

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

**ЦАО Цюсян**

**РАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ В ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛАХ  
КАК АНАЛОГАХ МАТРИЦ  
ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург

2014

Работа выполнена на кафедре кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук, профессор  
**Кривовичев Сергей Владимирович**  
(кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле, СПбГУ)

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук, профессор  
**Глазов Алексей Иванович**  
(Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург)  
доктор геолого-минералогических наук,  
член-корреспондент Российской академии наук  
**Юдинцев Сергей Владимирович**  
(ИГЕМ РАН, Москва)

Ведущая организация: **Кольский научный центр Российской Академии наук**

Защита состоится ... .. 2014 г. в ... .. на заседании диссертационного совета Д 212.232.25 при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9, Институт наук о земле СПбГУ, ауд. 52.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат геолого-минералогических наук



Е. В. Баданина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

В настоящее время проблема окончательной утилизации радиоактивных отходов остается нерешенной во всех странах мира. Это сдерживает развитие ядерной энергетики и создает экологическую опасность для всего человечества. Основным препятствием к решению данной проблемы является неопределенность моделирования поведения долгоживущих радионуклидов (особенно, искусственных чрезвычайно радиотоксичных актиноидов: Pu, Am, Np, Cm) в геологической среде в течение длительного времени ( $10^4$  и более лет). В качестве наиболее перспективных материалов для захоронения высокорadioактивных отходов в различных странах были разработаны керамики на основе твердых растворов радионуклидов в устойчивых минералах (так называемых, «фаз-носителях») со структурами циркона, монацита, граната, пирохлора, перовскита и др. Однако под воздействием самооблучения кристаллическая структура «фаз-носителей» разрушается, что не только понижает химическую устойчивость материала, но может привести и к образованию собственных фаз радионуклидов и, соответственно, резкому увеличению их выщелачивания и скорости миграции. Некоторые природные минералы, содержащие изоморфные примеси U и Th, рассматриваются в качестве аналогов керамических форм актиноидных отходов. Детальное изучение метамиктных разновидностей данных минералов позволяет комплексно оценить последствия радиационного воздействия на твердые растворы актиноидов в течение многих тысяч и даже миллионов лет. Результаты данных исследований имеют большое значение для понимания и корректного моделирования поведения отвержденных актиноидных отходов в условиях геологического захоронения.

### Цель работы

Цель данной работы – детальное изучение изменения физико-химических особенностей природных метамиктных минералов: циркона, «ловчоррита» и «самарскита», содержащих изоморфные примеси U и Th, под воздействием нагрева и в процессе восстановления кристаллической структуры.

Для достижения главной цели были поставлены следующие задачи:

1) Детальное исследование особенностей химического состава и структуры крупных образцов метамиктных минералов: Y-Fe-ниобата (типа «самарскита»), «ловчоррита» (аморфного ринкита) и циркона;

2) Изучение изменения свойств твердых растворов U и Th в результате термического воздействия на метамиктные минералы и их раскристаллизации;

3) Оценка воздействия радиационных повреждений на кристаллическую структуру циркона.

### **Личный вклад автора**

Автором самостоятельно был выполнен основной объем рентгеноструктурных и рентгенофазовых анализов, а также проведена обработка всех полученных данных. Автор также принимал непосредственное участие в специальной пробоподготовке образцов, изучении минералов с помощью оптической и электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и ИК-спектроскопии.

### **Научная новизна**

Впервые были детально изучены комплексом методов крупные образцы метамиктных минералов: Y-Fe-ниобата («самарскита») и «ловчоррита» с гомогенной изоморфной примесью радиоактивных элементов. Было продемонстрировано, что процесс длительного самооблучения природных радиоактивных минералов может не только не сопровождаться распадом твердых растворов U и Th в цирконе, «ловчоррите» и «самарските», но и проходить без перераспределения данных радионуклидов в матрице метамиктного минерала. Впервые было экспериментально показано, что процесс кристаллизации метамиктных минералов в результате термического воздействия носит более сложный характер, чем просто восстановление исходной кристаллической структуры. Он может сопровождаться образованием новых фаз твердых растворов U и Th и, в целом, существенным перераспределением данных радионуклидов в кристаллической матрице конечных продуктов отжига.

### **Научные положения, выносимые на защиту**

1) При отжиге «ловчоррита» (метамиктного ринкита  $\text{Na}_2(\text{Ca},\text{Na})_4(\text{Ce},\text{Ca},\text{Nd},\text{Pr},\text{Th})(\text{Ti},\text{Nb})[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{F},\text{O})_4$ ) в интервале температур 500-1000°C происходит восстановление его кристаллической структуры, тогда как при более высоких температурах образуется куспидиноподобная

фаза «Ca<sub>4</sub>F<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>» и фаза со структурой фторбритолита «(Ca,Ce,Ln)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>F», которая аккумулярует редкоземельные элементы и торий.

2) Процесс восстановления кристаллической структуры метамиктных минералов, как показано нами на примере «самарскита» «(Y,Fe,U,Th)(Nb,Ti,Ta)O<sub>4</sub>», может зависеть не только от температуры отжига, но и от атмосферы, в которой он проходит. На примере циркона, «самарскита» и «ловчоррита» было продемонстрировано, что кристаллизация метамиктных минералов носит более сложный характер, чем просто восстановление исходной кристаллической решетки и может сопровождаться образованием новых фаз и перераспределением изоморфных примесей урана и тория между различными фазами.

3) При отжиге кристаллов циркона основные изменения структурных параметров связаны с уменьшением анизотропных параметров тепловых смещений атомов. При этом наибольшие изменения связаны с параметрами  $U_{33}$ , т.е. с уменьшением смещений атомов вдоль оси  $c$ .

### **Методы исследования**

Для характеристики минералов, изученных в настоящей работе, использовался комплекс различных физико-химических методов:

1) Рентгеноспектральный микроанализ проводился на сканирующих электронных микроскопах, оснащенных рентгеноспектральными микроанализаторами: CamScan 4; CAMECA Camebax; JXA-8100.

2) Определение микроструктуры цирконов методом катодоллюминесценции проводились на приборе Elm-2RX.

3) Порошковые рентгеновские исследования включали рентгенофазовый анализ (на дифрактометрах D2 Phaser (Bruker)) и терморентгенографию (на дифрактометре Rigaku Ultra IV).

4) Монокристалльные рентгеновские исследования проводились на дифрактометрах: Stoe IPDS II; Bruker Kappa Apex Duo; Agilent Technologies «Xcalibur».

5) Инфракрасные спектры минералов получены на спектрометре Bruker Vertex 70 с использованием стандартных таблеток в KBr.

6) Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводился на приборе Netzsch TG 209 F1.

7) Изучение валентного состояния железа в «самарските» проводилось с помощью спектрометра MC1104Ем с резонансным сцинтилляционным блоком детектирования на основе обогащенного <sup>57</sup>Fe ферроцианида калия.

При обработке аналитических данных применялось как специализированное программное обеспечение, поставляемое в комплектах с соответствующим оборудованием, так и общепринятые научные и офисные программные пакеты.

### **Научная и практическая значимость**

Результаты проведенного исследования имеют важное значение для разработки керамических форм утилизации актиноидных отходов и моделирования их долговременного поведения в условиях геологической среды. Кроме того, данная работа вносит новый вклад в развитие фундаментальных знаний о процессах радиационных повреждений в твердых материалах, особенно, в твердых растворах актиноидов. Полученные результаты могут быть рекомендованы для использования в лекционных курсах «Кристаллохимия», «Радиохимия» и «Минералы как перспективные материалы».

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, симпозиумах и семинарах: 1) Material Research Society Symposium «Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXVII» (Барселона, Испания, 2013); 2) XII и XIII конференции студенческого научного общества геологического факультета СПбГУ «Геология в различных сферах» (Санкт-Петербург, 2013, 2014); 3) XXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2014» (Москва, 2014); 4) ВЕСЭМПГ (Москва, 2014); 5) International Symposium on the reactivity of Solids «IRSR-2014» (Санкт-Петербург, 2014); 6) «Radchem-2014» (Марианске Ланце, Чехия, 2014).

### **Публикации**

Основные результаты работы изложены в 3 статьях в изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК. Опубликованы 7 тезисов в трудах международных и российских научных конференций, а также 1 статья в китайском научном журнале.

### **Объём и структура работы**

Диссертационная работа общим объемом 88 страниц, 13 таблиц, 39 рисунков и списка цитируемой литературы, включающего 103 наименований, состоит из введения, 5 глав и заключения с результатами исследований.

## **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность за внимательное руководство, предоставленные образцы минералов и постоянную помощь на всех этапах выполнения работы своим научным руководителям профессору С. В. Кривовичеву (кафедра Кристаллографии СПбГУ), Б.Е. Буракову (ОАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина») и профессору К. Лью (Восточно-Китайский Технологический университет, Китай). Огромную помощь при проведении аналитических работ оказали сотрудники кафедры Кристаллографии и Ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования»: профессор С.К. Филатов, О.И. Сийдра, А.А. Золотарев, М.Г. Кржижановская, С.Н. Бритвин, А.П. Чернятьева, Ю. А. Пивоварова, Д. В. Спиридонова, А. И. Исаков, а также коллеги из ОАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»: Ю.Л. Крецер и И.Е. Алексеев. Уникальный образец метамиктного циркона был любезно предоставлен для исследований Ю.П. Полеховским (кафедра полезных ископаемых, СПбГУ). Ценные советы по проведению некоторых экспериментов были получены от Э. Ванса (Eric R. Vance, ANSTO, Австралия). Автор благодарит свою семью за участие и поддержку при подготовке диссертации.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

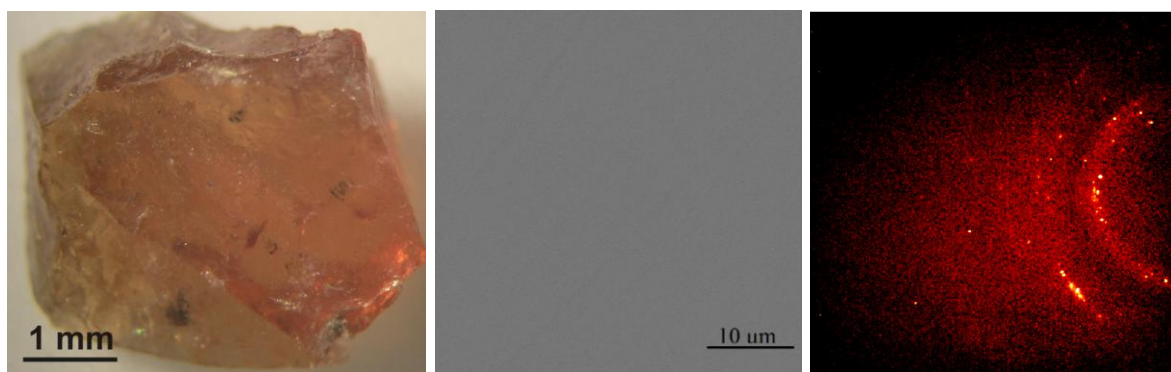
**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, определены цели и задачи работы, отмечены научная новизна и практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, показаны апробация работы, личный вклад и публикации автора.

**В первой главе** сделан краткий литературный обзор, посвященный международному опыту изучения метамиктных минералов и радиационных повреждений в природных и искусственных кристаллических соединениях, содержащих изоморфные примеси актиноидов. Обобщена информация о разработке кристаллических керамик для окончательного захоронения актиноидных отходов. Показана важность изучения метамиктных минералов для понимания и моделирования поведения твердых растворов актиноидов под воздействием самооблучения в течение длительного времени.

**Во второй главе** рассмотрены аналитические методы и приборы, использованные при изучении метамиктных минералов: оптическая и

электронная сканирующая микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, Мёссбауровская и ИК-спектроскопия, ДТА.

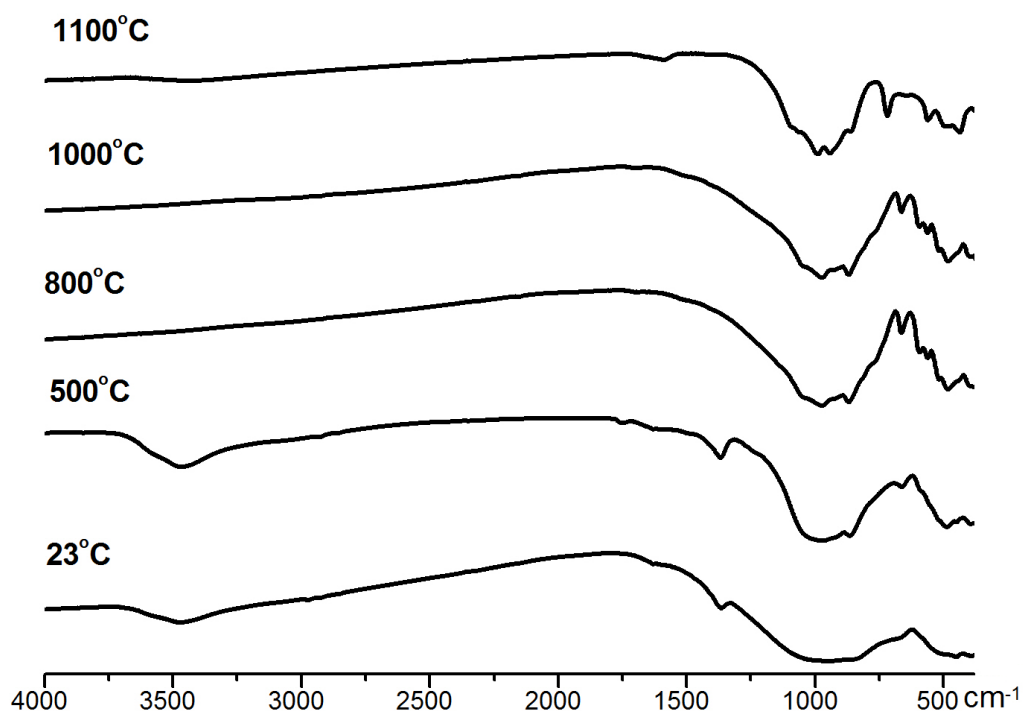
**Третья глава** посвящена исследованию метамиктной разновидности ринкита, известной под названием «ловчоррит» или «мозандрит». Описанные в данной главе результаты позволили сформулировать первое защищаемое положение и частично были использованы во втором защищаемом положении. Образец «ловчоррита» в виде однородных полупрозрачных осколков (рис. 1) размером до 1,5 см был отобран в нефелиновых сиенитах Хибин. По данным сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа «ловчоррит», в целом, характеризуется химической гомогенностью (рис. 1) и содержит (в масс.%): Na – 9,8-12,0; Si – 12,7-13,5; Ca – 26,3-30,0; Nb – 3,3-5,6; Ce – 8,2-9,8; Pr – 2,3-3,1; Nd – 2,2-3,1; Sm  $\leq$  0,8; Th – 1,7- 2,9 (анализ O и H не проводился). В составе «ловчоррита» была также полуколичественно определена существенная концентрация фтора (не менее первых масс.%). В матрице минерала были зафиксированы единичные включения 2-х неидентифицированных фаз (рис. 1) следующих составов (в масс.%): 1) Nb – 43,3; Ca – 8,1; Sr – 4,4; Na – 4,0; Ti – 3,3; U – 1,9; Th – 0,5; 2) Ce – 20,6; Si – 12,2; Ca – 10,5; La – 9,0; Nd – 8,4; Th – 4,1; Pr – 2,5; Al – 0,5; K – 0,5, но собственных фаз тория или редкоземельных элементов (условных химических аналогов искусственных актиноидов Pu, Np, Am, Cm) обнаружено не было. Результаты рентгеновской дифракции показали, что «ловчоррит» практически рентгеноаморфный (рис. 1).



**Рисунок 1.** *Исходный образец (один из фрагментов), слева направо: внешний вид оптически однородного зерна с видимыми единичными включениями неидентифицированных фаз, микрофотография СЭМ типичного гомогенного участка (без включений), дифракционная картина.*



В ИК-спектре (рис. 2) исходного минерала отмечаются полосы в областях  $3480\text{ см}^{-1}$  и  $1368\text{ см}^{-1}$ , обусловленные присутствием гидроксильных групп. Данные полосы исчезают в результате отжига при температуре свыше  $500^\circ\text{C}$  (рис. 2).

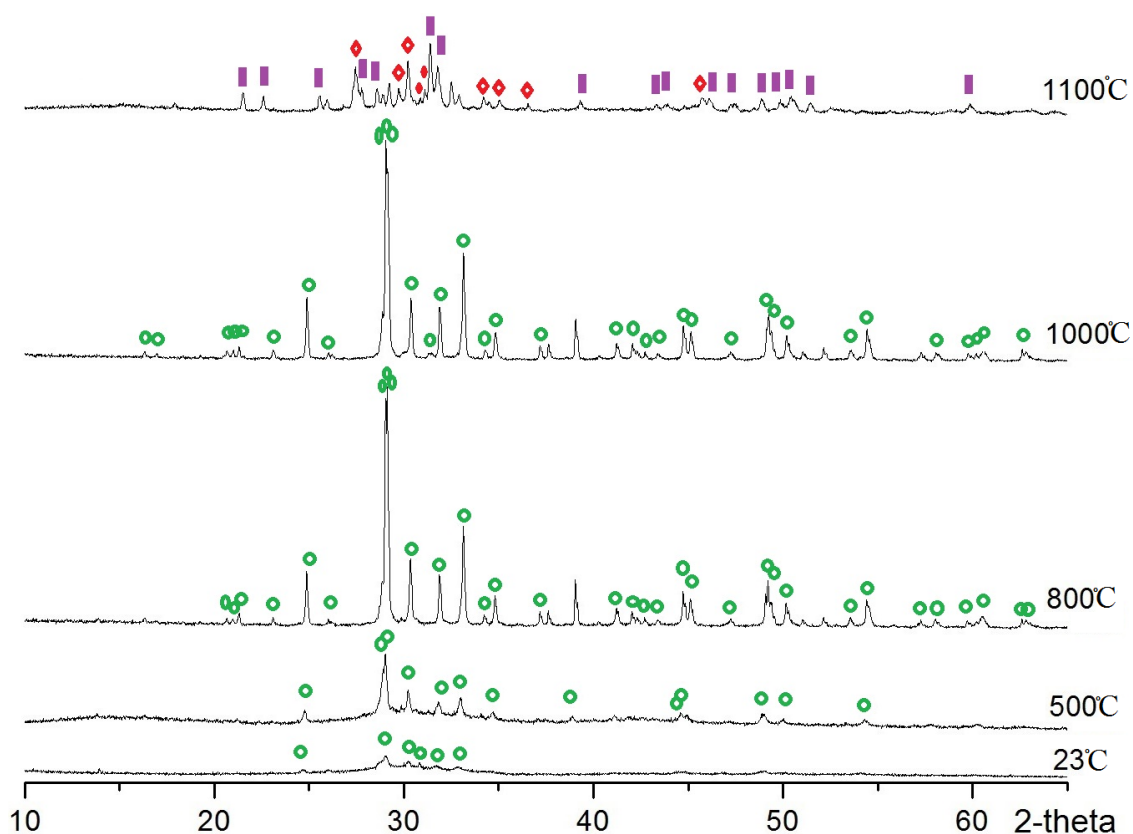


**Рисунок 2. ИК-спектры «ловчоррита»: исходного образца и фрагментов, отожженных при разных температурах.**

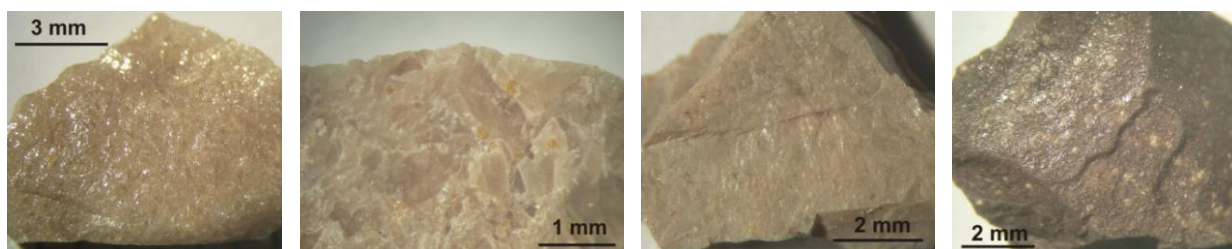
Фрагменты исходного образца и зерна, отожженные при разных температурах от  $500$  до  $1100^\circ\text{C}$ , были изучены методом рентгенофазового анализа (рис. 3). Было показано, что после отжига при  $500^\circ\text{C}$ , формируется единственная кристаллическая фаза – ринкит (близкая к  $\text{Ca}_{3.7}\text{Na}_{2.4}\text{Ce}_{0.9}\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ , ICDD № 01-071-0440), а при  $1000$ - $1100^\circ\text{C}$  происходит образование новых фаз со структурами куспидина ( $\sim \text{Ca}_4\text{F}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , ICDD № 00-013-0410) и фторбритолита ( $\sim (\text{Ca},\text{Ce},\text{Ln})_5(\text{Si},\text{P})_3\text{O}_{12}\text{F}$ , ICDD № 00-057-0908).

В процессе отжига «ловчоррит» становился непрозрачным и менял цвет с зеленовато-желтого на желтовато-серый и далее темно-серый почти черный (рис. 4). В интервале температур от  $600$  до  $1000^\circ\text{C}$  были отмечены отчетливые признаки роста зерен, вероятно, монокристаллов ринкита (рис. 5). При этом в процессе кристаллизации при температуре до  $1000^\circ\text{C}$ , фактически, не наблюдалось перераспределения Th и PЗЭ в матрице минерала (в сравнении с исходным «ловчорритом»), и не образовывались

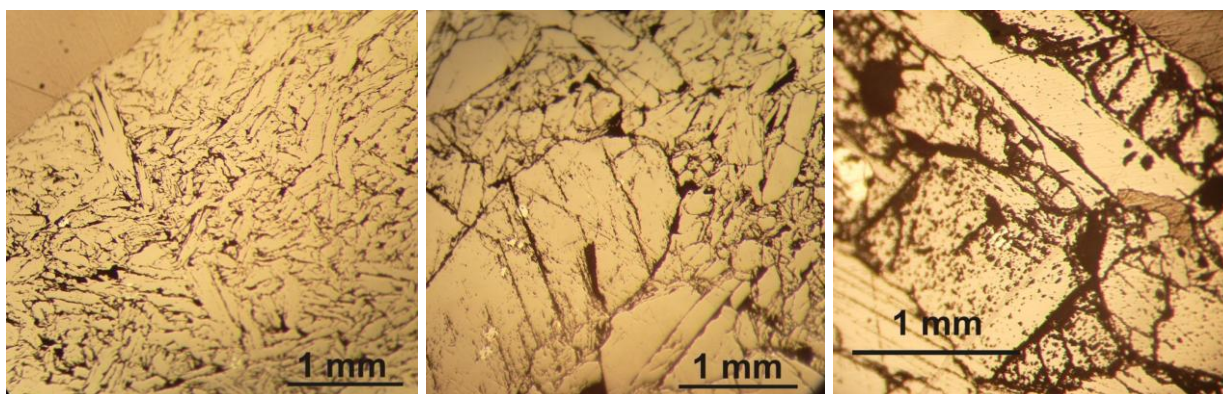
собственные фазы Th и PЗЭ. После отжига были рассчитаны параметры моноклинной элементарной ячейки ринкита. После 600 °С:  $a = 7,441(4)$ ;  $b = 5,670(3)$ ;  $c = 18,825(12)$  Å;  $\beta = 101,30(5)^\circ$ ;  $V = 778,9(6)$  Å<sup>3</sup>; а после 900 °С:  $a = 7,422(10)$ ;  $b = 5,650(4)$ ;  $c = 18,802(11)$  Å;  $\beta = 101,48(6)^\circ$ ;  $V = 772,7(7)$  Å<sup>3</sup>.



**Рисунок 3.** Дифрактограммы «ловчоррита»: исходного образца и после отжига на воздухе в муфельной печи. Условные обозначения: **○** – ринкит; **■** – «фторбритолит»; **◇** – «куспидин»).

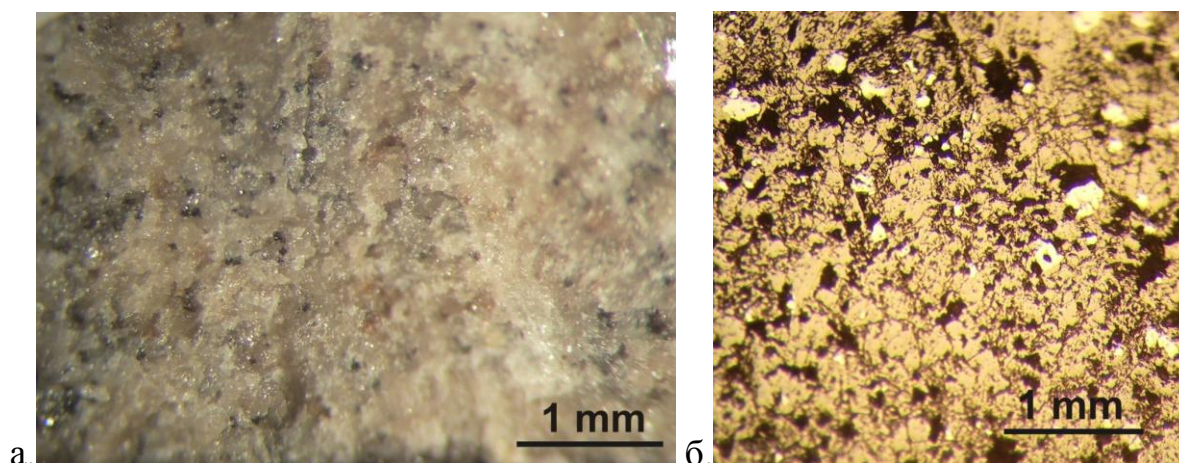


**Рисунок 4.** Внешний вид зерен «ловчоррита» после отжига на воздухе (слева направо): 600 °С, 3 часа; 900 °С, 3 часа; 1000 °С, 1 час; 1100 °С, 1 час.



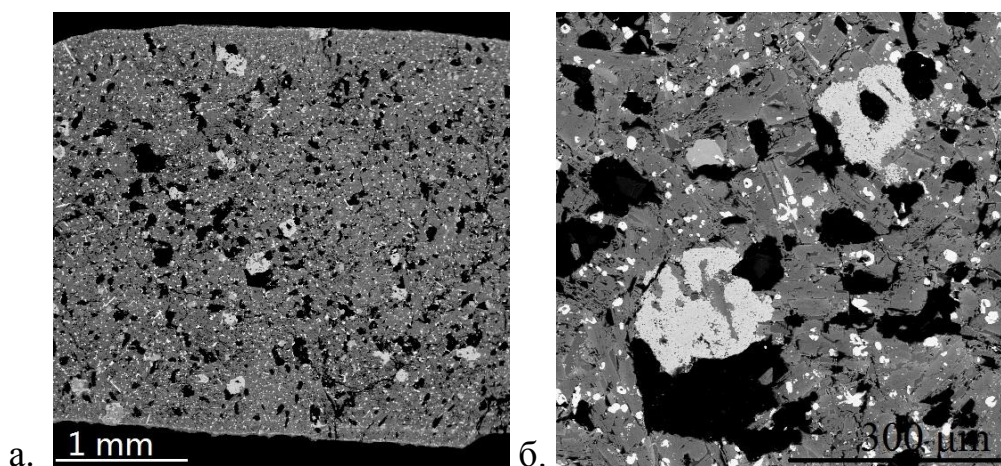
**Рисунок 5. Микрофотографии (в отраженном свете) полированных зерен «ловчоррита» после отжига на воздухе (слева направо): 600 °С, 3 часа; 900 °С, 3 часа и 1000 °С, 1 час.**

После отжига при температуре 1100 °С появление новых фаз было зафиксировано не только по данным рентгенофазового анализа, но и визуально (рис. 6), и было также подтверждено сканирующей электронной микроскопией (рис. 7) и рентгеноспектральным микроанализом.



**Рисунок 6. Микрофотографии «ловчоррита» после отжига на воздухе при температуре 1100 °С в течение 1 часа: а) поверхность скола под бинокулярным микроскопом; б) полированный фрагмент в отраженном свете. Основная матрица представлена куспидиноподобной фазой; включения (темные под бинокуляром и белые в отраженном свете) – фаза со структурой фторбритолита.**





**Рисунок 7. Микрофотография СЭМ в обратно-отраженных электронах “ловчоррита” после отжига на воздухе при 1100°С в течение 1 часа. Серая матрица – куспидиноподобная фаза; мелкие белые включения – фаза типа фторбритолита; крупные выделения светлой фазы – исходные включения неидентифицированного минерала (силиката Ca и PЗЭ).**

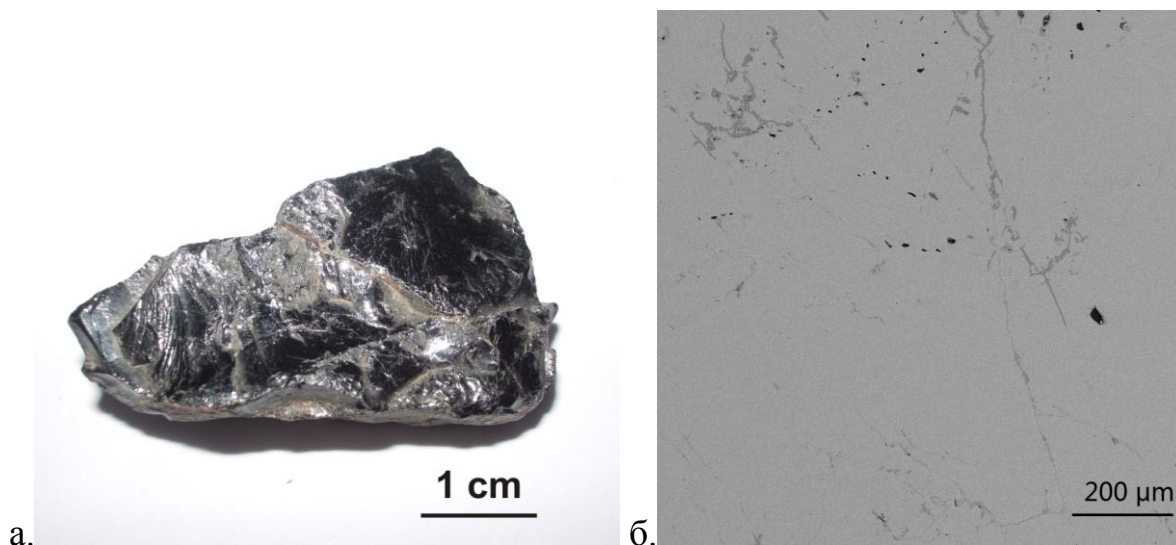
Новообразованные (в результате отжига при 1100°С) минералы характеризовались следующим составом (в масс.%, анализ O и F не проводился):

- фаза со структурой куспидина: Na – 8,3-9,0; Ca – 35,9-37,9; Si – 8,9- 9,3; Nb – 2,6-3,0; Ce – 4,4-5,3; Pr – 1,8-2,3; Nd – 1,7-2,7; Th ≤0,7;
- фаза со структурой фторбритолита: Ca – 13,0-13,3; La – 13,4-15,9; Ce – 27,7-31,8; Nd – 9,6-10,9; Th – 7,8-8,2; Pr – 2,3-3,8; Si – 2,2-2,9.

Таким образом, увеличение температуры нагрева привело не только к преобразованию ринкита в две новые фазы, но и существенному перераспределению в этих фазах примесей Th и редкоземельных элементов по сравнению с исходным «ловчорритом». Произошло преимущественное концентрирование данных элементов в фазе типа фторбритолита.

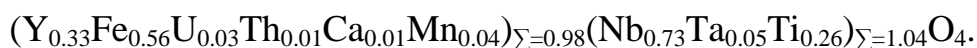
**Четвертая глава** посвящена защищаемому положению 2. В ней рассматривается природный полностью метамиктный радиоактивный Y-Fe-ниобат. Крупные (до 2-3 см в диаметре) выделения данного минерала (рис. 8а) были отобраны в гранитном пегматите в Карелии. По всей видимости, в исходном кристаллическом состоянии это были монокристаллы минерала типа самарскита-Y (ICDD №00-052-1651) с идеализированной формулой (Y,Fe,U,Th)(Nb,Ti,Ta)O<sub>4</sub>. В оптическом микроскопе и при большом увеличении на СЭМ выявляется, в целом, однородность матрицы

(рис. 8б). Отмечены лишь небольшие участки, которые, предположительно, подверглись гидратации вдоль микротрещин.



**Рисунок 8. Изображение исходного метамиктного Y-Fe-ниобата:**  
*а) внешний вид одного из фрагментов и б) микрофотография СЭМ (видны темные участки, предположительно, подвергшиеся гидратации).*

Результаты рентгеноспектрального микроанализа подтвердили, что химический состав основных участков матрицы минерала варьирует в небольших пределах (в масс.%, анализ O и H не проводился): Nb – 28,9-31,1; Y – 10,5-11,9; Fe – 7,8-8,8; U – 7,3-8,9; Ta – 5,6-6,6; Ti – 2,9-3,6; Th – 1,2-2,0; Gd –  $\leq 1,1$ ; Sm –  $\leq 0,9$ ; Mn – 0,4-0,7; Nd –  $\leq 0,7$ ; Ca –  $\leq 0,3$ . Это укладывается в расчетную формулу:



Включений собственных фаз U, Th и РЗЭ в матрице различных фрагментов образца обнаружено не было. Химический состав предположительно гидратированных участков характеризуется пониженными концентрациями некоторых основных элементов, но существенно более высоким содержанием Ca (в масс.%): Nb – 20,8-27,1; Y – 5,6-15,9; Fe – 6,3-9,5; Ca – 2,2-3,7; Ta – 2,8-6,2; Ti – 1,8-3,3; Mn – 0,5-0,6; U – 4,2-4,3; Th – 1,1-2,5; Nd –  $\leq 0,6$ ; Sm –  $\leq 0,8$ ; Gd –  $\leq 1,3$ .

ИК-спектроскопия исходного образца не выявила наличие заметного количества гидроксильных групп (рис. 9). Однако, их присутствие было неожиданно зафиксировано во фрагментах минерала, отоженных на

воздухе при температурах 1000 и 1200 °С, после хранения в течение 1 месяца (до момента анализа) в неконтролируемой по влажности атмосфере.



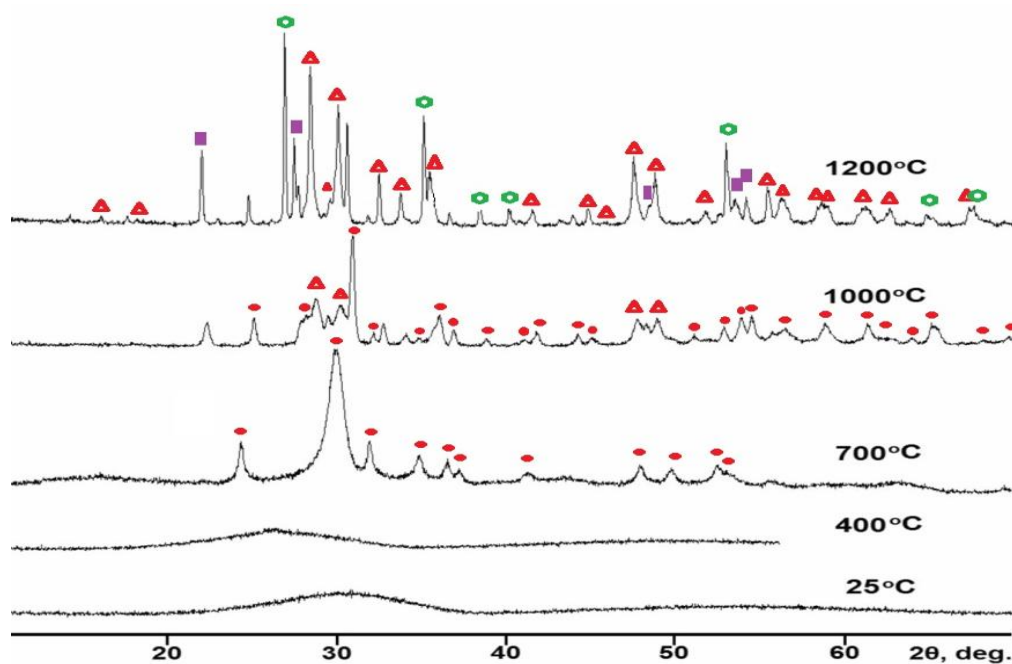
**Рисунок 9. ИК-спектры природного Y-Fe-ниобата – исходного образца и фрагментов, отожженных на воздухе при различных температурах. После отжига при 1000 и 1200 °С образцы до анализа хранились в течение 1 месяца в неконтролируемой по влажности атмосфере.**

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что данный минерал полностью рентгеноаморфный (рис. 10, таблица 1). Аморфное состояние сохраняется и после отжига на воздухе при 400 °С в течение 1 часа. Отжиг на воздухе при 700 °С приводит к появлению дифракционных пиков фазы со структурой колумбита-Fe ( $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ , ICDD № 01-074-7356), а при повышении температуры от 1000 °С и выше минерал преобразуется в разные кристаллические фазы типа тапиолита-Fe ( $\text{Fe}(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6$ , ICDD № 00-074-2182), фергусонита- $\beta$ -Y ( $\text{YNbO}_4$ , ICDD № 01-083-1319) и неидентифицированного соединения с ромбической структурой (типа  $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ICDD № 00-052-0386).

Результаты нагрева метамиктного минерала в вакууме принципиально отличаются от отжига на воздухе при аналогичных температурах (рис. 11, таблица 1). После отжига в вакууме при 400 °С в течение 3 часов появляются пики фазы типа самарскита, а при 700 °С образуются фазы со структурами

колумбита-Fe и фергусонита-Y ((Y,Er)(Nb,Ta,Ti)O<sub>4</sub>, ICDD №00-009-0443). При температуре 1000°C колумбитоподобная фаза пропадает, и основной фазой становится «фергусонит-β-Y». Кроме того, в образце идентифицируется присутствие заметного количества магнетита, которая подтверждается и методом Мёссбауровской спектроскопии. После отжига в вакууме при 1200°C состав образца представлен двумя основными фазами со структурами фергусонита-β-Y и тапиолита-Fe и сходен с составом фрагментов, отожженных на воздухе при аналогичной температуре.

В целом, поведение метамиктного Y-Fe-ниобата при отжиге в аргоне сходно с преобразованием минерала в результате нагрева в вакууме (рис. 12, таблица 1). Однако, кристаллизация фазы со структурой самарскита в аргоне началась при более высокой температуре (750°C), чем в вакууме (400°C).



**Рисунок 10.** Дифрактограммы природного Y-Fe-ниобата: исходного и после отжига на воздухе. Условные обозначения: ● – «колумбит-Fe»; ▲ – «фергусонит-β-Y»; ○ – «тапиолит-Fe»; ■ – неидентифицированная фаза с ромбической структурой.

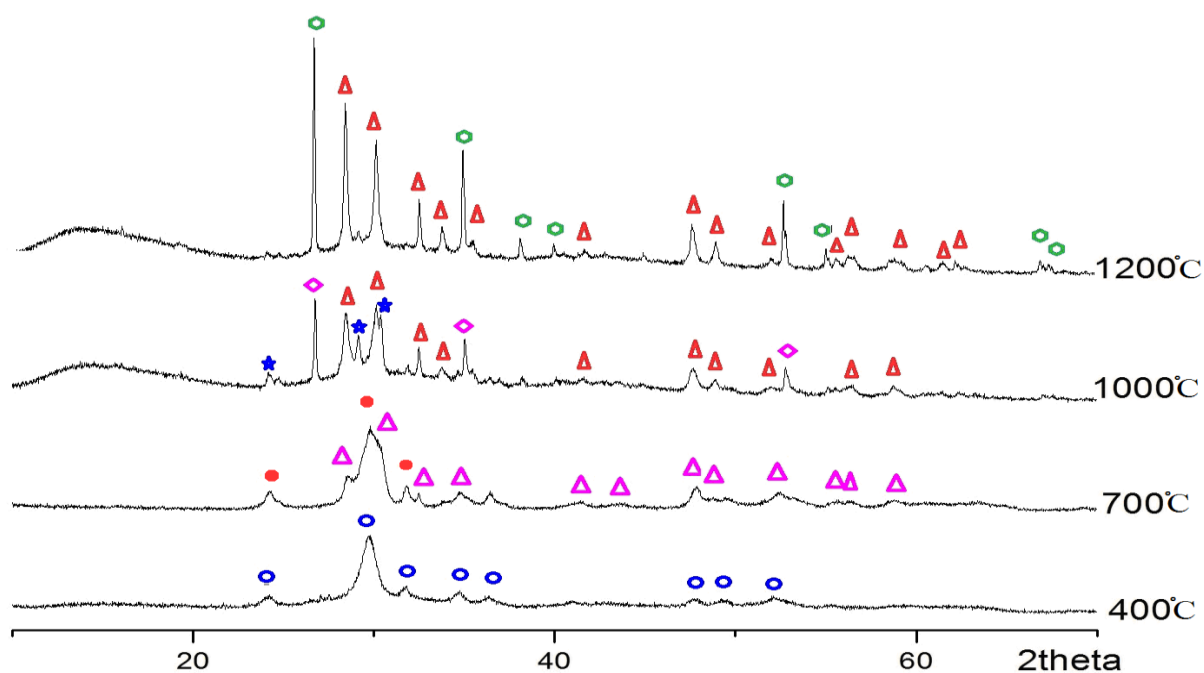


Рисунок 11. Дифрактограммы природного Y-Fe-ниобата при различных температурах в вакууме. Условные обозначения: **○** – «самарскит-Y»; **●** – «колумбит-Fe»; **△** – «фергусонит-β-Y»; **○** – «тапиолит-Fe»; **◇** – Fe-ниобат с тетрагональной структурой; **△** – «фергусонит-Y»; **\*** – «ишикаваит».

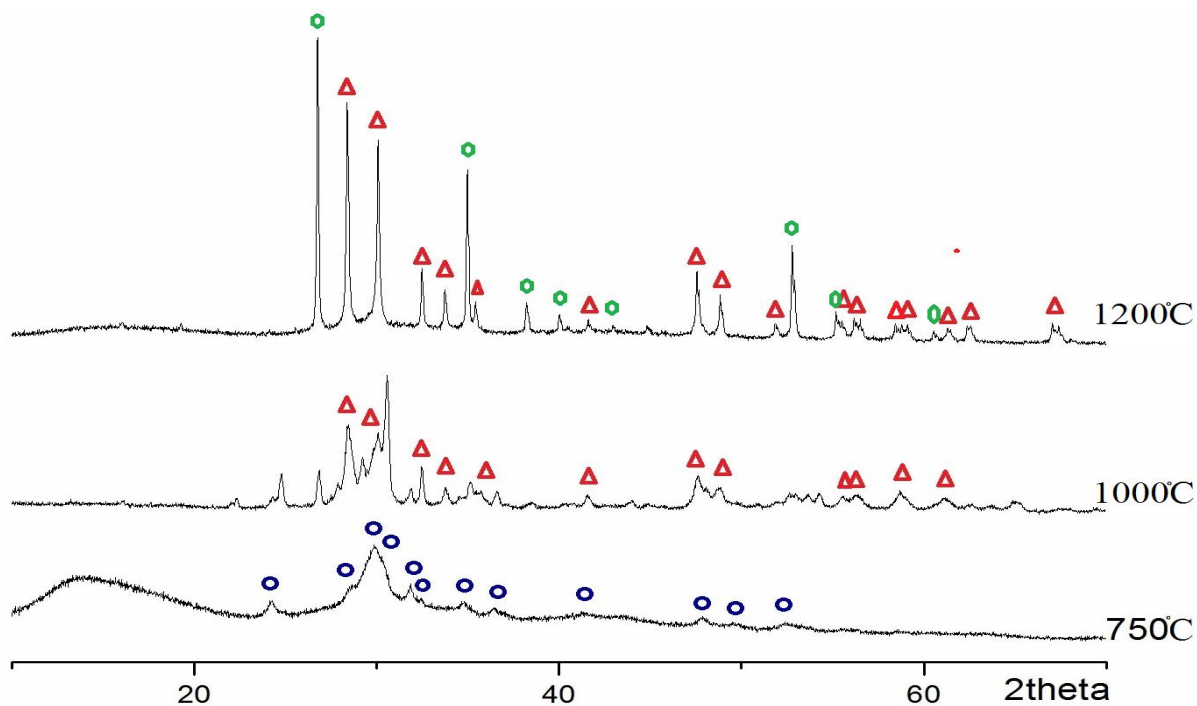


Рисунок 12. Дифрактограммы природного Y-Fe-ниобата: исходного и после отжига в аргоне. Условные обозначения: **○** – «самарскит-Y»; **△** – «фергусонит-β-Y»; **○** – «тапиолит-Fe».



Таблица 1

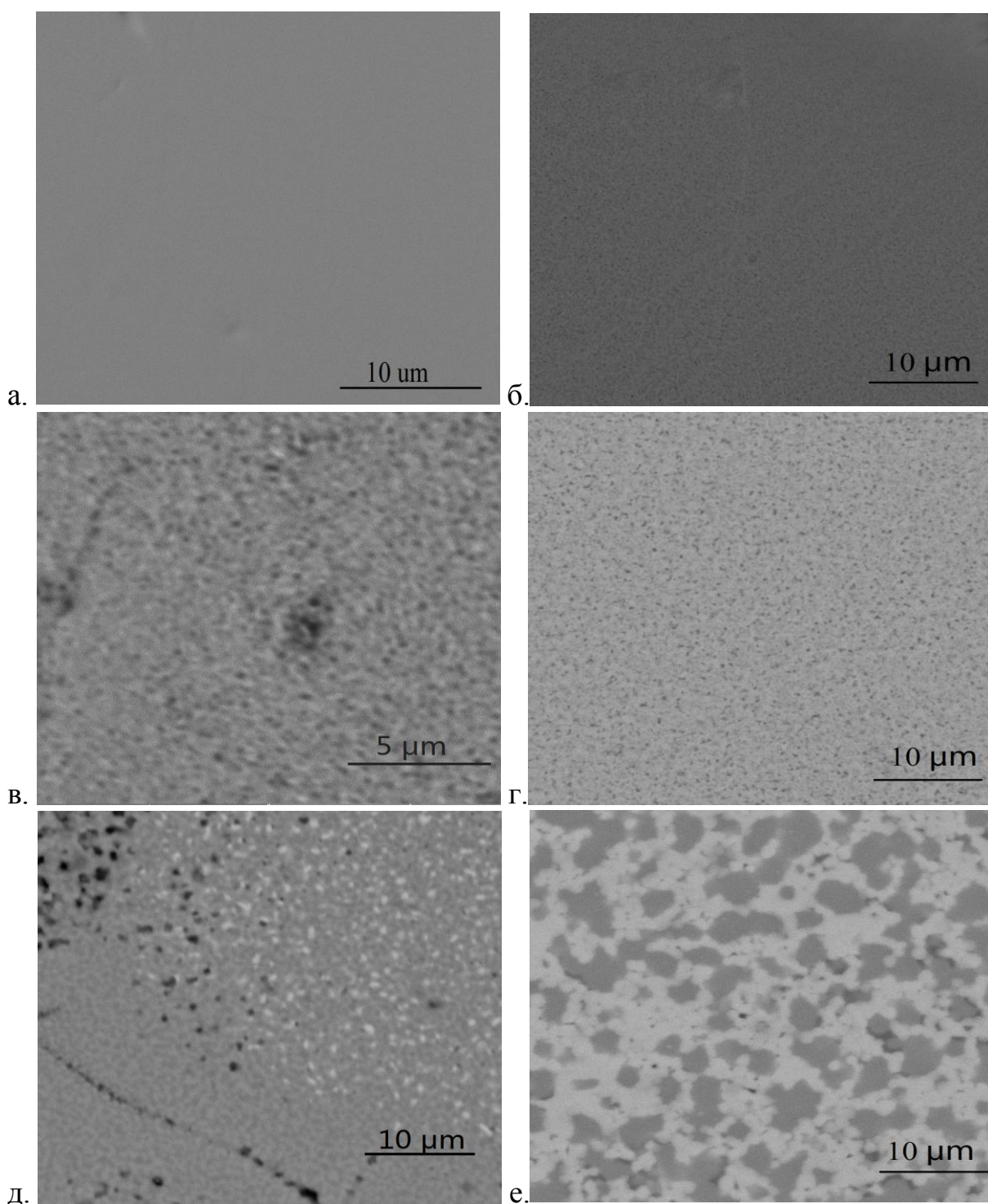
*Фазовые превращения природного метамиктного Y-Fe-ниобата в результате отжига*

Т, °С	атмосфера, новообразованные фазы (структурный тип, условная формула)		
	воздух	вакуум	аргон
25	полная метамиктность		
400	метамиктность без изменений	«самарскит-Y» (Y,Fe,U)(Nb,Ti,Ta)O <sub>4</sub>	нет данных
700-750	«колумбит-Fe» FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	«колумбит-Fe» FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + «фергусонит-Y» (Y,Er)(Nb,Ta,Ti)O <sub>4</sub>	«самарскит-Y» (Y,Fe,U)(Nb,Ti,Ta)O <sub>4</sub>
1000	«колумбит-Fe» FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + «фергусонит-β-Y» YNbO <sub>4</sub>	«фергусонит-β-Y» YNbO <sub>4</sub> + «ишикаваит» (U,Fe,Mn,Y)(Nb,Fe,Ta)O <sub>4</sub> + «Fe-ниобат» FeNbO <sub>4</sub>	«фергусонит-β-Y» YNbO <sub>4</sub> + неизвестная фаза
1200	«фергусонит-β-Y» YNbO <sub>4</sub> + «тапиолит-Fe» Fe(Ta,Nb) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + неизвестная фаза	«фергусонит-β-Y» YNbO <sub>4</sub> + «тапиолит-Fe» Fe(Ta,Nb) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	«фергусонит-β-Y» YNbO <sub>4</sub> + «тапиолит-Fe» Fe(Ta,Nb) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>

Таблица 2

*Состав природного минерала Y-Fe-ниобата и продуктов его отжига при 1200°С*

Фаза и атмосфера		Химические элементы (в масс.%)							
		Nb	Y	Fe	U	Ta	Ti	Th	Mn
Исходный минерал, усредненный состав гомогенной матрицы		30,1	11,2	8,2	8,0	6,1	3,4	1,8	0,5
воздух	«фергусонит-β-Y» (рис.13д, серая фаза)	33,7-34,4	11,1-12,5	7,5-8,4	5,9-8,8	5,8-6,2	2,9-3,9	2,9-4,0	0,4-0,5
	«тапиолит-Fe» (рис.13д, белая фаза)	27,5-30,3	8,5-11,2	4,9-5,8	15,6-24,8	5,5-6,4	2,6-2,9	2,1-3,4	≤ 0,4
вакуум	«фергусонит-β-Y» (рис.13е, серая фаза)	37,8-44,1	2,2-4,7	≤ 11,5	2,9-4,7	10,5-11,4	5,6-7,5	≤ 0,5	0,4-0,7
	«тапиолит-Fe» (рис.13е, белая фаза)	32,6-34,1	13,2-16,2	-	10,3-14,4	3,5-6,2	1,9-2,2	4,3-4,9	0,5-0,9

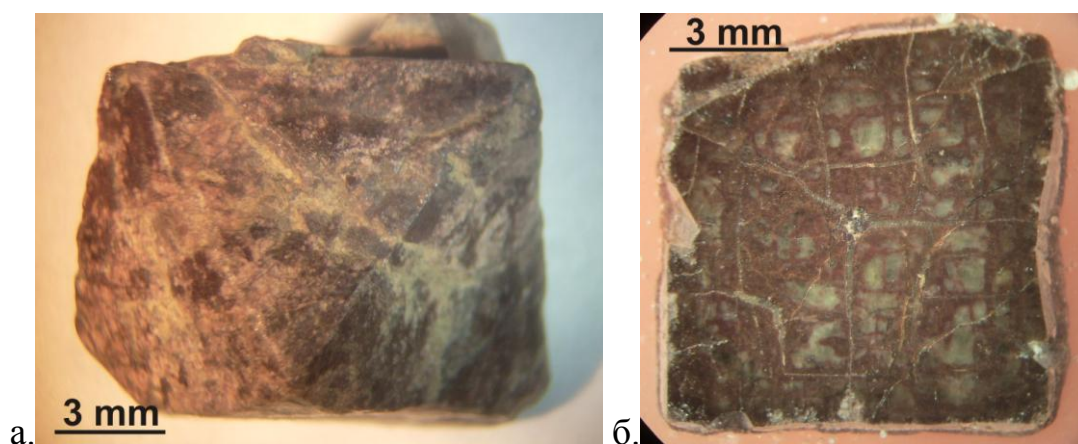


**Рисунок 13. Микрофотографии СЭМ после отжига на воздухе (левый ряд) и в вакууме (правый ряд) при температурах: а) и б) 700 °С; в) и г) 1000 °С; д) и е) 1200 °С. На фотографиях д) и е) отчетливо наблюдаются фазы со структурами тапиолита (светлые выделения) и фергусонита (серые выделения).**

Результаты рентгеноспектрального микроанализа фаз, образовавшихся в результате отжига на воздухе и в вакууме при  $1200^{\circ}\text{C}$  приведены в таблице 2.

Таким образом, было продемонстрировано, что поведение данного метамиктного минерала в процессе отжига существенно зависит от атмосферы, в которой он проходит. Процесс рекристаллизации природного Y-Fe-ниобата носил более сложный характер, чем просто восстановление исходной кристаллической решетки. Он сопровождался не только образованием новых фаз, но и перераспределением примесей U и Th между различными фазами.

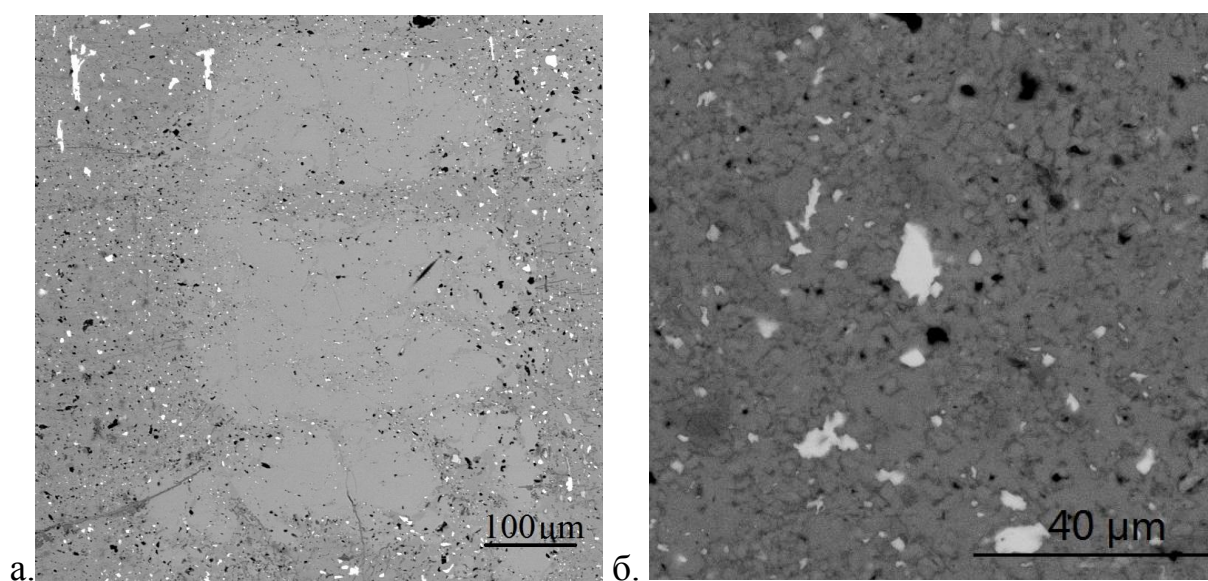
**Пятая глава** посвящена 2-ому и 3-ему защищаемым положениям и изучению свойств природного циркона: 1) крупного монокристалла (рис. 14) из гранитного пегматита (Карелия); 2) мелких кристалликов (30-200 микрон), выделенных из протоочки пробы гранит-порфира (урановое месторождение Сян-Шань на юге Китая).



**Рисунок 14.** *Изображение исходного природного метамиктного циркона из Карелии: а) внешний вид монокристалла; б) поперечный срез.*

Монокристалл карельского циркона характеризовался неоднородным цветом в поперечном сечении – с отчетливо проявленными светлыми гомогенными участками на фоне темно-коричневой матрицы (рис. 14б). В кристалле были также отмечены поздние минералы – кварц и гидроокислы железа, заполняющие крупные и мелкие многочисленные трещины. Предполагается, что основная (коричневая) матрица кристалла подверглась воздействию позднего гидротермального процесса, который привел к частичному выносу тория и урана из матрицы твердого раствора

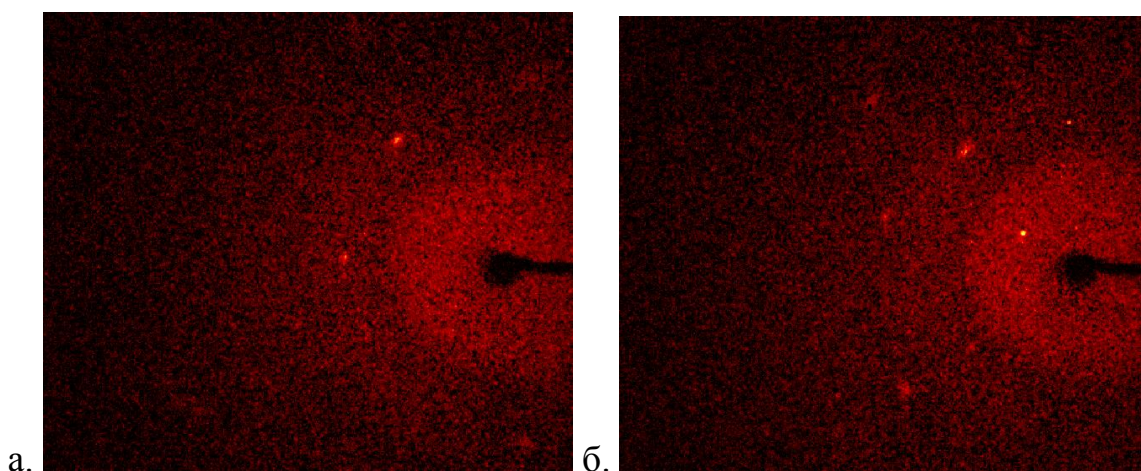
$(Zr,Th,U)SiO_4$  и образованию многочисленных мелких включений окислов тория с примесью урана (окрашивающих матрицу кристалла в коричневый цвет). Светлые участки – это, предположительно, реликты относительно неизмененного циркона. Это косвенно подтверждается результатами исследования на СЭМ (рис. 15) и данными рентгеноспектрального микроанализа. Гомогенные участки в среднем содержат (в масс.%): U – 1,6 и Th – 1,5, в то время как в основной коричневой матрице кристалла (в мелких индивидуальных зернах циркона) примесь тория не обнаруживается, а содержание урана не превышает 0,5 %. Состав включений собственных фаз тория в основной матрице (рис. 15б) варьирует в пределах (в масс.%): Th – 34,8-55,5; U – 8,2-10,3. В них также отмечается существенная примесь Zr и Si, однако, предположительно, это обусловлено частичным попаданием в зону возбуждения электронного пучка (помимо мелких включений окислов тория) матрицы циркона.



**Рисунок 15. Микрофотография СЭМ природного метамиктного циркона из Карелии: а) внешний вид гомогенных участков (реликтов исходного циркона, не затронутого гидротермальными изменениями) в матрице с многочисленными включениями  $(Th,U)O_2$ ; б) детализация матрицы и включений фазы  $(Th,U)O_2$ .**

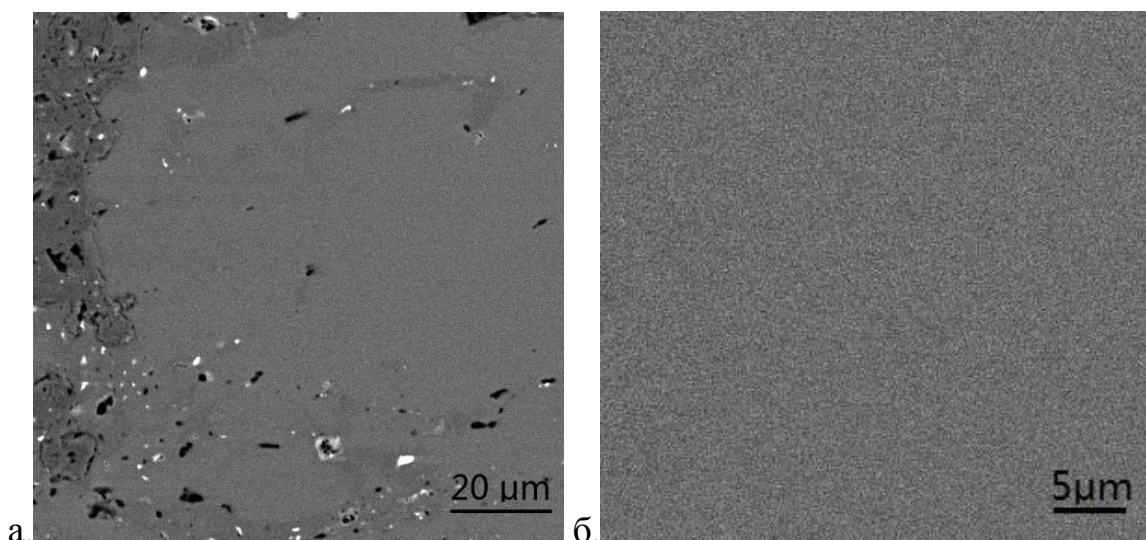
Как основная матрица монокристалла, так и светлые гомогенные участки метамиктны (рис. 16).





**Рисунок 16. Дифракционные картины природного монокристаллического циркона из Карелии: а) коричневая матрица (рис. 14); б) светлые участки (реликты исходного циркона, не затронутого гидротермальными изменениями).**

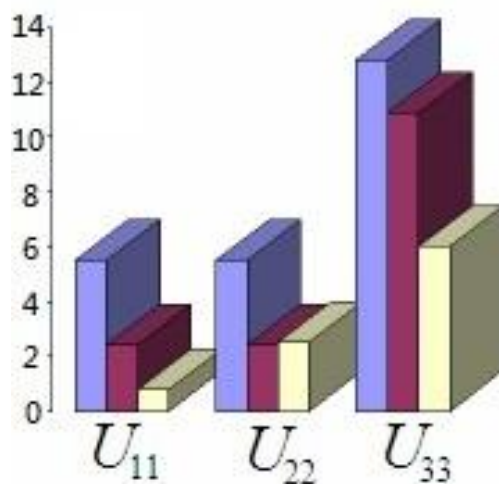
В результате отжига метамиктного циркона на воздухе при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа, в целом, не произошло визуально заметных изменений, однако при большом увеличении на СЭМ была обнаружена фазовая неоднородность ранее гомогенных участков (рис. 17). Это коррелирует с результатами рентгенофазового микроанализа (на монокристалльном дифрактометре «Xcalibur») индивидуальных зерен, отобранных из гомогенных светлых участков и из коричневой матрицы. Было показано, что в результате отжига произошла частичная раскристаллизация фаз циркона и тетрагонального диоксида циркония (ICCD, №81-1545). При этом параметры элементарной ячейки циркона из гомогенных участков составили:  $a = 6,611(3)$ ,  $c = 5,997(6)$  Å,  $V = 262,1(5)$  Å<sup>3</sup>, а из коричневой матрицы (по двум анализам):  $a = 6,617(1)$  и  $6,622(1)$ ,  $c = 5,994(3)$  и  $5,990(1)$  Å,  $V = 262,4(2)$  и  $262,7(1)$  Å<sup>3</sup>. Образования в результате отжига собственных фаз Th и U не наблюдалось.



**Рисунок 17. Микрофотография СЭМ природного метамиктного циркона из Карелии после отжига на воздухе при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа:**

***а) внешний вид однородных участков в матрице с многочисленными включениями  $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$ ; б) детализация однородного участка при большом увеличении.***

Второй образец циркона из Китая в виде мелких хорошо ограненных кристалликов с небольшим содержанием урана и тория (менее 0.1 масс.%) был прозрачен, бесцветен или слабо окрашен. Рентгеноструктурный анализ не выявил признаков метамиктности в данном образце, хотя не вызывает сомнений, что он все-таки подвергся радиационным повреждениям за счет самооблучения в течение длительного времени с момента образования. На индивидуальном монокристалле была изучена структура до и после отжига в аргоне при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 3-х часов. Было показано, что после отжига параметры элементарной ячейки немного уменьшились, и наибольшие относительные изменения анизотропных параметров атомных смещений (рис. 18) 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  $a$ .



**Рисунок 18.** *Относительные изменения анизотропных параметров атомных смещений (синий-Zr; красный-Si; серый-O).*

В заключении сформулированы основные выводы и результаты диссертации.

### **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ**

1. Комплексом методов детально изучены физико-химические свойства метамиктных природных минералов, содержащих изоморфные примеси U и Th: циркона; «самарскита»  $\langle(Y,Fe,U,Th)(Nb,Ti,Ta)O_4\rangle$ ; «ловчоррита»  $\langle Na_2(Ca,Na)_4(Ce,Ca,Nd,Pr,Th)(Ti,Nb)[Si_2O_7]_2(F,O)_4\rangle$ .
2. На примере изученных минералов было показано, что процесс метамиктизации может проходить без распада твердого раствора U и Th и без образования включений собственных фаз данных радионуклидов.
3. Было экспериментально продемонстрировано, что процесс рекристаллизации метамиктных минералов носит более сложный характер, чем просто восстановление исходной кристаллической решетки. Он может сопровождаться образованием новых фаз и перераспределением примесей U и Th между различными фазами.
4. При отжиге «ловчоррита» в интервале температур 500-1000°C происходит восстановление кристаллической структуры ринкита. При повышении температуры образуется куспидиноподобная фаза ( $\sim Ca_4F_2Si_2O_7$ ) и фаза со структурой фторбритолита ( $\sim (Ca,Ce,Ln)_5Si_3O_{12}F$ ), которая аккумулирует редкоземельные элементы и торий.

5. Было показано, что поведение метамиктного «самарскита» в процессе нагревания при разной температуре существенно зависит от атмосферы, в которой он проходит. Восстановление исходной кристаллической структуры при отжиге в вакууме отмечено при температуре 400 °С, в то время как на воздухе при той же температуре минерал сохранил метамиктное состояние. Дальнейшее повышение температуры привело к образованию новых фаз (типа колумбита-Fe, FeNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; фергусонита-β-Y, YNbO<sub>4</sub>; тапиолита, Fe(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), которые были разными для образцов, отожженных в вакууме, аргоне и на воздухе.
6. Предполагается, что существенное влияние на фазообразование при раскристаллизации метамиктного «самарскита» в различных средах оказало содержание в исходном минерале Fe<sup>2+</sup> (помимо Fe<sup>3+</sup>), которое при отжиге на воздухе полностью перешло в Fe<sup>3+</sup>, а в условиях вакуума частично сохранилось и частично преобразовалось в магнитную фазу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
7. На примере циркона было показано, что более поздние природные гидротермальные процессы могут вызывать разрушение твердого раствора и образование в матрице циркона включений собственных фаз U и Th.
8. Было продемонстрировано, что детальное изучение твердых растворов радионуклидов в устойчивых матрицах на примере метамиктных минералов имеет большое значение для понимания оптимального уровня изоморфного внедрения радионуклидов в керамические матрицы радиоактивных отходов и моделирования их долговременного поведения.
9. При отжиге кристаллов циркона основные изменения структурных параметров связаны с уменьшением анизотропных параметров тепловых смещений атомов. 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  $a$ .

## **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

*Статьи в изданиях по списку ВАК:*



1. **Цао Цюсян**, Кривовичев С.В., Бураков Б.Е., Пань Цзяюн, Го Голинь, Ли Фалян. Влияние закалки на кристаллическую структуру циркона на примере кристаллов из уранового месторождения Сян-Шань (Южный Китай) // Вестник СПбГУ. 2014. сер. 7. вып. 3. 20-24.

2. **Cao Qiuxiang**, Isakov A. I., Liu Xiaodong, Krivovichev S.V., Burakov B.E. A study of natural metamict yttrium niobate as analogue of actinide ceramic waste form // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. "Scientific basis for nuclear waste management" XXXVII. 2014. Vol. 1665.

3. **Cao Qiuxiang**, Krivovichev S.V., Burakov B.E., Liu Xiaodong, Liu Xiangtong. Natural metamict minerals as analogues of aged radioactive waste forms // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2014. (в печати).

*Другие публикации:*

1. **Цао Цюсян**, Кривовичев С.В., Бураков Б.Е. Исследование метамиктизированного ловчоррита из Хибинских гор // XIII конференция студенческого научного общества «Геология в различных сферах». Санкт-Петербург. Тез. докл. СНО 2014. С.170-171.
2. **Цао Цюсян**, Исаков А.И., Кривовичев С.В., Бураков Б.Е. Особенности термической рекристаллизации природного метамиктного Y-Fe-ниобата // XXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2014». Москва. Тез. докл. 2014. с. 1-2.
3. **Цао Цюсян**, Кривовичев С.В. Вариации анизотропных тепловых параметров синтетических и природных цирконов // ВЕСЭМПГ. Москва. Тез. докл. 2014. с. 80.
4. **Cao Qiuxiang**, Burakov B.E., Krivovichev S.V., Liu Xiaodong. Natural metamict minerals as analogues of aged radioactive waste forms // Radchem. Тез. докл. Marianske Lanze. 2014. с. 97.
5. **Cao Qiuxiang**, Isakov A.I., Krivovichev S.V., Burakov B.E., Liu Xiaodong. Thermal recrystallization of natural Th-U-bearing fully metamict Y-Fe-niobate // IRSR. Санкт-Петербург. Тез. докл. 2014. с. 179-180.
6. **Cao Qiuxiang**, Burakov B.E., Krivovichev S.V., Liu Xiaodong. Thermal recrystallization of natural Th-bearing metamict Lovchorrite // IRSR. Санкт-Петербург. Тез. докл. 2014. с. 177-178.
7. **Цао Цюсян**, Кривовичев С.В. Исследование слабо метамиктных цирконов их 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. с.133-134.
8. **Cao Qiuxiang**, Guo Fusheng, Liu Xiangtong, Du Yangsong, Yan Zhaobin. Cathodoluminescence and genesis of bedded cherts of Dingjiashan formation in Jiangshan region, Zhejiang province // Acta Sedimentologica sinica. 2008. Vol. 26(5). p. 797-803 (*in Chinese*).