{0,93–1,01}Hf_{0,009–0,016}Na_{0,001–0,017}Si_{0,97–1,05}O₄.

Кристалл, отобранный для съемки, был изучен на дифрактометре Карра APEX DUO (Bruker) в Ресурсном центре рентгенодифракционных исследований Санкт-Петербургского государственного университета. Дифракционные данные были собраны с использованием MoK_α — излучения до 135° 2θ. Структура была уточнена с использованием комплекса программ SHELXL [7]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения до и после проковки приведены в табл. 1, координаты атомов и параметры атомных смещений — в табл. 2. Табл. 3 содержит значения основных длин связей и валентных углов.

Результаты и обсуждение. Монокристалльный образец, изученный в данной работе, представляет собой слабо метамиктизованный циркон. При его проковке происходит уменьшение параметров элементарной ячейки, что находится в согласии с современными представлениями о поведении радиационно поврежденных материалов [8]. Основные изменения структурных параметров циркона в исследованном образце до и после проковки связаны с уменьшением анизотропных параметров тепловых смещений атомов. Эти изменения составляют от 2,2 до 12,8% (табл. 4), при этом наибольшие изменения связаны с параметрами U_{33} , т.е. с уменьшением смещений атомов вдоль оси c . Это находится в соответствии с общими наблюдениями [9], согласно которым при радиационных повреждениях циркона именно параметр c испытывает наиболее интенсивные изменения. Вместе с тем наши данные противоречат заключению авторов работы [9], согласно которым атомы в цирконе испытывают наибольшие смещения в базальной плоскости (001). Необходимо отметить, что авторы [9] приходят к такому выводу на основании анализа анизотропных параметров смещений атомов в «стандартном» цирконе по данным работы [10] с параметрами природного циркона, подвергнувшегося α-излучению, что не вполне правомерно, так как значения этих параметров напрямую зависят от условий съемки, введения соответствующих поправок и т.д. В нашей работе исследовался один и тот же кристалл циркона до и после закалки, изученный в одинаковых условиях.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры циркона до и после термической обработки

Параметр	До прокатки	После прокатки
Сингония	Тетрагональная	
Пространственная группа	$I4_1/amd$	
a , Å	6,6112(2)	6,6108(2)
c , Å	5,9860(2)	5,9855(2)
V , Å ³	261,636(1)	261,582(1)
F_{000}	344	344
Z	4	
D_x (г/см ³)	4,654	4,655
Температура (К)	296 (2)	
Дифрактометр	Bruker Кappa Apex Duo	
Излучение; длина волны (Å)	Mo K α ; 0.71073	
$\theta_{\text{мин}}/\theta_{\text{макс}}$ (град)	4,59/67,15	4,59/64,90
Интервалы сканирования	$-16 \leq h \leq 14$, $-12 \leq k \leq 16$, $-12 \leq l \leq 15$	$-14 \leq h \leq 16$, $-15 \leq k \leq 15$, $-14 \leq l \leq 5$
Общее число рефлексов	629	602
Число независимых рефлексов $c I > 2\sigma(I)$	611	593
Число уточняемых параметров	11	11
R_1	0,0105	0,0119
wR_2	0,0295	0,0332
S	1,147	1,186

Таблица 2. Координаты и параметры смещения атомов (Å²) в кристаллической структуре циркона до и после термической обработки

Атом	прокатка	x	y	z	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr	до	0	3/4	1/8	0,00344(2)	0,00345(2)	0,00345(2)	0,00342(3)	0	0	0
	после	0	3/4	1/8	0,00319(2)	0,00327(3)	0,00327(3)	0,00303(3)	0	0	0
Si	до	0	3/4	-3/8	0,00394(3)	0,00423(4)	0,00423(4)	0,00334(6)	0	0	0
	после	0	3/4	-3/8	0,00375(4)	0,00413(5)	0,00413(5)	0,00301(8)	0	0	0
O	до	0	0,43405(4)	0,19542(4)	0,00638(3)	0,00930(8)	0,00454(6)	0,00529(5)	0,00079(5)	0	0
	после	0	0,43405(5)	0,19545(5)	0,00621(4)	0,00923(8)	0,00443(7)	0,00499(7)	0,00083(5)	0	0

В связи с этим нам представляется, что наши данные более корректны, учитывая тот факт, что они находятся в согласии с основными особенностями поведения циркона при радиационных повреждениях.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 3.38.136.2014 «Минералы и соединения с тетраэдрическими оксоанионами: минералогия, кристаллохимия, структурные факторы устойчивости». Рентген-дифракционные исследования выполнялись в Ресурсном центре СПбГУ «Рентген-дифракционные методы исследования»,

Таблица 3. Длины связей (Å) и валентные углы (°) в кристаллической структуре циркона до и после термической обработки

Параметр	Значение		Параметр	Значение	
	до проковки	после проковки		до проковки	после проковки
Zr–O	2,1309(3) 4x	2,1309(3) 4x	O–Zr–O	64,782(13) 2x	64,777(14) 2x
	2,2713(3) 4x	2,2714(3) 4x		157,188(13) 2x	157,172(14)
Si–O	1,6237(2) 4x	1,6234(3) 4x		92,241(3) 4x	92,244(3) 4x
O–Si–O	116,002(11) 4x	115,993(11) 4x		80,387(6) 8x	80,380(6) 8x
	97,077(18) 2x	97,092(19) 2x		133,799(8) 4x	133,802(8) 4x
Zr–O–Si	149,944(15)	149,960(16)		69,013(10) 4x	69,026(11) 4x
	99,068(12)	99,066(13)		135,479(8) 4x	135,486(9) 4x

Таблица 4. Относительные изменения анизотропных параметров атомных смещений в кристаллической структуре циркона после термической обработки (%)

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}
Zr	5,5	5,5	12,8
Si	2,4	2,4	10,9
O	0,8	2,5	6,0

сотруднику которого А. А. Золотареву авторы выражают благодарность за помощь в проведении эксперимента.

Литература

1. Alpha-decay event damage in zircon / Murakami T., Chakoumakos B. C., Ewing R. C., Lumpkin G. R., Weber W. J. // Amer. mineral. 1991. Vol. 76. P. 1510–1532.
2. Ewing R. C. The metamict state: 1993 — centennial // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1994. B. 91. P. 22–29.
3. Metamict minerals: Natural analogues for radiation damage effects in ceramic nuclear waste forms / Ewing R. C., Chakoumakos B. C., Lumpkin G. R., Murakami T., Gregor R. B., Lytle F. W. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1988. B. 32. P. 487–497.
4. Murakami T., Chakoumakos B. C., Ewing R. C. X-ray powder diffraction analysis of alpha-event radiation damage in zircon (ZrSiO₄) // Nucl. Waste Manag. II. 1986. Vol. 20. P. 745–753.
5. Zircon U–Pb geochronology, Hf isotopic composition and geological implications of the rhyodacite and rhyodacitic porphyry in the Xiangshan uranium ore field, Jiangxi Province, China / Yang ShuiYuan, Jiang ShaoYong, Jiang YaoHui, Zhao KuiDong, Fan HongHai // Science China Earth Sciences. 2010. Vol. 53. P. 1411–1426.
6. Цао Цюсян, Кривовичев С. В. Исследование слабо метамиктных цирконов из уранового месторождения Сян-Шань (Южный Китай) // XII конференция студенческого научного общества геологического факультета СПбГУ (К 80-летию геологического факультета СПбГУ: Геология в различных сферах). Тез. докл. СНО. 2013. P. 133–134.
7. Sheldrick G. M. A short history of SHELX // Acta Crystallogr. 2008. Vol. A64. P. 112–122.
8. Burakov B. E., Ojovan M. I., Lee W. E. Crystalline Materials for Actinide Immobilisation. Imperial College Press, 2011. 197 p.
9. Rios S., Malcherek T., Salje E. K. H., Domeneghetti C. Localized defects in radiation-damaged zircon // Acta Crystallogr. 2000. Vol. 56. P. 947–952.

10. *Robinson K., Gibbs G. V., Ribbe P.H.* The structure of zircon: a comparison with garnet // Amer. Mineral. 1971. Vol. 56. P. 782–790.

Статья поступила в редакцию 31 марта 2014 г.

Контактная информация

Цао Цюсян — аспирант; qiuxiangcao@126.com
Кривовичев Сергей Владимирович — доктор геолого-минералогических наук, профессор;
skrivovi@mail.ru
Бураков Борис Евгеньевич — доктор геолого-минералогических наук; burakov@peterlink.ru
Пань Цзяюн — доктор геолого-минералогических наук, профессор
Го Голин — аспирант
Ли Фалян — аспирант

Sao Qiuxiang — post graduate; qiuxiangcao@126.com
Krivovichev S. V. — Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Professor; skrivovi@mail.ru
Burakov B. E. — Doctor of Geological and Mineralogical Sciences; burakov@peterlink.ru
Pan Jiayong — Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Professor
Guo Guolin — post graduate
Li Faliang — post graduate