

Санкт-Петербургский государственный университет

Кафедра кристаллографии

На правах рукописи

Цао Цюсян

**Радиационные повреждения в природных минералах как аналогах
матриц для захоронения радиоактивных форм отходов**

Диссертация на соискание учёной степени кандидата

геолого-минералогических наук

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Научный руководитель:

доктор геолого-минералогических наук, профессор

Кривовичев Сергей Владимирович

Санкт-Петербург-2014

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. Краткий исторический обзор.....	10
1.1 Метамиктные минералы как аналоги керамических форм радиоактивных отходов.....	13
1.2 Циркон.....	17
1.3 Природные титано-тантало-ниобаты.....	19
1.4 «Ловчоррит».....	21
ГЛАВА 2. Методы исследований.....	22
ГЛАВА 3. «Ловчоррит» или метамиктный ринкит.....	27
3.1 Общая характеристика физико-химических свойств.....	27
3.2 Поведение при отжиге.....	31
ГЛАВА 4. Метамиктный Y-Fe-ниобат.....	43
4.1 Общая характеристика физико-химических свойств.....	43
4.2 Поведение при отжиге.....	47
ГЛАВА 5. Циркон.....	63
5.1 Общая характеристика физико-химических свойств крупного монокристалла метамиктного циркона и их изменение при отжиге.....	63
5.2 Влияние радиационных дефектов на изменение структуры кристаллического циркона при отжиге.....	70
Заключение.....	75
Публикации автора по теме диссертации.....	77
Список цитируемой литературы.....	78

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Радиоактивные отходы, которые содержат долгоживущие радионуклиды, являются чрезвычайно опасными для здоровья человека. В настоящее время проблема окончательной утилизации радиоактивных отходов не решена ни в одной стране мира, что существенно тормозит развитие ядерной энергетики и промышленности. Основным препятствием к решению данной проблемы является неопределенность моделирования поведения долгоживущих радионуклидов (особенно, искусственных чрезвычайно радиотоксичных актиноидов: Pu, Am, Np, Cm), находящихся в химически и радиационно нестойкой форме в геологической среде, в течение длительного времени (10^4 и более лет). В качестве наиболее перспективных материалов для захоронения высокордиоактивных отходов в различных странах были разработаны керамики на основе твердых растворов радионуклидов в устойчивых минералах (так называемых, «фазах-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 и задачи исследования

Цель работы – детальное изучение изменения физико-химических особенностей природных метамиктных минералов: циркона, «ловчоррита» (или «мозандрита») и «самарскита», содержащих изоморфные примеси U и Th, под воздействием нагрева и в процессе восстановления кристаллической структуры. Данная цель определила следующие задачи исследований:

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.

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.

Защищаемые положения

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 « $\text{Ca}_4\text{F}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ » и фаза со структурой фторбритолита « $(\text{Ca},\text{Ce},\text{Ln})_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{F}$ », которая аккумулярует редкоземельные элементы и торий.

2) Процесс восстановления кристаллической структуры метамиктных минералов, как показано нами на примере «самарскита» $\langle(Y,Fe,U,Th)(Nb,Ti,Ta)O_4\rangle$, 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 .

Практическое значение

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».

Личный вклад соискателя

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.

Апробация результатов

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. Опубликовано 7 тезисов в трудах международных и российских научных конференций, а также 1 статья в китайском научном журнале.

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 проф. С. В. Кривовичеву (кафедра Кристаллографии СПбГУ), Б.Е. Буракову (ОАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина») и проф. К. Лью (Восточно-Китайский Технологический университет, Китай). Огромную помощь при проведении аналитических работ оказали сотрудники кафедры Кристаллографии и Ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования»: проф. 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.

ГЛАВА 1. Краткий исторический обзор

В 1896 г. А. Беккерель, изучая фосфоресценцию $K_2(UO_2)(SO_4)_2$ открыл явление радиоактивности (Becquerel A.H. 1896). В настоящее время ядерная энергия нашла широкое применение не только в военном деле, но и в мирной промышленности, сельском хозяйстве, здравоохранении, научных исследованиях, и многих других областях. Однако очевидным негативным аспектом использования энергии атома является образование в колоссальных объемах радиоактивных отходов (РАО). Следует подчеркнуть, что дальнейшее развитие ядерной энергетики напрямую зависит от решения проблемы экологически безопасной изоляции (захоронения) РАО.

В Российской Федерации к радиоактивным отходам относятся не подлежащие дальнейшему использованию материалы и вещества, а также оборудование и изделия, содержание радионуклидов в которых превышает допустимые санитарными нормами уровни. Радиоактивные отходы возникают на каждом этапе использования радиоактивных веществ и ядерных технологий (Ключников и др. 2005):

- добыча урановых руд;
- обогащение урана и изготовление ядерного топлива;
- разработка и изготовление ядерного оружия;
- переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ);
- изготовление, использование и утилизация источников ионизирующего излучения для медицинских, научных и других целей.

Все РАО находятся в различных агрегатных состояниях (жидком, твердом и газообразном), и разделяются на три категории: высокорadioактивные (ВАО), среднерadioактивные (САО) и низкорadioактивные (НАО). Классификация РАО представлена таблице 1.

Таблица 1

Классификация РАО в Российской Федерации (СПОРО-2002)

Категория	Удельная активность (кБк/кг)		
	Трансурановые элементы (ТУЭ)	α -активность	β -активность
НАО	<10	<10 ²	<10 ³
САО	от 10 до 10 ⁵	от 10 ² до 10 ⁶	от 10 ³ до 10 ⁷
ВАО	более 10 ⁵	более 10 ⁶	более 10 ⁷

Особую опасность представляют ВАО, содержащие долгоживущие радиотоксичные актиноиды (Pu, Np, Am). Для их безопасной изоляции необходимо использовать так называемую, «многобарьерную» защиту. В качестве основного барьера применяется синтетическая устойчивая (химически, механически, радиационно) матрица, в которой радионуклиды либо гомогенно растворены в стекле, либо связаны в форме твердого раствора в кристаллической решетке минеральных фаз. Остекловывание ВАО является промышленной технологией, существующей в настоящее

время в различных странах, включая Францию, Россию, Англию, США, Бельгию, Индию, Японию и др. Однако устойчивость стеклянной матрицы к альфа-самооблучению в течение длительного времени вызывает серьезные сомнения (Weber 1979; Lutze and Ewing, 1988; Donald, 1997; Stefanovsky et al, 2004; Caurant et al, 2009). В природе не существует радиоактивных аналогов остеклованных отходов, что не позволяет на примере обсидианов, тектитов и других природных стекол оценить долговременное поведение высокорadioактивных стекломатриц под воздействием самооблучения. Использование кристаллических минералоподобных матриц, которые имеют природные радиоактивные аналоги (уран-торий-содержащие устойчивые акцессорные минералы), представляется наиболее перспективным методом для изоляции актиноидов (Byers, 1985; Ewing R.C., 1987; Lutz and Ewing, 1988). Список наиболее известных минералов, которые предложены в качестве устойчивых «фаз-носителей» актиноидов включает циркон, монацит, цирконолит (циркелит), тажеранит, апатит, пирохлор, коснарит и др. (Boatner, 1978; Ringwood, 1978, 1988; McKown et al, 1982; Lutze and Ewing, 1988; Волков, Орлова и др, 2003; Юдинцев, 2009; Burakov et. al 2011). Однако в реальности, как правило, разрабатываются кристаллические твердые растворы актиноидов на основе не только полных химических аналогов природных минералов (например, циркона и монацита), но и новых соединений, например, алюминатов со структурами граната и перовскита, титанатов и цирконатов со структурой пирохлора, фосфатов со структурой коснарита и др. (Юдинцев С.В., 2009, Бураков Б.Е., 2013)

В России разрабатываются как стекломатрицы, так и минералоподобные керамики для изоляции различных радионуклидов, однако для утилизации актиноидов предпочтение отдается именно кристаллическим материалам (Кривовичев С.В., 2008; Юдинцев С.В., 2009; Burakov et al. 2011; Бураков Б. Е., 2013).

1.1 Метамиктные минералы как аналоги керамических форм радиоактивных отходов

Метамиктные минералы (от греч. «metamiktos» – смешанный т.е. имеющий сложный состав) – это кристаллические (в исходном состоянии) соединения, подвергшиеся самооблучению и частично или полностью утратившие кристаллическую структуру. При этом возможно сохранение первоначального внешнего облика кристаллов, но сама матрица вещества из структурно упорядоченного кристаллического состояния переходит в аморфное стеклоподобное. Понятие «метамиктное состояние» ввел в литературу в 1893 г. Бреггер (Brögger, 1890, 1893), разделивший все аморфные вещества на коллоидные, стекловидные и метамиктные. Он считал, что метамиктные минералы (греч. «мета» – после) изначально образовались как кристаллические тела и впоследствии аморфизировались в результате гидратации, сохранив при этом форму кристаллов (Brögger, 1890, 1893, Липова, 1972).

Использование терминов «метамиктный» и «метамиктизация» в геологической литературе более предпочтительно, чем «аморфный» или

«аморфизация». Исторически это обусловлено тем, что впервые процесс перехода из кристаллического состояния в неупорядоченное под воздействием радиоактивного излучения был выявлен и изучен в природных минералах (Pabst, 1952; Ewing, 1987).

Метамиктные минералы оптически изотропны, рентгеноаморфны, характеризуются пониженными по сравнению с их кристаллическими аналогами плотностью, твердостью, показателями преломления (Vegard, 1916; Stackelberg, 1939).

Гамберг (Hamberg, 1914) первым предположил, что метамиктизация связана с воздействием излучений, возникающих в результате радиоактивного превращения элементов в цепочках распада урана и тория. Впоследствии экспериментальные исследования подтвердили гипотезу Гамберга о связи метамиктного превращения и радиационного излучения. Вегард (Vegard, 1916), изучая торит, подтвердил отсутствие дифракционных максимумов в метамиктном минерале. Штакельберг и Роттенбах (Stackelberg, 1939) попытались проверить гипотезу Гамберга посредством бомбардировки тонких пластинок циркона α -частицами, однако результаты были неоднозначными. Тем не менее, в этом эксперименте впервые был использован ионный пучок для воздействия на кристаллическую структуру с целью ее разрушения. По мнению Гольдшмидта (Гольдшмидт, 1933), при метамиктном изменении минерала под действием ионизирующего излучения изоморфных примесей урана и тория, он претерпевает распад на составляющие его окислы, которые образуют твердые растворы или стекла.

Позднее, метамиктное состояние минералов, и особенно циркона, привлекло внимание в связи с развитием методов изотопной геохронологии (Hurley, 1953; Holland, 1954).

С 1950 г. отмечается существенный рост публикаций, посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию метамиктных минералов, в частности, изучению стабильности кристаллической структуры под воздействием облучения (Ewing, 1987, 1994). Особый интерес вызывают метамиктные минералы с высокими содержаниями U и Th – для изучения существенных радиационных повреждений в течение длительного геологического времени. Кроме того, метамиктные минералы начинают рассматриваться в качестве аналогов минералоподобных матриц для захоронения радиоактивных отходов (Ewing, 1980, 1988; Lumpkin, 1988, 2004; Meldrum, 1998).

О природе процесса метамиктизации минералов были высказаны различные точки зрения. Кроме гипотезы Гамберга, появилась идея, основанная на экспериментальных данных, что процесс метамиктного распада зависит от комплекса факторов, таких как: ионизирующее излучение, α -частицы, валентное состояние, сложность катионного состава, влияние внешней среды (Липова, 1965; Семенов, 1967; Пятенко, 1968, 1970). При этом не вызывает сомнения, что процесс метамиктизации обусловлен только двумя основными причинами: перемещением дочерних ядер отдачи (энергия ~ 70 кэВ, длина пробега $\sim 30-40$ нм) и воздействием альфа-частиц (энергия ~ 5 МэВ, длина пробега $\sim 10-20$ мкм) (Ewing, 2003; Щапова, 2010).

В подавляющем большинстве работ обращается внимание на особенности структуры природных метамиктных минералов (Костылева, 1946; Барсанов, 1957; Котельников, 1999; Ewing et al., 2003, 2004, 2011). Большой объем результатов был опубликован по изучению метамиктных цирконов (Robinson et al, 1971; Vance et al, 1972; Ewing, 1980, 2003; Lutze W. 1988; Meldrum et al 1998; Capitani et al, 2000; Nasdala et al, 2001; Farnan et al, 2001, 2003, 2007; Zhang Ming et al, 2002; Geisler T. et al, 2003; Lu, 2003), пироксенов (Lumpkin et al, 1988, 1992, 1995, 1996; Bogdanov et al, 2002; Ewing et al, 2004; Yuditsev et al, 2004), цирконолитов (Clinard et al, 1982; Bellatreccia et al, 2002), монацита (Meldrum et al, 1998; Orlova et al, 2003), колумбита (Heinrich, 1962; Ewing, 1976), фергусонита (Ruschel et al, 2010) и др.

В связи с тем, что метамиктные минералы являются рентгеноаморфными, основной подход к их изучению основан на способности данных соединений восстанавливать свою кристаллическую структуру при прокаливании. При повышении температуры данные минералы (особенно те из них, которые имеют простой химический состав) часто образуют одну кристаллическую фазу. Предполагается, что в процессе отжига восстанавливается первоначальное «дометамиктное» состояние (Ewing, 1994). При этом восстановлению может предшествовать формирование промежуточных кристаллических фаз.

Особое значение при изучении метамиктных минералов имеет поведение изоморфных радиоактивных примесей (U и Th). Потенциально,

процесс метамиктизации и(или) последующей рекристаллизации метамиктного минерала может сопровождаться распадом твердого раствора и образованием собственных фаз радионуклидов, например, UO_2 и ThO_2 (Гольдшмидт, 1933; Burakov, 2011). Это необходимо учитывать при разработке керамических форм утилизации актиноидных отходов. Исследование устойчивости кристаллических твердых растворов к самооблучению является необходимым условием обоснования той или иной минералоподобной матрицы для промышленного внедрения. Природные метамиктные минералы в определенной мере могут рассматриваться в качестве аналогов актиноидсодержащих керамик, подвергшихся самооблучению в течение длительного времени (Ewing et al, 1988; Кривовичев, 2008; Юдинцев, 2009; Burakov et al. 2011; Бураков, 2013; Cao et al, 2014). Таким образом, детальное изучение метамиктных минералов позволяет получить очень ценную информацию для моделирования долговременного поведения твердых растворов актиноидов в геологической среде.

Ниже приведен краткий обзор основных групп минералов, к которым относятся образцы, изученные в данной работе.

1.2 Циркон

Циркон ($ZrSiO_4$, пр. гр. $I4_1/amd$, $Z=4$), является типичным акцессорным минералом магматических, метаморфических, осадочных пород и россыпей в земной коре, а также обнаруживается в лунных породах, метеоритах и

тектитах (Murakami et al, 1986; 1991). Циркон широко используется при изготовлении огнеупорных и химически стойких керамик. Кроме того, это главный рудный минерал для получения циркония, а также популярный драгоценный камень. Плотность кристаллического циркона – 4,6-4,7 г/см³, а метамиктного – до 3,9 г/см³. Природный циркон содержит примесь урана (5-4000 ppm) и Th (2-2000 ppm) и широко применяется в качестве минерала-геохронометра для определения возраста пород по изотопии урана и свинца (Gorz, 1974; Maas et al. 1992). Именно с помощью циркона были получены самые древние (4 млрд. лет) датировки горных пород (Maas et al. 1992).

В 1990 году был обнаружен техногенный чернобыльский циркон (Бураков и др, 1991, 1993; Anderson et al, 1993; Geisler et al, 2005), в котором изоморфное содержание урана в пересчете на UO₂ в зональных кристаллах колебалось от 1 до 16 масс.%. Известны работы по синтезу циркона (керамик и монокристаллов) с изоморфными примесями Pu и Np (McKown et al., 1982; Exharos 1984; Poirot et al., 1988, 1989; Burakov, 2011; Бураков, 2013) от 0,1 до 10 масс.%.

Результаты изучения природных цирконов методом порошковой рентгеновской дифракции показали регулярное изменение дальнего порядка структуры в зависимости от накопленной дозы облучения (Murakami et al, 1986; 1991), что позволяет выделить три стадии радиационного повреждения циркона:

1) при дозе менее $3,0 \times 10^{18}$ α -распадов/г Брегговские максимумы ярко выражены и незначительно сдвинуты по 2θ в область малых углов;

2) в интервале доз от $3,0 \times 10^{18}$ до $8,0 \times 10^{18}$ α -распадов/г Брегговские максимумы уменьшаются по интенсивности на несколько порядков, фиксируется интенсивное диффузное рассеяние, что связано с появлением аморфной фракции и ее ростом;

3) при накопленной дозе более $8,0 \times 10^{18}$ α -распадов/г циркон становится аморфным.

Синтетический поликристаллический циркон с изоморфной примесью ^{238}Pu стал рентгеноаморфным после накопления дозы $4,6 \times 10^{18}$ α -распадов/г (Бураков, 2013).

Процесс метамиктизации существенно понижает химическую стойкость циркона, однако даже полностью метамиктный циркон (в том числе, синтетический с примесью ^{238}Pu) является относительно устойчивым материалом (Robinson et al., 1971; Бураков, 2013).

1.3 Природные титано-тантало-ниобаты

Многочисленные минералы Ti-Ta-Nb (объединенные под общим названием титано-тантало-ниобатов): тапиолит, колумбит, пирохлор, гатчеттолит, фергусонит, эвксенит, самарскит, лопарит и др. часто встречаются в метамиктном состоянии (Гумилевский и др. 1972; Соболева и др. 1957). Большинство титано-тантало-ниобатов характерны для гранитных пегматитов и метасоматических образований, связанных с щелочными

породами и карбонатитами. Все титано-тантало-ниобаты, как правило, относят к сложным окислам или комплексным соединениям типа $A_mB_nX_p$, где $A = Na, Ca, Fe^{2+}, Mn, Y, PЗЭ, Th, U, Pb, Bi$ и др.; $B = Nb, Ta, Ti, Fe^{3+}, Zr, Al, Si$; $X = O, OH, F$ (Бетехтин, 1951; Лазаренко, 1970; Поваренных, 1985). Значительных размеров (3-6 см и более) выделения титано-тантало-ниобатов достигают редко – только в пегматитах; во всех остальных типах месторождений величина кристаллов не превышает 0,5-1,0 см.

Большинство данных минералов имеют темный цвет (темно-бурый, красновато-бурый до черного) и по внешнему виду почти не отличимы друг от друга. Блеск алмазный и полуметаллический, но для метамиктных разновидностей – смолистый, жирный, восковой. Спайность практически отсутствует, характерен раковистый или занозистый излом. Твердость от 5 до 6 (у гидратированных разновидностей пироксенов до 4). Типичен высокий удельный вес от 4,5 до 6,5 г/см³.

Титано-тантало-ниобаты являются важнейшим источником (помимо Ti, Ta, Nb) редкоземельных элементов и попутно U и Th.

В последнее время твердые растворы Pu, Am, U в синтетических минералах со структурами пироксена привлекают большой интерес в связи с иммобилизацией актиноидов (Юдинцев, 2009; Burakov, 2011; Бураков, 2013). Были разработаны керамики на основе пироксеноподобных титанатов типа $(Gd,Ca,Hf,U,Pu)_2Ti_2O_7$ (Ebbinghaus, 1998) и цирконатов типа $(Gd,Am)_2Zr_2O_7$ (Raison, 1999). Следует упомянуть и твердые растворы на основе муратаита $A_4B_2C_7O_{22}$ ($A = Ca, Mn, TR, U$; $B = Mn, Ti, Zr, U$; $C = Ti, Al$) (Sobolev, 1997;

Лаверов, 1998; Stefanovsky, 1999; Юдинцев, 2009), хотя данный минерал только косвенно можно отнести к титанатам.

1.4 «Ловчоррит»

«Ловчоррит» (или «мозандрит») назван по месту находки на горе Ловчорр на Кольском полуострове. Это метамиктная разновидность минерала ринкита в виде характерных медово-желтых или зеленовато-желтых полупрозрачных выделений (Gossner, 1934; Бетехтин, 1951; Соболева, 1957; Sahama et al. 1957; Лазеренко, 1970; Поваренных, 1985; Yakovenchuk et al, 2005). Ринкит относится к сложным силикатам и описывается упрощенной формулой $(\text{Ti,Nb,Al,Zr})(\text{Na,Ca})_3(\text{Ca,Ce})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O,F})_4$ (Gottardi, 1966; Galli et al. 1971; Расцветаева и др. 1991; Yakovenchuk et al, 2005). Особенностью строения ринкита является трансформация смешанных титаносиликатных сеток в ленточный радикал (Simonov et al. 1960; Расцветаева и др. 1991). Блеск жирный или восковой. Промышленного применения не имеет.

ГЛАВА 2. Методы исследований

Важной особенностью данной работы по сравнению с предыдущими исследованиями метамиктных минералов было использование широкого комплекса самых современных исследования твердого вещества, включая оптическую и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), рентгеноспектральный микроанализ, инфракрасную спектроскопию (ИК), термогравиметрический анализ (ДТА), терморентгенографию, рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализ, катодолюминесценции (КЛ), Мессбауровскую спектроскопию. Ниже приводится описание специальной пробоподготовки образцов и технических особенностей использованной аппаратуры и деталей аналитики.

1. Пробоподготовка образцов

Все исходные образцы предварительно изучались под бинокулярным микроскопом. Для последующего анализа «ловчоррита» и Y-Fe-ниобата отбирались только гомогенные фрагменты без явных признаков вторичных изменений и включений других минералов. Некоторые полированные образцы также проходили предварительное исследование в отраженном свете с помощью оптического микроскопа МИМ-10.

Для РФА, терморентгенографии, ИК и Мёссбауровской спектроскопии получали порошки минералов (истиранием в агатовой или яшмовой ступке) с размером частиц не более 20 мкм.

Для отжига образцов при разных температурах в атмосфере воздуха или аргона, а также в вакууме применяли стандартные лабораторные печи.

Для изучения на СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа небольшие фрагменты образцов размером в несколько мм заливались в эпоксидную или акриловую смолу, шлифовались и полировались с помощью абразивных порошков и алмазной пасты.

Для рентгеноструктурного анализа под бинокулярным микроскопом отбирались индивидуальные зерна размером порядка 100 мкм, которые приклеивались эпоксидной смолой на стеклянный иглы.

2. Рентгенофазовый анализ

Рентгенографические исследования порошков были выполнены с использованием дифрактометра D2 Phaser (Bruker), Cu K α -излучение (шаг сканирования 0.02° и время 0.5 сек/точ) при комнатной температуре. Для расчета параметров элементарной ячейки съемка проводилась с использованием Ge в качестве внутреннего стандарта. Идентификация фаз осуществлялась с помощью пакета программ PDXL.

3. Терморентгенография

Динамический рентгенофазовый анализ порошков в процессе нагрева проводился на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CuK α -излучении, 40 кВ /40мА, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-Tech Ultra) с термоприставкой. Для проведения эксперимента тонкие слои исследуемого вещества в виде спиртовой суспензии наносились на платиновую подложку. Условия съемки:

- для Y-Fe-ниобата – диапазон температур 25-500°C с шагом 100°C, средняя скорость нагревания 200°/час, диапазон температур 500-1050°C с шагом 25°C, средняя скорость нагревания 50°/час ($2\theta = 6-70^\circ$, шаг сканирования 0.01° и время 0.5 сек/точ);

- для ловчоррита и метамиктного циркона: диапазон температур 25-500°C с шагом 100°C, средняя скорость нагревания 200°/час, диапазон температур 500-1050°C с шагом 50°C, средняя скорость нагревания 100°/час ($2\theta = 6-65^\circ$, шаг сканирования 0.01° и время 0.5 сек/точ). Идентификация фаз осуществлялась в пакете программ PDXL.

4. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ

Сканирующая электронная микроскопия образцов и химический микроанализ проводились на сканирующем электронном микроскопе Camscan (30 kV and 100 nA) в Радиовом институте им В.Г. Хлопина. Химический состав фрагментов Y-Fe-ниобата после отжига при температурах 400, 700, 800 и 1100°C и пробы кристаллического акцессорного циркона были изучены при помощи рентгено-спектрального микроанализатора JXA-8100A (15 kV и 20 nA) в Восточно-Китайском Технологическом университете.

5. Инфракрасная спектроскопия (ИК)

Инфракрасные спектры минералов были получены на спектрометрах Bruker Vertex 70 со стандартных таблеток на основе KBr. Подготовка образца исследуемого минерала для ИК-спектроскопии осуществлялась следующим

образом: природный метамиктный минерал в виде тонкого измельченного порошка массой 1.5 мг тщательно перемешивался с 200 мг порошка KBr, затем при комнатной температуре смесь спрессовывалась в тонкую таблетку.

Для ИК-спектрометра Bruker Vertex 70 значение волновых чисел в вакууме было в диапазоне 368,40 – 3996,42 cm^{-1} .

6. Термогравиметрический анализ (ДТА)

Дифференциальный термический анализ был выполнен на приборе Netzsch TG 209 в Ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ. При измерении в режиме ТГ исследуемый образец помещался на подложку во избежание загрязнения пластины держателя. Использовались платиновые тигли. Для обеспечения высокой достоверности измерений точность определения веса составляла не менее 0.1 мг.

7. Катодолюминесценция (КЛ)

Данный метод был применен только для образца кристаллического акцессорного циркона из гранит-порфиров (уранового месторождения Сян Шань). Наиболее прозрачные и целостные кристаллики наклеивались на поверхность из эпоксидной смолы и полировались. Для исследований методом КЛ с целью выявления тонкой внутризерновой неоднородности минеральных индивидов был использован прибор Elm-2RX (условия работы: вакуум 0.003 Мбар, 15 кВ, 170-230 мкА). КЛ анализ был выполнен в институте нефти и газа в Пекине, Китай.

8. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ был выполнен с помощью монокристалльных дифрактометров Stoe IPDS II и Каппа APEX DUO (Bruker), Mo K α . Решение и уточнение структур осуществлялось с помощью пакета программ SHELXL-97 по методике Кривовичева С.В. (Кривовичев, 2007а, 2007б).

9. Мёссбауэровской спектроскопии

Для измерения спектров ядерного гамма-резонанса Y-Fe-ниобата использовался спектрометр MC1104Ем с резонансным сцинтилляционным блоком детектирования на основе обогащенного ^{57}Fe ферроцианида калия; источник мессбауэровских гамма-квантов - $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ активностью $3.7 \cdot 10^8$ Бк. Поверхностная плотность образцов по ^{57}Fe – (0.18 ± 0.02) мг/см 2 . Температура источника и поглотителей во время измерений составляла (295 ± 2) К. Анализ был проведен в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина.

ГЛАВА 3. «Ловчоррит» или метамиктный ринкит

3.1 Общая характеристика физико-химических свойств

«Ловчоррит» в виде однородных полупрозрачных осколков размером до 1,5 см (рис. 1-3) был отобран в нефелиновых сиенитах Хибин (Кольский полуостров). По данным сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа «ловчоррит», в целом, характеризуется химической гомогенностью (таблица 2). 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. 1-3) 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 (РЗЭ) – условных химических аналогов искусственных актиноидов Pu, Np, Am, Cm – обнаружено не было.

Результаты рентгеновской дифракции и РФА показали, что «ловчоррит» практически рентгеноаморфный (рис. 4, 6, 7).

Таблица 2

Химический состав (в масс.%) исходного “ловчоррита” по данным рентгоспектрального микроанализа (без анализа O, F, H)

	Na	Si	Ca	Nb	Ce	Pr	Th	Nd	Sm
1	9,9	12,9	28,5	4,4	9,2	2,7	2,1	2,6	-
2	10,7	12,9	28,5	4,3	9,6	2,9	2,2	2,6	-
3	10,4	13,1	29,7	3,3	8,8	2,5	1,7	3,0	0,7
4	10,4	12,8	29,1	3,9	9,2	2,8	2,2	2,7	-
5	9,9	12,8	29,4	4,6	8,9	2,3	1,9	2,8	-
6	12,0	13,4	26,3	3,8	8,2	2,2	1,9	2,7	-
7	10,6	12,8	29,5	3,3	9,0	2,9	1,8	2,9	-
8	9,8	13,4	30,0	4,0	9,3	2,5	1,8	3,1	-
9	10,3	13,4	27,7	4,4	8,8	2,5	1,7	2,5	0,6
10	9,7	13,0	29,7	3,3	9,0	2,3	2,9	3,0	0,8
11	9,5	13,0	28,3	5,6	9,2	2,7	2,1	2,9	0,7
12	10,6	13,0	29,1	4,0	9,6	2,8	2,1	2,7	0,0
13	10,3	13,0	29,0	3,8	9,8	2,4	1,9	3,0	0,7
14	10,3	12,9	29,0	5,0	9,7	2,5	2,2	2,2	-
15	10,1	12,8	28,7	4,7	8,9	2,6	2,0	3,0	-
16	11,2	13,5	29,8	3,7	9,1	3,1	2,2	3,1	0,7

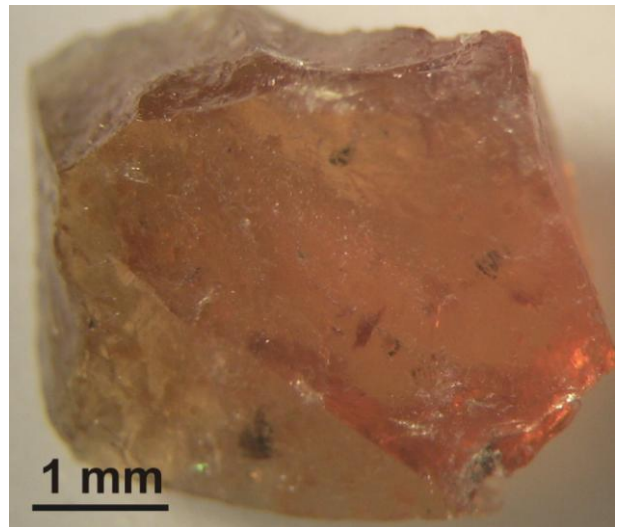
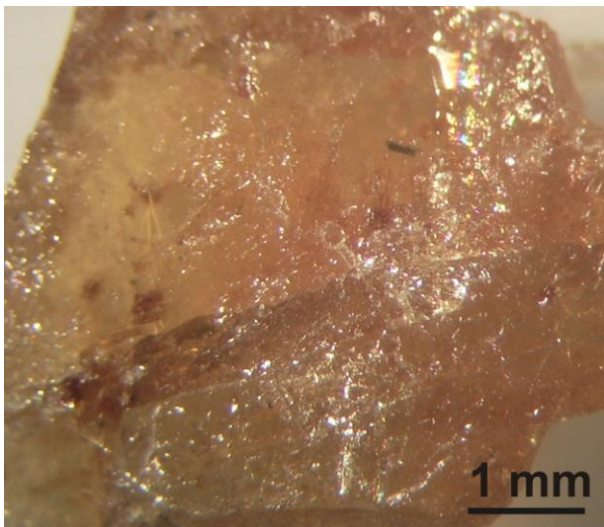
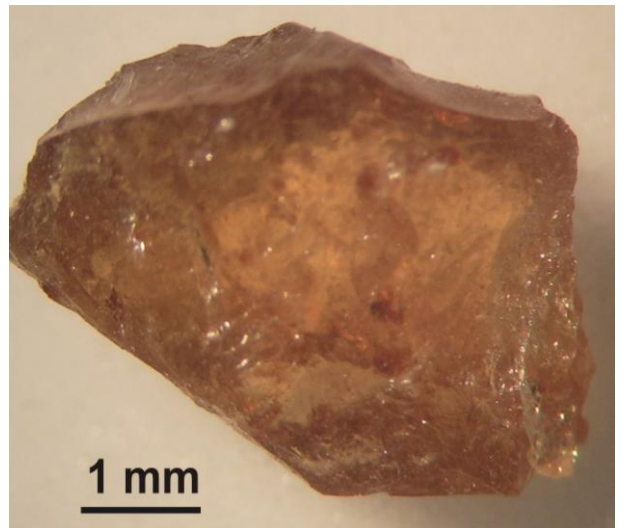
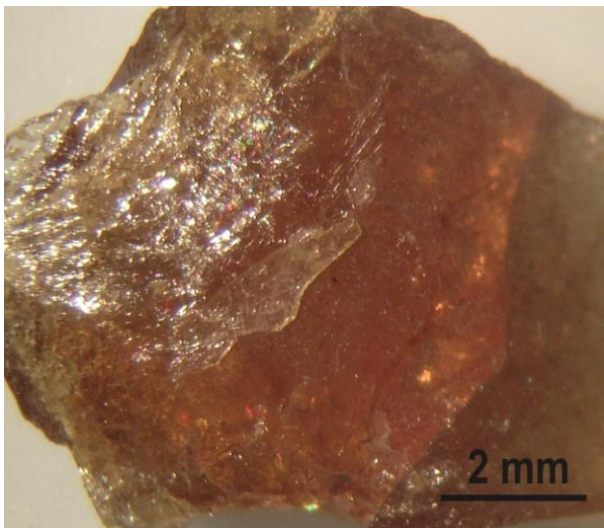


Рисунок 1. Внешний вид фрагментов исходного «ловчоррита» (нефелиновые сиениты Хибин). Видны единичными включениями неидентифицированных фаз.

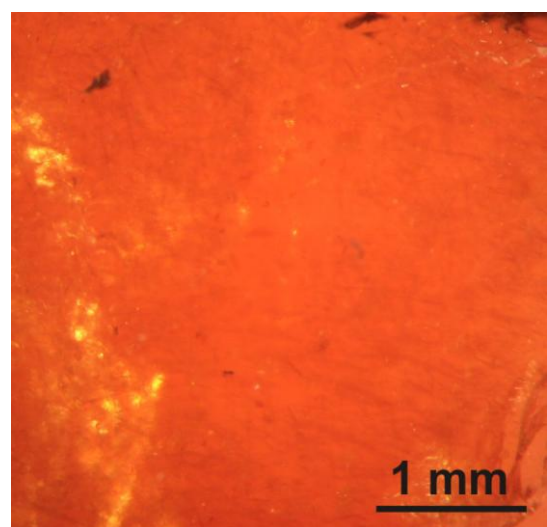
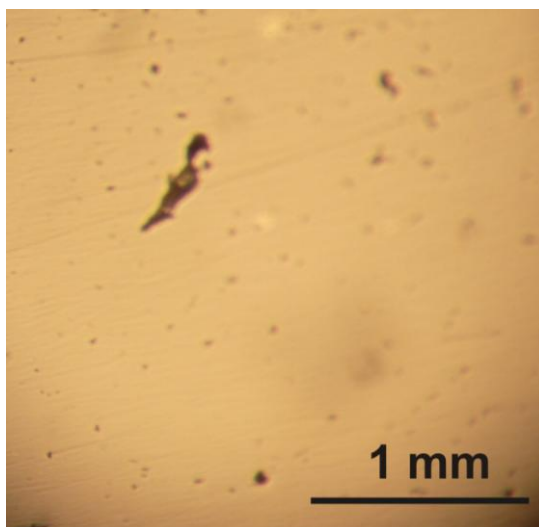


Рисунок 2. Фотография исходного «ловчоррита» в отраженном свете (слева) и в проходящем свете (справа).

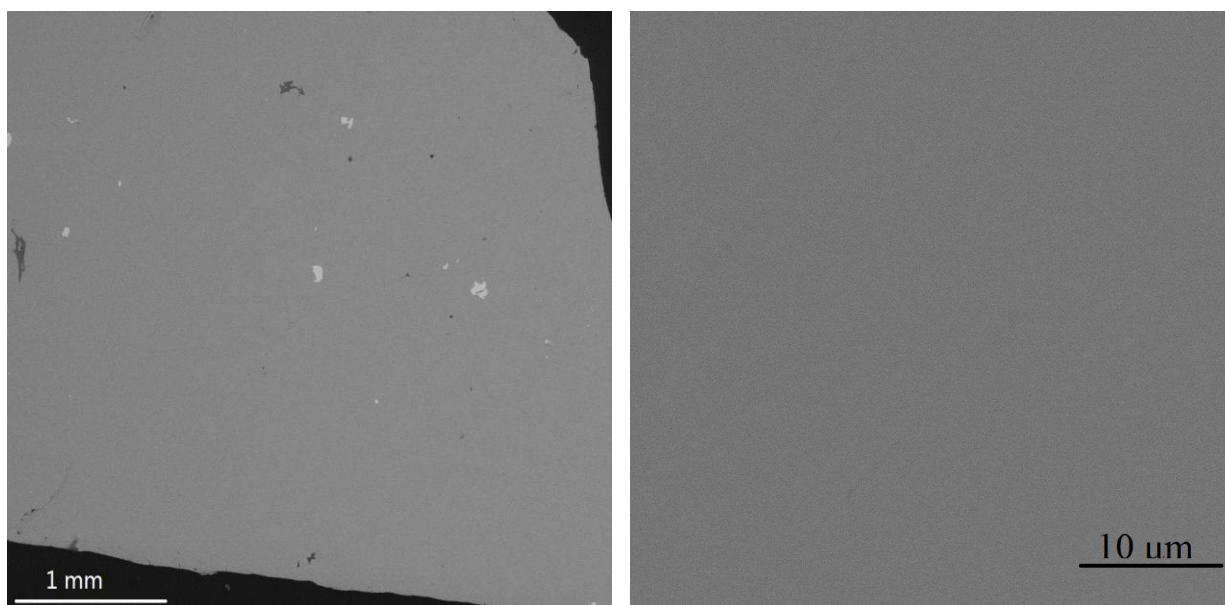


Рисунок 3. Микрофотография СЭМ исходного «ловчоррита» при разном увеличении.

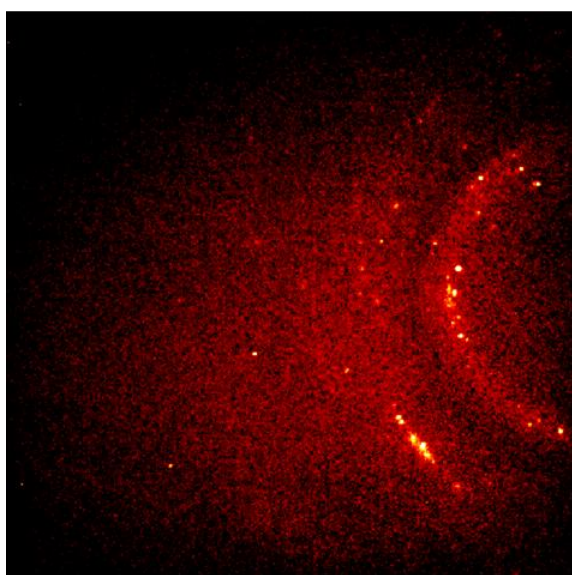


Рисунок 4. Дифракционная картина исходного «ловчоррита».

ИК-спектр поглощения исходного «ловчоррита» (рис. 5) характеризуется следующими полосами (в см^{-1}): 3472 (валентные колебания O-H); 1632 (адсорбция гидроксида O-H); 1366, 953 (валентные колебания Si-O), 449 и

392 (комбинации деформационных колебаний Si-O-Si и валентных колебаний в октаэдрах MO_6 , где $M = Al, Ca, Ti, Nb, Ce$).

3.2 Поведение при отжиге

Отжиг «ловчоррита» проводился до температуры 1100°C только в воздушной атмосфере. После нагрева до 500°C в ИК-спектре минерала сохранились полосы 3472 и 1632 см^{-1} , связанные с группой (ОН) (рис. 5), однако по данным РФА уже была отмечена существенная раскристаллизация образца в виде единственной фазы ринкита (ICDD № 01-071-0440) (рис. 6, 7). После 800°C образец становится полностью кристаллическим (рис. 6, 7), а в ИК-спектре исчезают полосы группы (ОН) (рис. 5).

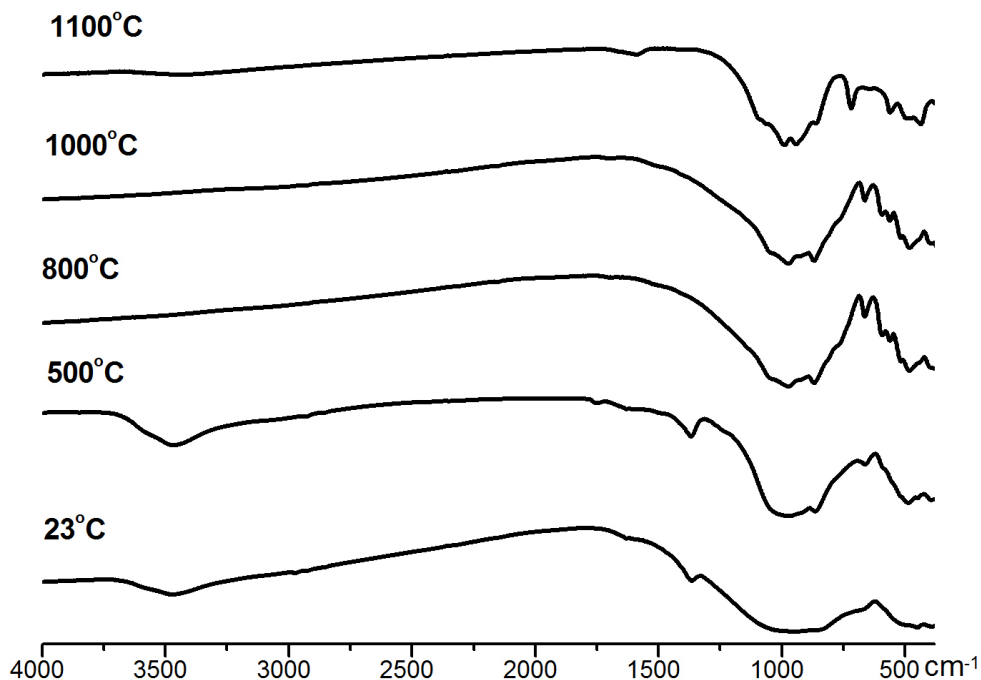


Рисунок 5. ИК-спектры «ловчоррита»: исходного образца и фрагментов, отожженных при разных температурах.

От 800 до примерно 1000°C фаза ринкита сохраняет устойчивость. Параметры моноклинной элементарной ячейки ринкита (после отжига «ловчоррита»):

- 600°C: $a = 7,441(4)$; $b = 5,670(3)$; $c = 18,825(12)$ Å; $\beta = 101,30(5)^\circ$;

$$V = 778,9(6) \text{ \AA}^3;$$

- 900°C: $a = 7,422(10)$; $b = 5,650(4)$; $c = 18,802(11)$ Å; $\beta = 101,48(6)^\circ$;

$$V = 772,7(7) \text{ \AA}^3.$$

Дальнейший нагрев (от примерно 1000°C и выше) приводит к образованию новых фаз со структурами куспидина (~ $\text{Ca}_4\text{F}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ICDD № 00-013-0410) и фторбриолита (~ $(\text{Ca,Ce,Ln})_5(\text{Si,P})_3\text{O}_{12}\text{F}$, ICDD № 00-057-0908) (рис. 6, 7, 12-14).

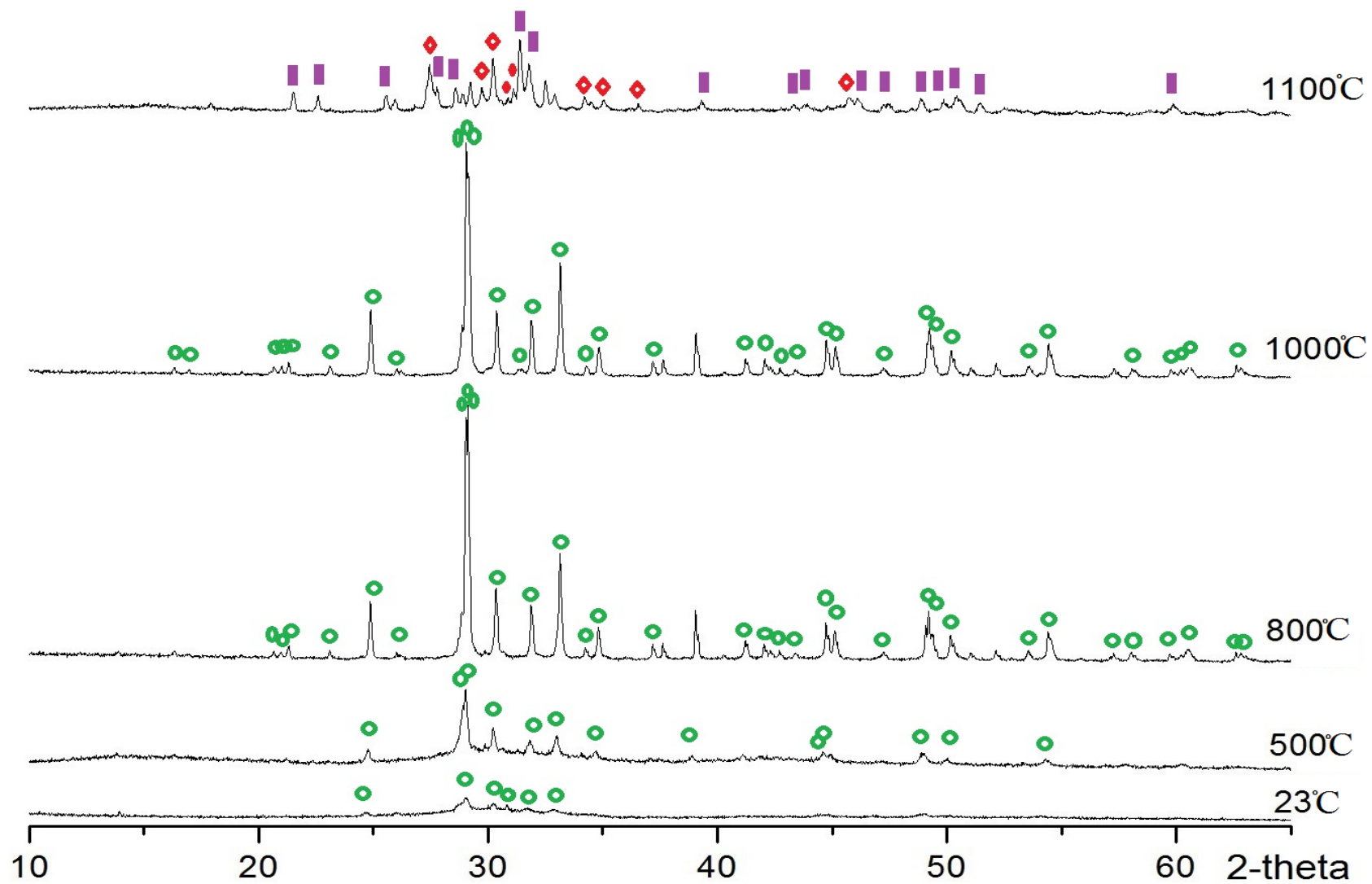


Рисунок 6. Дифрактограммы «ловчоррита»: исходного образца и после отжига на воздухе в муфельной печи.
 Условные обозначения: ○ – ринкит; ■ – «фторбритолит»; ◇ – «куспидин».

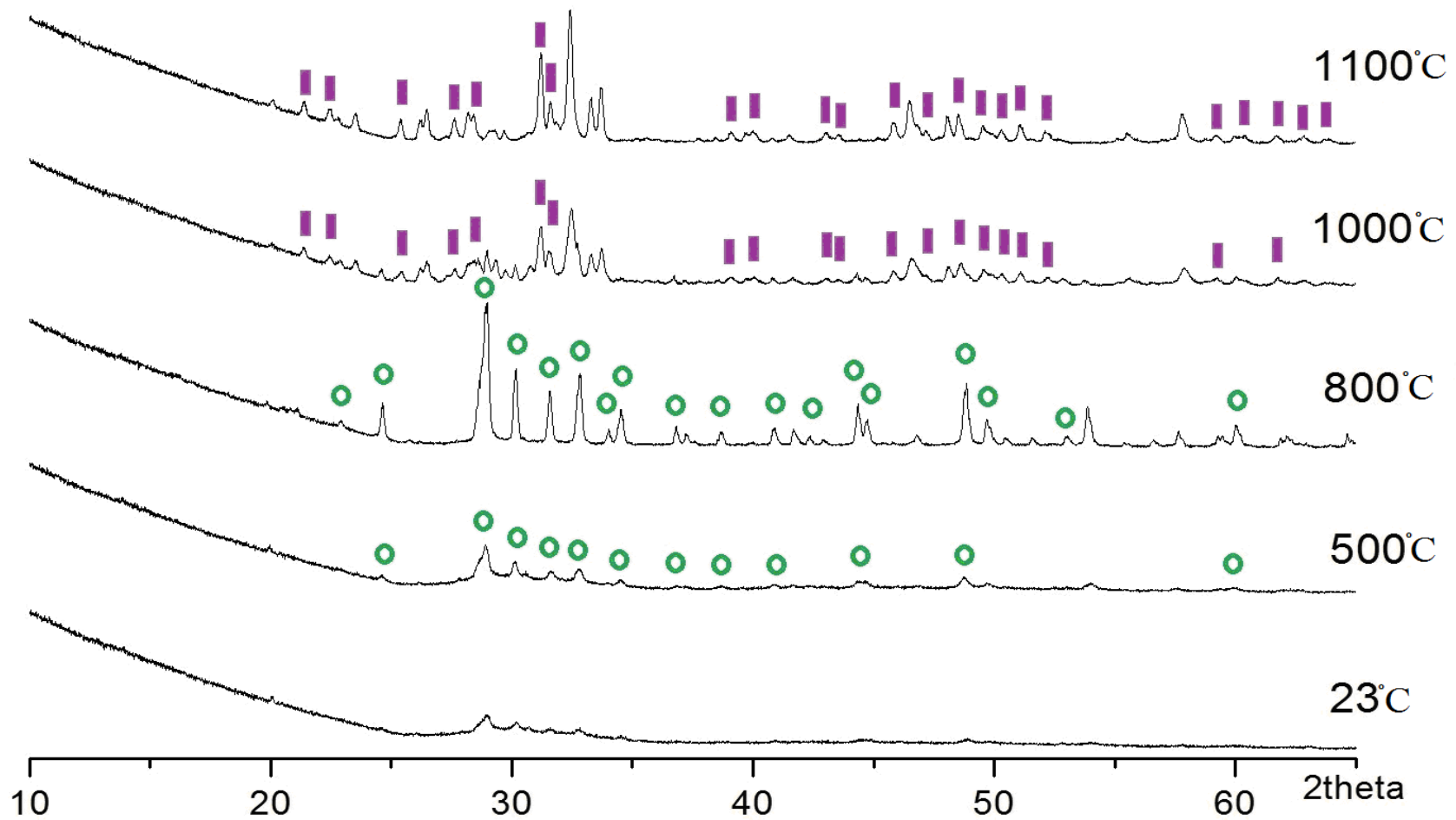


Рисунок 7. Дифрактограммы терморентгенографии «ловчоррита». Условные обозначения: ○ – ринкит; ■ – «фторбритолит».

В процессе отжига «ловчоррит» становился непрозрачным и менял цвет с зеленовато-желтого на желтовато-серый и далее темно-серый почти черный (рис. 8-12). В интервале температур с 600 до 1000°C были отмечены отчетливые признаки роста зерен, вероятно, монокристаллов ринкита (рис. 8-11).

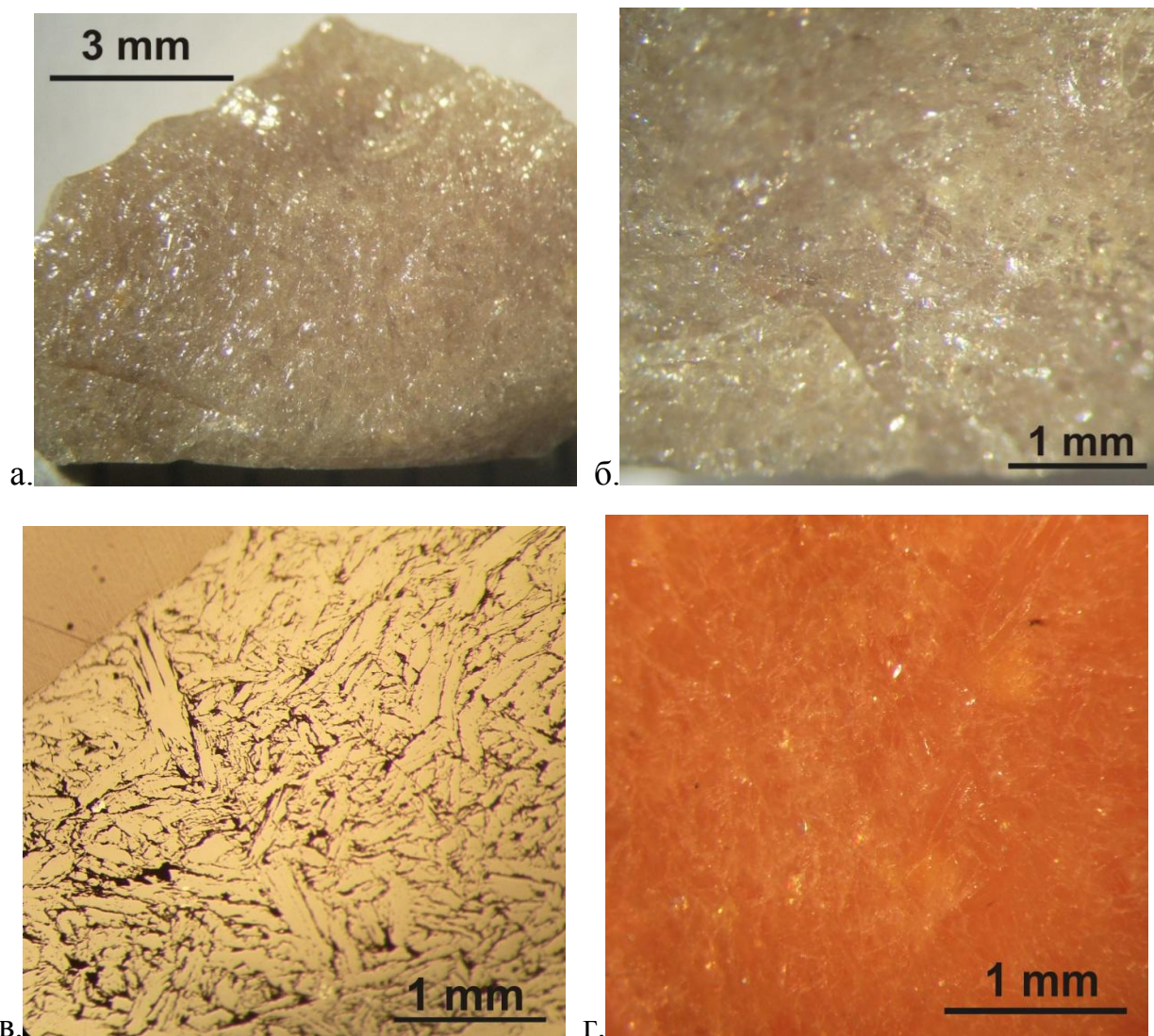


Рисунок 8. Фрагменты «ловчоррита» после отжига на воздухе при 600°C, 3 часа: а) и б) внешний вид; в) в отраженном свете; г) в проходящем свете.

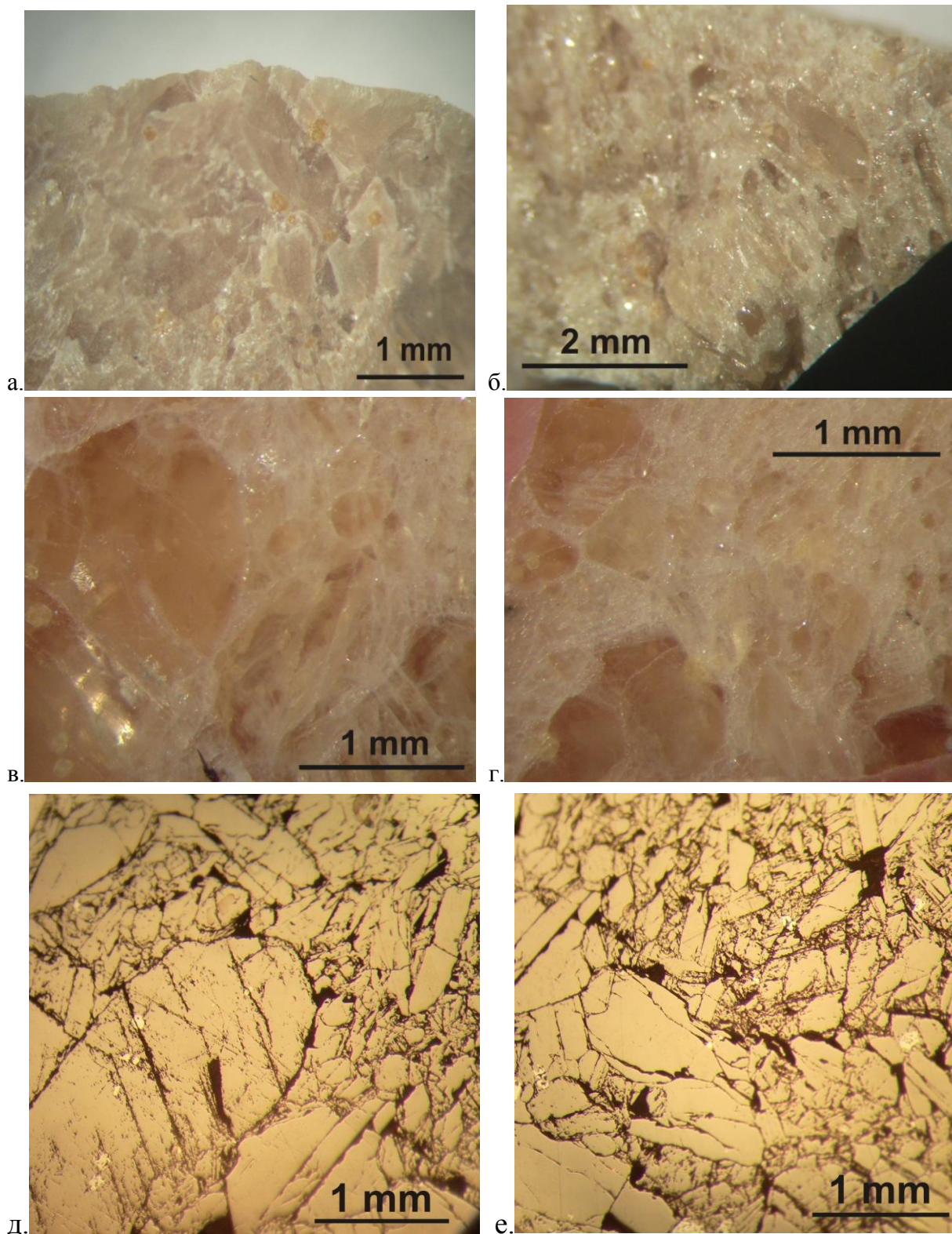


Рисунок 9. Фрагменты «ловчоррита» после отжига на воздухе при 900°C, 3 часа: а) и б) внешний вид; в) и г) в проходящем свете; д) и е) в отраженном свете.

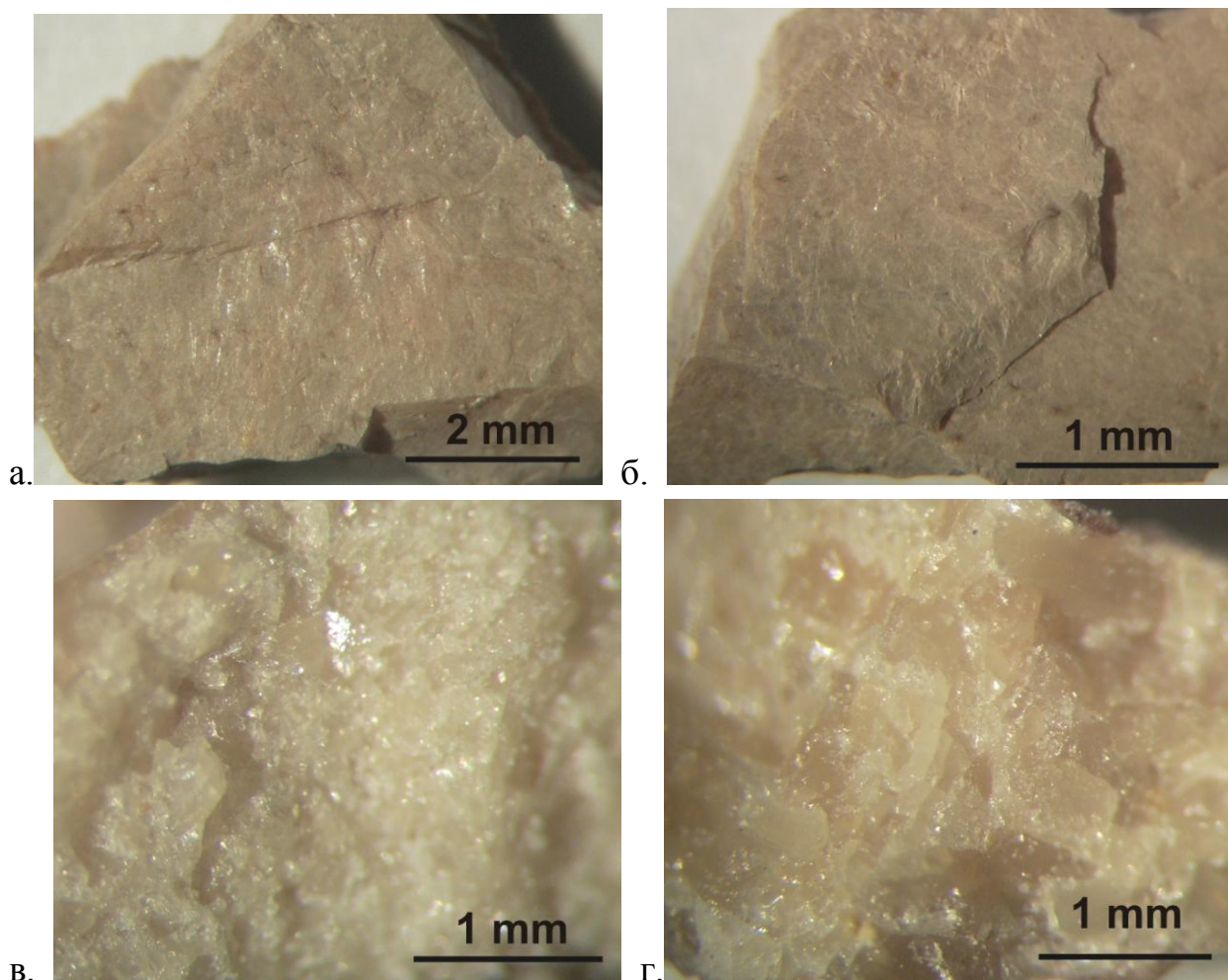


Рисунок 10. Внешний вид фрагментов «ловчоррита» после отжига на воздухе при 1000°C, в течение 1 часа.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа ринкита, образовавшегося в результате отжига «ловчоррита» при 600 и 900°C приведены в таблицах 3 и 4. Состав ринкита сходет с исходным «ловчорритом» (таблица 2), и процесс кристаллизации ринкита не сопровождался перераспределением Th и РЗЭ в матрице минерала и(или) образовыванием собственных фаз Th и РЗЭ.

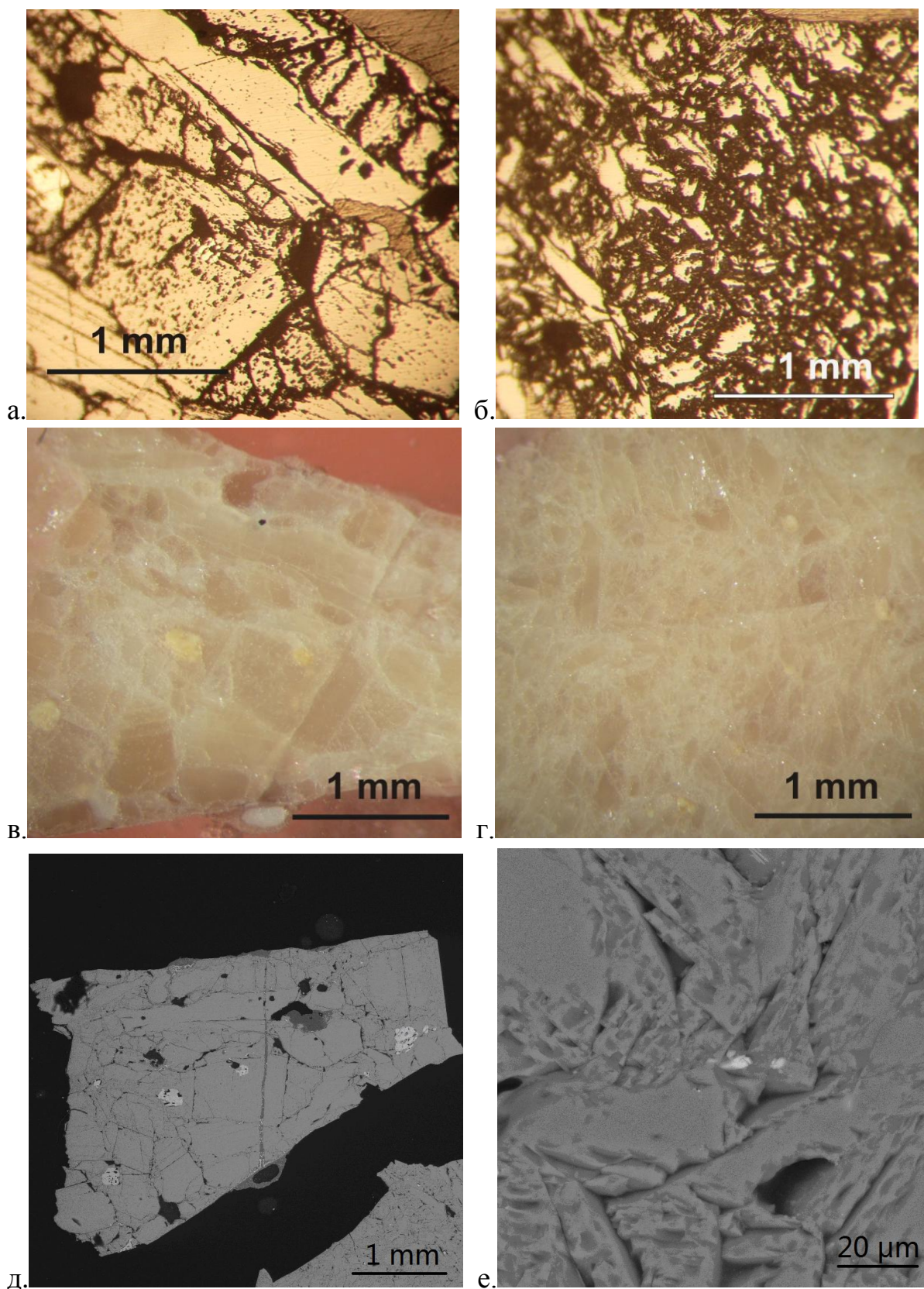


Рисунок 11. Фрагменты «ловчоррита» после отжига при 1000°C , в течение 1 часа: а) и б) в отраженном свете; в) и г) в проходящем свете; д) и е) в обратно-отраженных электронах на СЭМ. Видны включения исходной неидентифицированной ниобатной фазы (желтые зерна – на в) и г) и светло-серые включения – на д) и е).

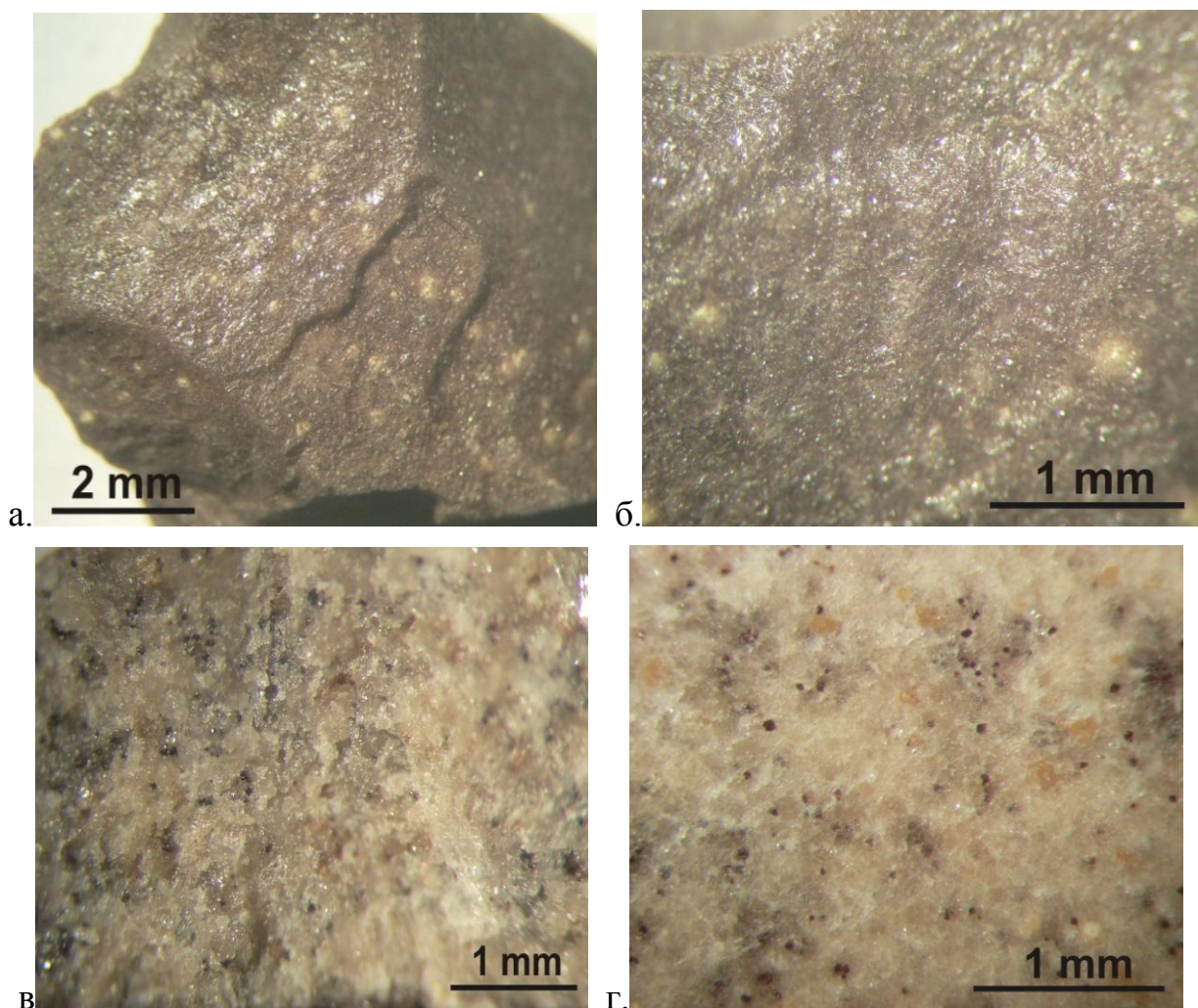


Рисунок 12. Фрагменты «ловчоррита» после отжига на воздухе при 1100°С, в течение 1 часа: а) и б) внешний вид; в) и г) поверхность скола под бинокулярным микроскопом. Основная матрица представлена куспидиноподобной фазой; темные включения – новообразованная фаза типа фторбритолита; желтые зерна – исходные включения неидентифицированного минерала (силиката Са и РЗЭ).

После отжига при температуре 1100°С появление новых фаз было зафиксировано не только по данным рентгенофазового анализа (рис. 6, 7), но и визуально (рис. 12, 13), а также было подтверждено сканирующей электронной микроскопией (рис. 14) и рентгеноспектральным микроанализом (таблица 5). Химические составы новообразованных минералов после отжига «ловчоррита» при 1100°С приведены в таблице 5.

Таблица 3

Химический состав по данным рентгоспектрального микроанализа (в масс.%, без анализа О, F, H) ринкита, образовавшегося в результате отжига “ловчоррита” на воздухе при 600°С в течение 3 часов

№	Na	Ca	Nb	Ce	Pr	Nd	Th
1	10,9	29,6	2,3	9,7	2,8	2,8	1,6
2	10,2	29,3	4,2	9,3	3,0	3,2	1,7
3	10,3	29,8	3,4	9,8	3,0	2,7	2,3
4	10,3	29,0	4,0	8,9	2,9	3,2	2,3

Таблица 4

Химический состав по данным рентгоспектрального микроанализа (в масс.%, без анализа О, F, H) ринкита, образовавшегося в результате отжига “ловчоррита” на воздухе при 900°С в течение 3 часов

№	Na	Ca	Nb	Ce	Pr	Nd	Th
1	10,8	29,6	3,4	10,1	2,7	3,0	1,9
2	10,3	29,6	3,9	9,1	2,2	3,4	2,2
3	10,4	28,9	3,7	9,8	3,5	3,5	1,9
4	11,0	30,4	2,4	9,5	2,0	3,2	1,7
5	10,5	29,6	3,3	10,0	3,1	2,7	2,2
6	10,6	29,7	4,1	9,2	2,7	3,1	1,5
7	10,4	29,6	3,7	9,1	2,9	3,2	1,6

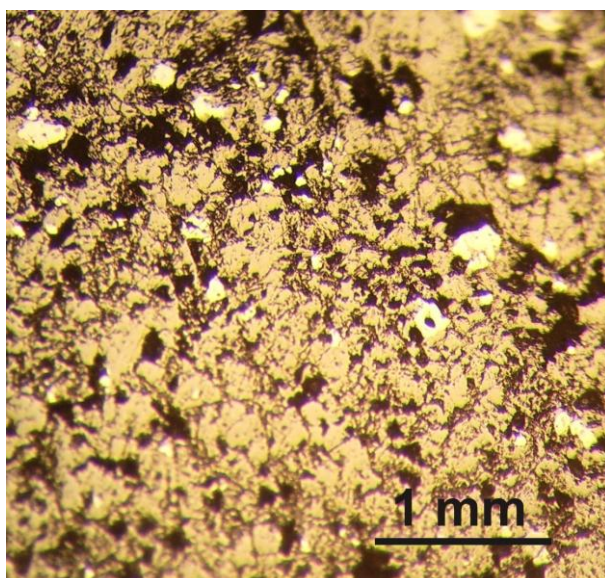
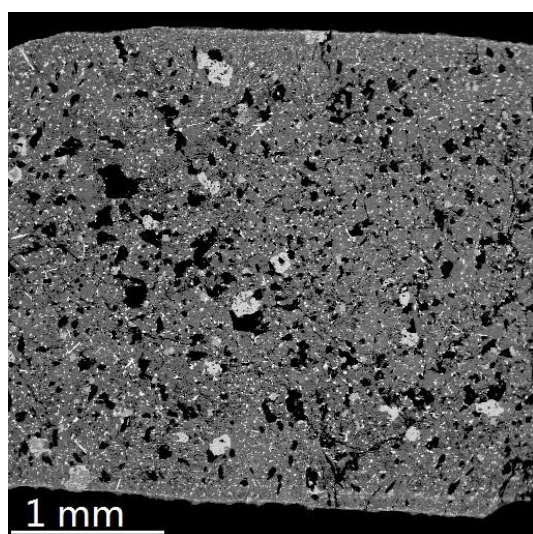
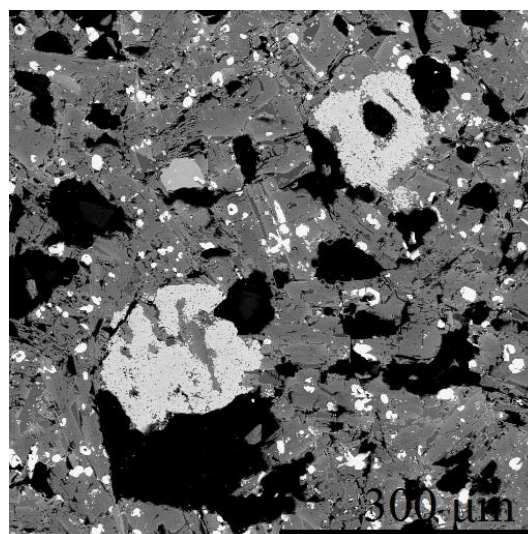


Рисунок 13. Микрофотографии «ловчоррита» после отжига на воздухе при температуре 1100°C в течение 1 часа – полированный фрагмент в отраженном свете. Основная матрица представлена куспидиноподобной фазой; белые включения – фаза типа фторбритолита.



а.



б.

Рисунок 14. Микрофотография СЭМ в обратно-отраженных электронах «ловчоррита» после отжига на воздухе при 1100°C в течение 1 часа. Серая матрица – куспидиноподобная фаза; мелкие белые включения – фаза типа фторбритолита; крупные выделения светлой фазы – исходные включения неидентифицированного минерала (силиката Са и РЗЭ).

Таблица 5

Химический состав по данным рентгоспектрального микроанализа (в масс.%, без анализа O, F) новообразованных фаз типа куспидина (№ 1-6) и фторбритолита (№ 7 и 8) после отжига «ловчоррита» при 1100°C в течение 1 часа

№	Na	Ca	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Th
1	7,2	22,5	28,3	-	5,5	3,9	2,1	1,1
2	9,4	35,8	3,0	-	5,3	2,3	1,7	0,7
3	8,4	37,7	2,7	-	4,4	2,3	2,1	-
4	9,0	37,9	2,6	-	4,6	1,8	2,7	-
5	2,9	15,2	40,3	-	6,4	1,6	-	1,4
6	8,9	36,5	2,9	-	5,1	2,7	2,4	-
7	-	13,3	-	13,4	31,8	2,3	9,6	8,2
8	-	13,0	-	15,9	27,7	3,8	10,9	7,8

Таким образом, увеличение температуры нагрева свыше 1000°C привело не только к преобразованию ринкита в две новые фазы, но и существенному перераспределению в этих фазах примесей Th и PЗЭ по сравнению с исходным «ловчорритом». Произошло преимущественное концентрирование данных элементов в фазе типа фторбритолита.

ГЛАВА 4. Метамиктный Y-Fe-ниобат

4.1 Общая характеристика физико-химических свойств

Природные крупные (до 2-3 см в диаметре) выделения Y-Fe-ниобата (рис. 15) 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 $(Y,Fe,U,Th)(Nb,Ti,Ta)O_4$. В оптическом микроскопе и при большом увеличении на СЭМ выявляется, в целом, однородность матрицы (рис. 16). Отмечены лишь небольшие участки, которые, предположительно, подверглись гидратации вдоль микротрещин.



Рисунок 15. Внешний вид одного из выделений исходного метамиктного Y-Fe-ниобата, отобранных в гранитном пегматите в Карелии

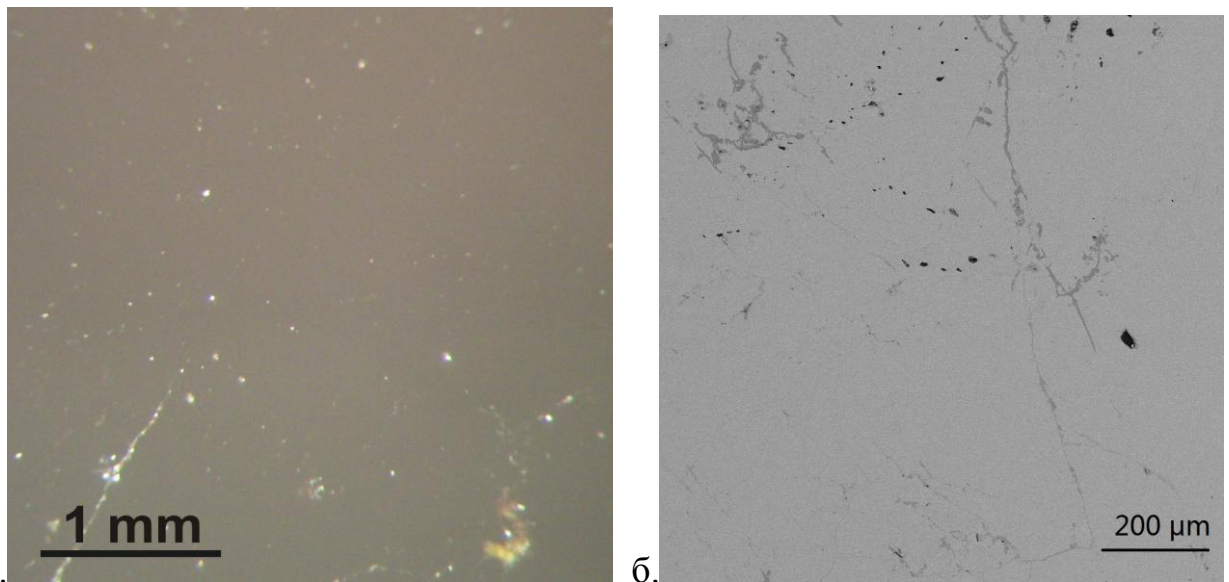


Рисунок 16. Фотография исходного метамиктного Y-Fe-ниобата: а) в отраженном свете; б) в обратно-отраженных электронах на СЭМ (видны темные участки, предположительно, подвергшиеся гидратации).

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что данный минерал полностью рентгеноаморфный (рис. 17, 20, таблица 8).

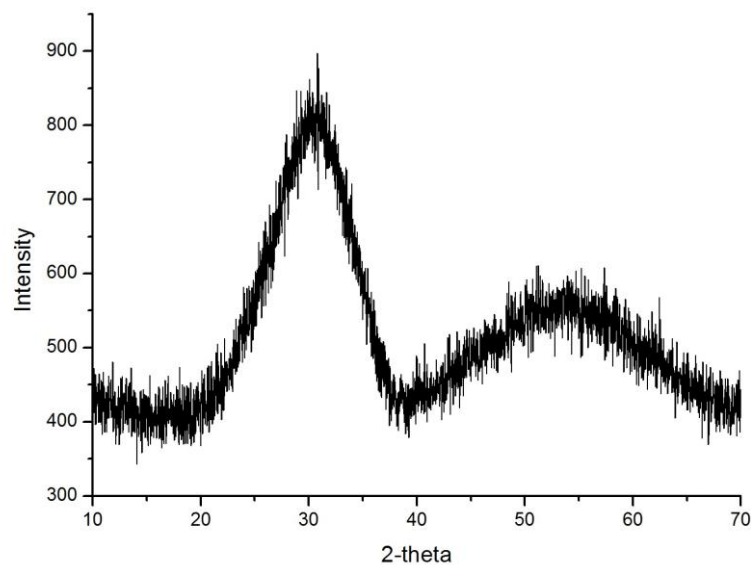
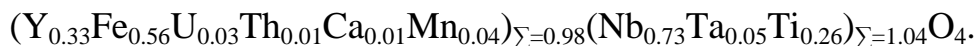


Рисунок 17. Дифрактограмма исходного метамиктного Y-Fe-ниобата.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа показали, что химический состав основных участков матрицы минерала варьирует в небольших пределах (таблица 6). 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.%).

По данным Мёссбауровской спектроскопии в исходном образце идентифицируются две формы железа: Fe^{2+} (доля в спектре 69 %) и Fe^{3+} (доля в спектре 31 %) (рис. 18, таблица 11). Величины эффектов резонансной флуоресценции чрезвычайно малы (менее 2%) в результате разупорядочения кристаллической решетки.

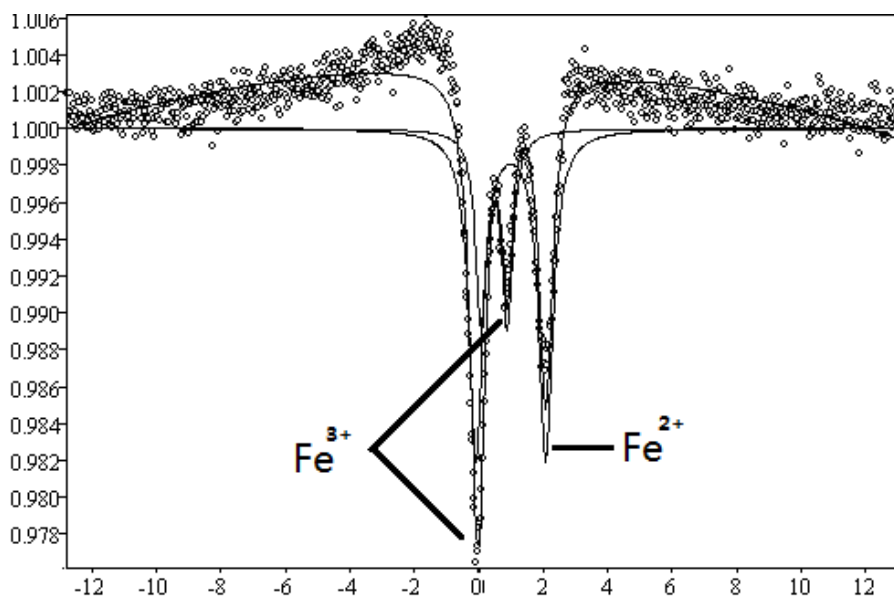


Рисунок 18. Спектр Мёссбауровского резонансного поглощения исходного метамиктного Y-Fe-ниобата. Отмечается присутствие железа в двух формах Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Таблица 6

Химический состав (в масс.%) исходного метамиктного Y-Fe-ниобата по данным рентгеноспектрального микроанализа (без анализа O и H): №1-15 – гомогенная матрица; №16-18 – гидратированные участки

№	Nb	Ta	Ti	U	Th	Mn	Y	Fe	Ca	Nd	Sm	Gd
1	29,1	6,4	2,9	7,3	1,9	0,6	10,5	8,0	0,3	0,7	0,8	-
2	29,0	6,3	3,2	7,3	1,8	0,5	10,7	7,8	-	-	-	-
3	28,9	6,1	3,3	8,2	2,0	0,4	10,6	7,9	-	-	-	-
4	29,4	6,3	3,2	8,4	1,8	0,5	10,9	8,0	-	-	-	0,9
5	30,0	6,2	3,1	8,2	2,0	0,6	10,7	8,2	-	-	-	-
6	30,5	5,9	3,6	8,3	1,7	0,5	11,4	8,4	0,2	-	0,6	1,0
7	31,0	6,4	3,3	8,0	1,9	0,4	11,9	8,5	-	-	-	-
8	31,1	6,3	3,4	8,2	2,0	0,5	11,5	8,8	0,2	-	0,7	1,1
9	31,1	6,3	3,6	7,8	1,7	0,7	11,1	8,4	-	-	0,7	1,0
10	31,3	5,7	3,4	8,9	1,7	0,6	11,8	8,4	0,2	0,7	-	0,9
11	30,2	6,2	3,5	7,7	1,7	0,6	10,9	8,4	-	0,7	-	-
12	29,9	6,6	3,6	8,6	1,6	0,6	11,2	8,6	0,2	-	-	-
13	30,1	5,6	3,6	8,1	1,3	0,5	11,6	8,2	-	-	-	-
14	30,5	6,0	3,3	7,7	2,0	0,5	11,8	8,0	-	-	-	0,9
15	29,6	5,1	3,4	7,3	1,7	0,6	11,2	8,0	0,2	-	0,9	0,9
16	20,8	6,2	3,3	4,3	2,5	0,6	5,6	6,3	3,7	-	-	-
17	27,1	2,8	1,8	-	-	0,5	15,9	9,5	2,2	0,6	0,8	1,3
18	25,7	3,6	1,7	4,2	1,1	0,5	11,4	8,1	3,5	-	0,7	1,3

В ИК-спектре исходного образца не было обнаружено присутствие гидроксильной группы (рис. 19). В целом, было отмечено сходство с ИК-спектрами различных природных минералов ниобия и тантала: самарскита, колумбита, пирохлора и др. (Pilipenko et al, 1971).

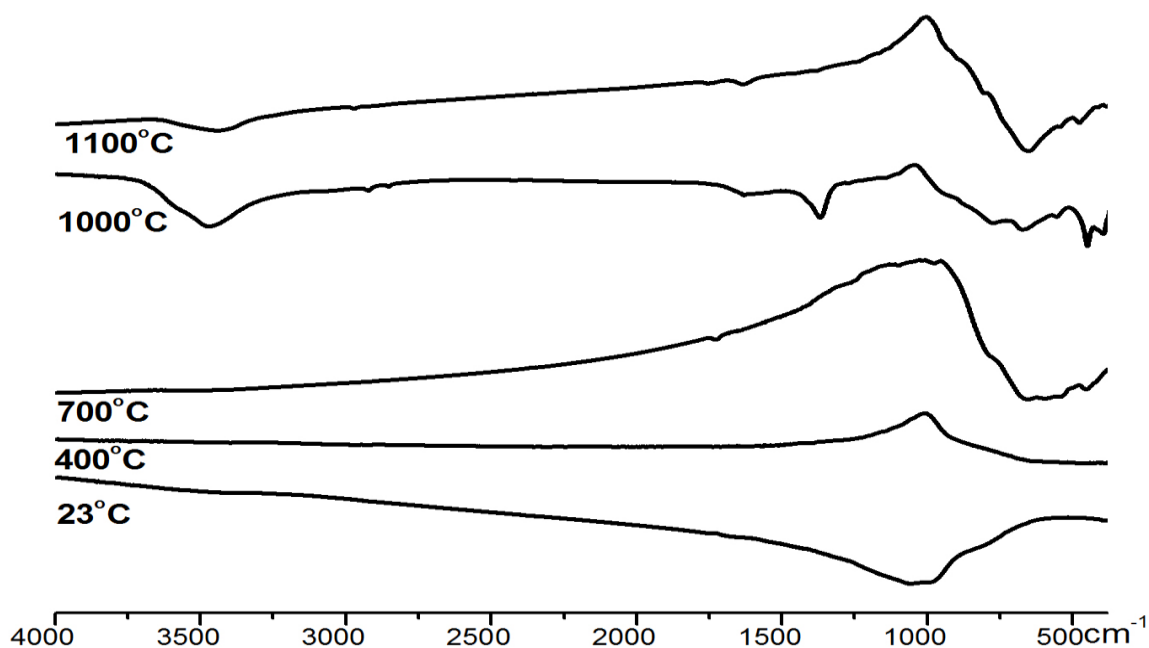


Рисунок 19. ИК-спектры природного Y-Fe-ниобата – исходного образца и фрагментов, отожженных на воздухе при различных температурах. После отжига при 1000 и 1200°C образцы до анализа хранились в течение 1 месяца в неконтролируемой по влажности атмосфере.

4.2 Поведение при отжиге

Отжиг Y-Fe-ниобата при разной температуре проводился в атмосфере воздуха, аргона и вакуума.

Рентгеноаморфное состояние минерала после отжига на воздухе (рис. 20, таблица 7) при 400°C в течение 1 часа не изменилось, и только после нагрева до 700° было зафиксировано появление дифракционных пиков фазы со структурой колумбита-Fe (FeNb_2O_6 , ICDD № 01-074-7356). Дальнейшее

повышение температуры отжига на воздухе (от 1000°C и выше) привело к кристаллизации кристаллических фаз типа тапиолита-Fe ($\text{Fe}(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6$, ICDD № 00-074-2182), фергусонита- β -Y (YNbO_4 , ICDD №01-083-1319) (Tomasic, 2006; Cao et al. 2014) 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. 21, таблица 7). После отжига при 400°C в течение 3 часов появляются пики фазы типа самарскита ($(\text{Y},\text{Fe},\text{U},\text{Th})(\text{Nb},\text{Ti},\text{Ta})\text{O}_4$, ICDD №00-052-1651), а при 700°C образуются фазы со структурами колумбита-Fe и фергусонита-Y ($(\text{Y},\text{Er})(\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti})\text{O}_4$, ICDD №00-009-0443). При температуре 1000°C колумбитоподобная фаза пропадает, и основной фазой становится «фергусонит- β -Y». Идентифицируются также фазы ишикаваита ($(\text{U},\text{Fe},\text{Mn},\text{Y})(\text{Nb},\text{Fe},\text{Ta})\text{O}_4$, ICDD №00-052-1650) и Fe-ниобата с тетрагональной структурой (FeNbO_4 , ICDD №00-016-0357). После отжига 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. 22, таблица 7). Однако кристаллизация фазы со структурой самарскита в аргоне началась при более высокой температуре (750°C), чем в вакууме (400°C).

Таблица 7

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 ₄	нет данных
700-750	«колумбит-Fe» FeNb ₂ O ₆	«колумбит-Fe» FeNb ₂ O ₆ + «фергусонит-Y» (Y,Er)(Nb,Ta,Ti)O ₄	«самарскит-Y» (Y,Fe,U)(Nb,Ti,Ta)O ₄
1000	«колумбит-Fe» FeNb ₂ O ₆ + «фергусонит-β-Y» YNbO ₄	«фергусонит-β-Y» YNbO ₄ + «ишикаваит» (U,Fe,Mn,Y)(Nb,Fe,Ta)O ₄ + «Fe-ниобат» FeNbO ₄	«фергусонит-β-Y» YNbO ₄ + неизвестная фаза
1200	«фергусонит-β-Y» YNbO ₄ + «тапиолит-Fe» Fe(Ta,Nb) ₂ O ₆ + неизвестная фаза	«фергусонит-β-Y» YNbO ₄ + «тапиолит-Fe» Fe(Ta,Nb) ₂ O ₆	«фергусонит-β-Y» YNbO ₄ + «тапиолит-Fe» Fe(Ta,Nb) ₂ O ₆

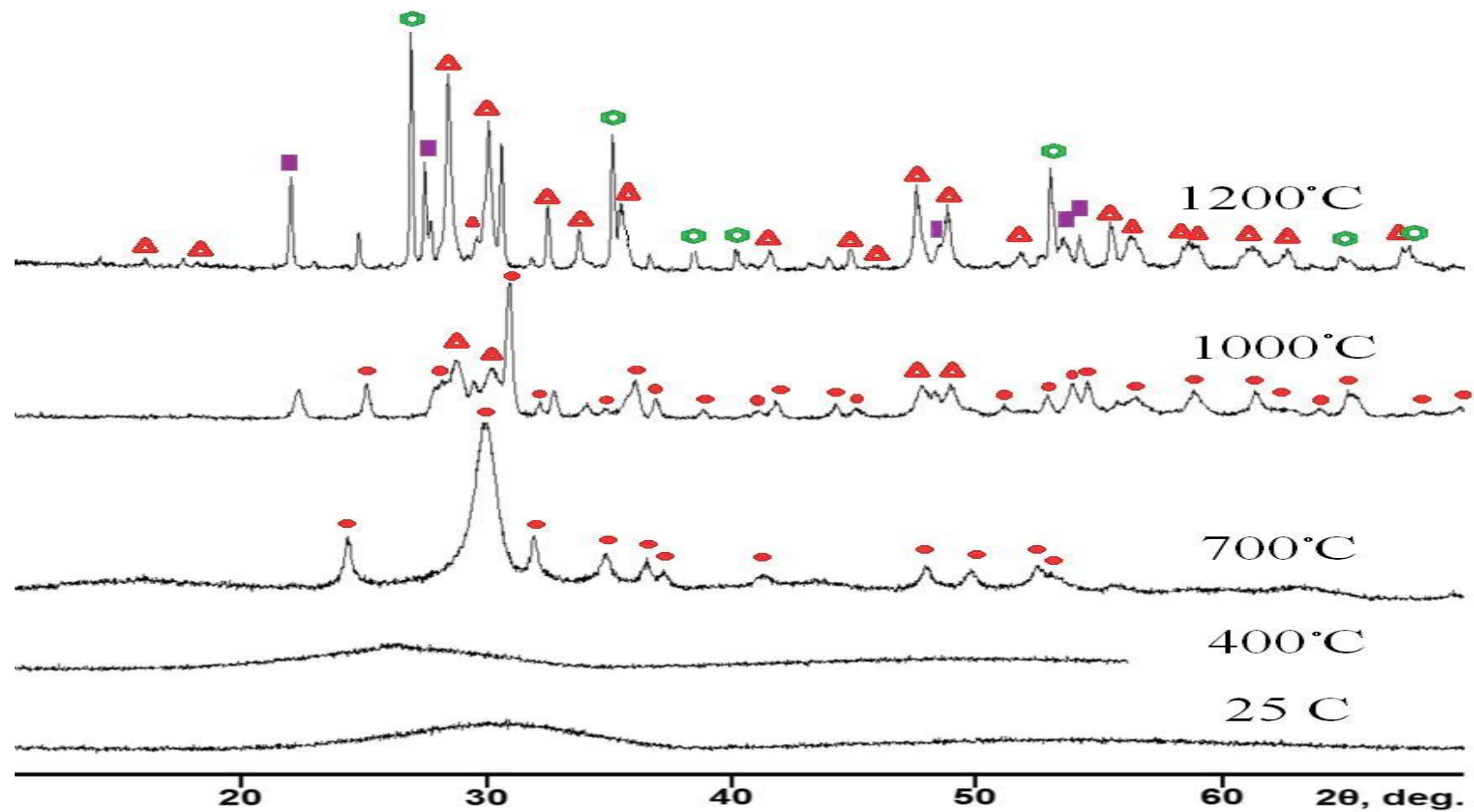


Рисунок 20. Дифрактограммы природного Y-Fe-ниобата: исходного и после отжига на воздухе. Условные обозначения фаз со структурами: ● – колумбита-Fe; ▲ – фергусонита-β-Y; ○ – тапиолита-Fe; ■ – неидентифицированная фаза с ромбической структурой.

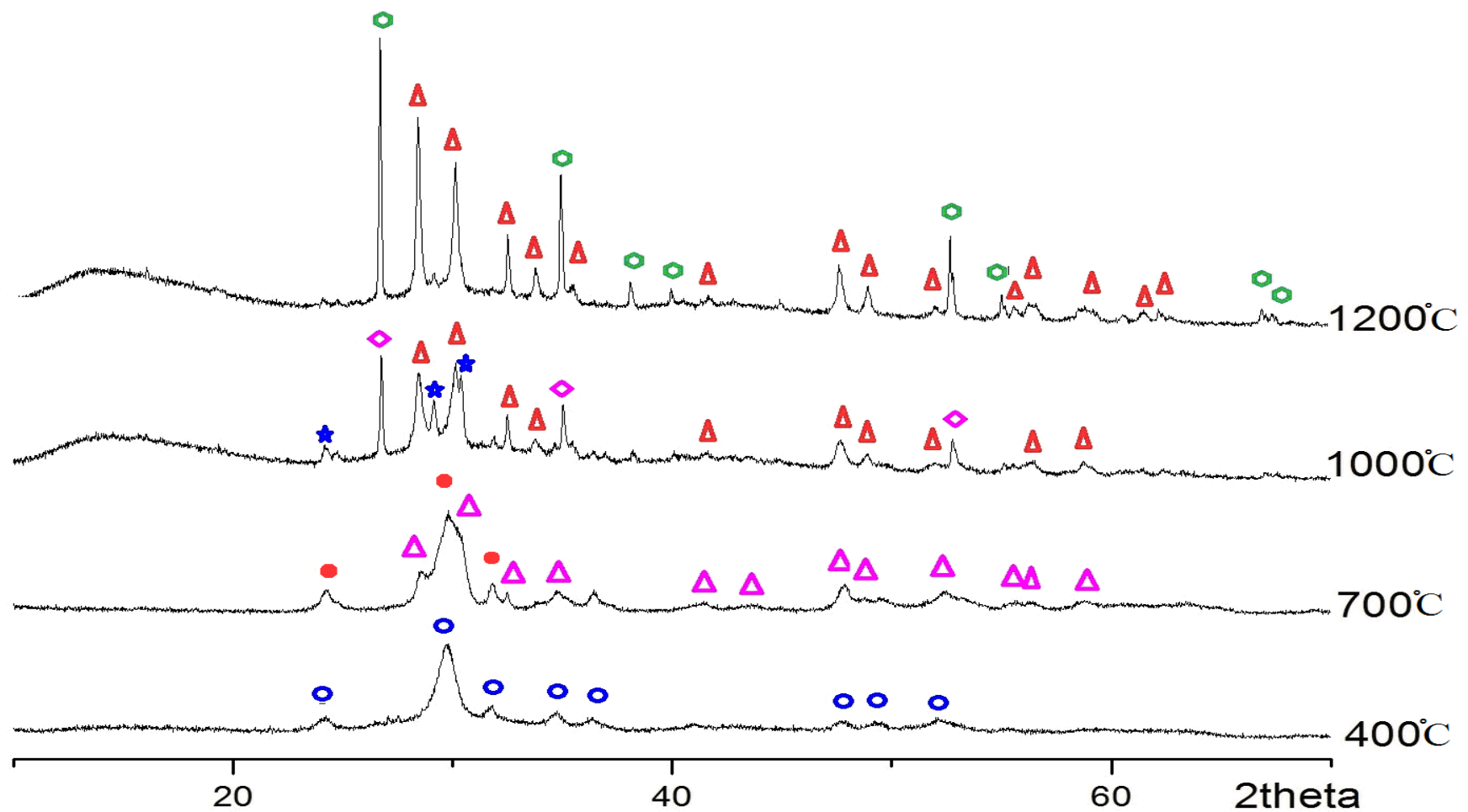


Рисунок 21. Дифрактограммы природного Y-Fe-ниобата после отжига при различных температурах в вакууме. Условные обозначения фаз со структурами: \circ – самарскита-Y; \bullet – колумбита-Fe; Δ – фергусонита- β -Y; \odot – тапиолита-Fe; \triangle – фергусонита-Y; * – ишикаваита; \diamond – Fe-ниобат с тетрагональной структурой.

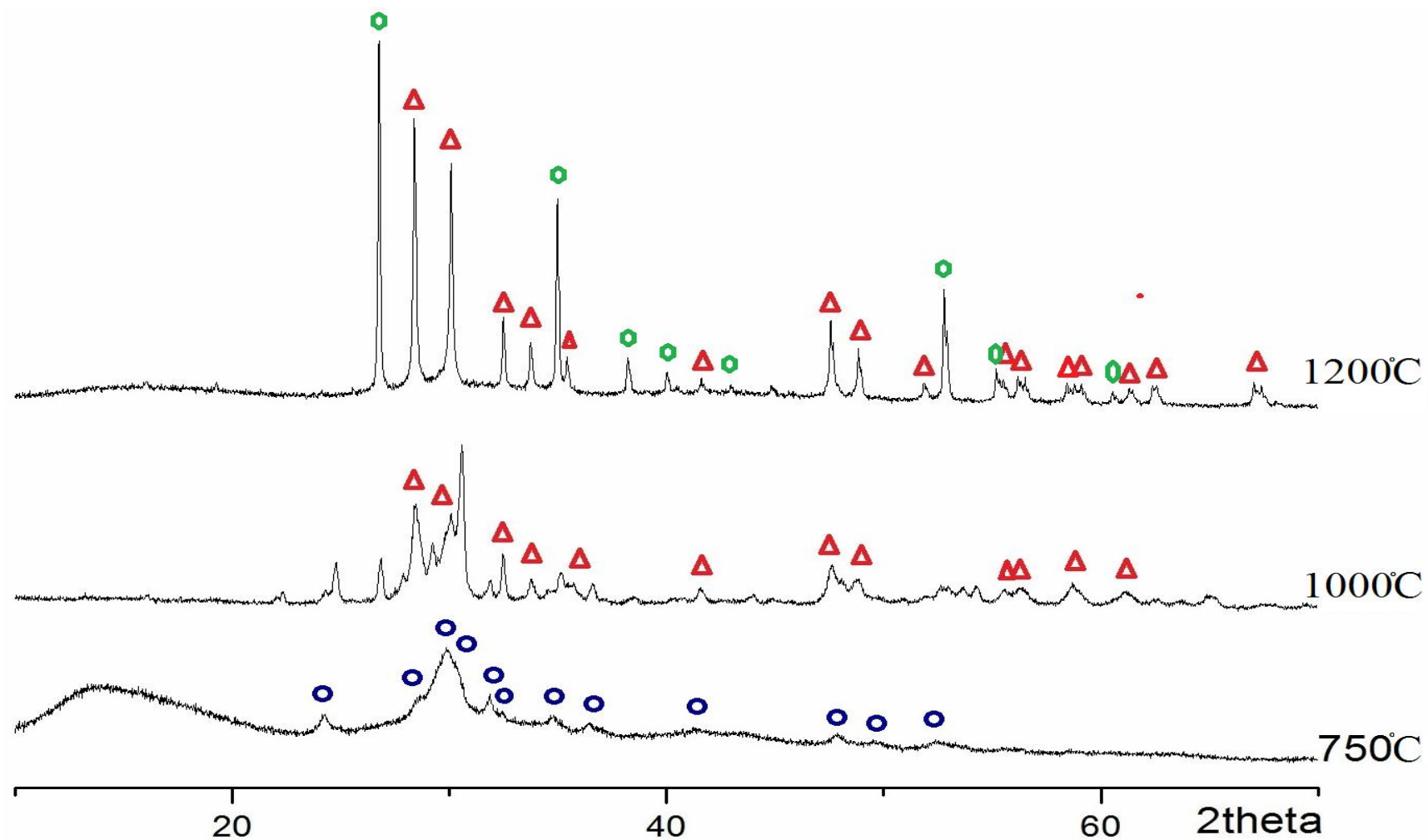


Рисунок 22. Дифрактограммы природного Y-Fe-ниобата: исходного и после отжига в аргоне. Условные обозначения фаз со структурами: ○ – самарскита-Y; △ – фергусонита-β-Y; ○ – тапиолита-Fe.

Результаты изучения на СЭМ, отожженных фрагментов Y-Fe-ниобата, представлены на рисунках 23-28.

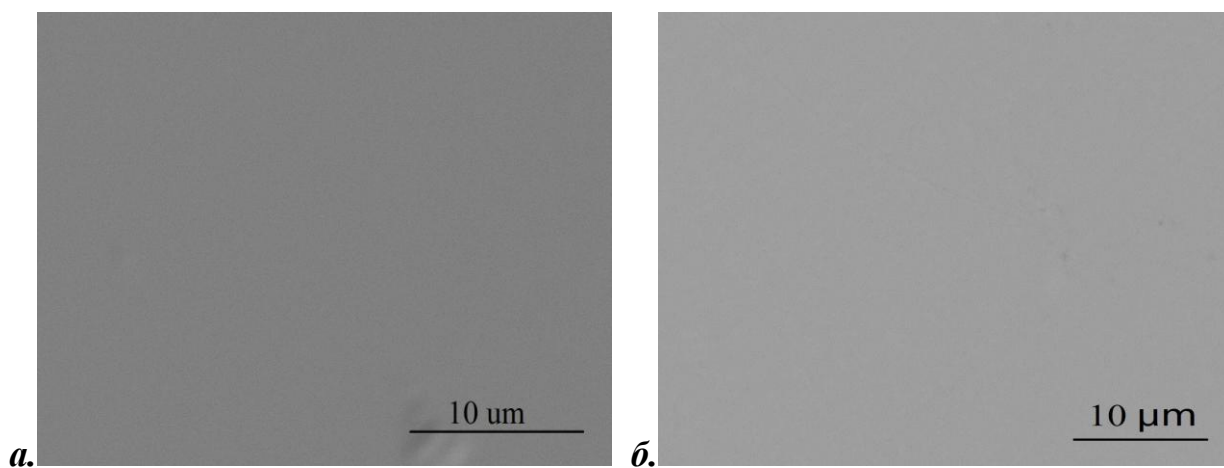


Рисунок 23. Микрофотографии СЭМ в обратно-отраженных электронах Y-Fe-ниобата после отжига при 400°С: а) на воздухе в течение 1 часа; б) в вакууме в течение 3 часов.

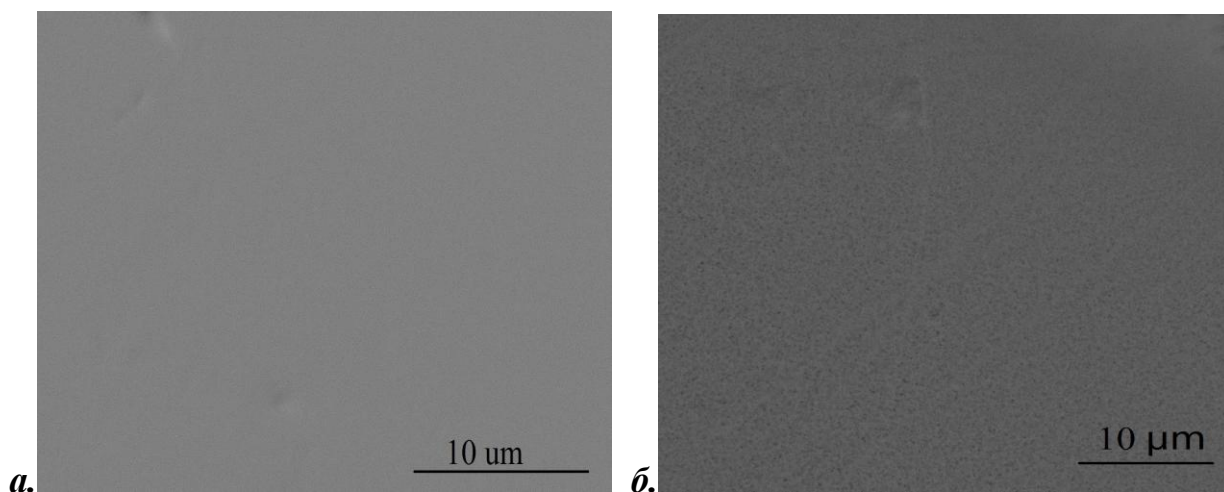


Рисунок 24. Микрофотографии СЭМ в обратно-отраженных электронах Y-Fe-ниобата после отжига при 700°С: а) на воздухе в течение 1 часа; б) в вакууме в течение 3 часов.

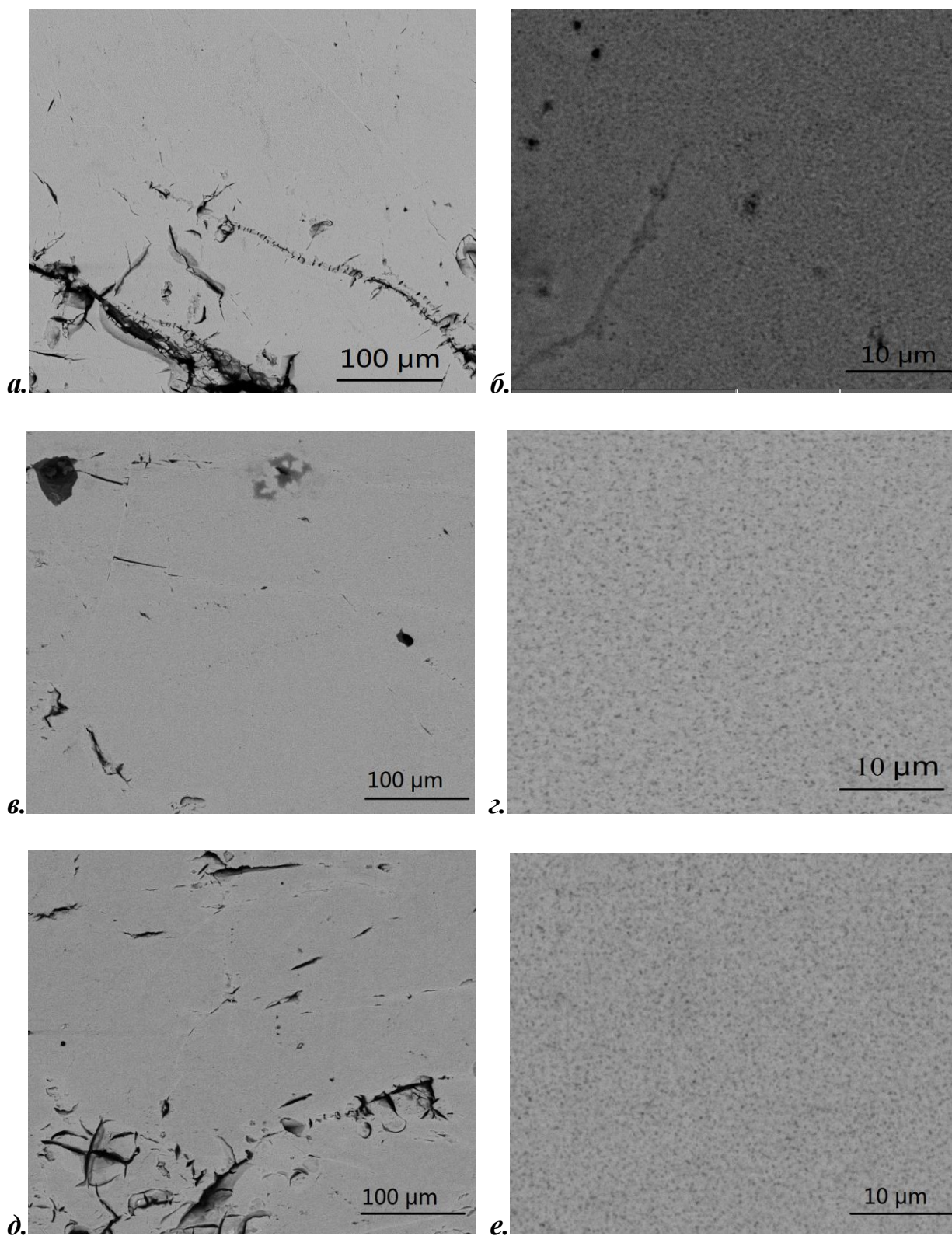


Рисунок 25. Микрофотографии СЭМ в обратно-отраженных электронах $Y-Fe$ -ниобата после отжига при $1000^{\circ}C$ в течение 1 часа: а) и б) на воздухе; в) и г) в вакууме; д) и е) в аргоне.

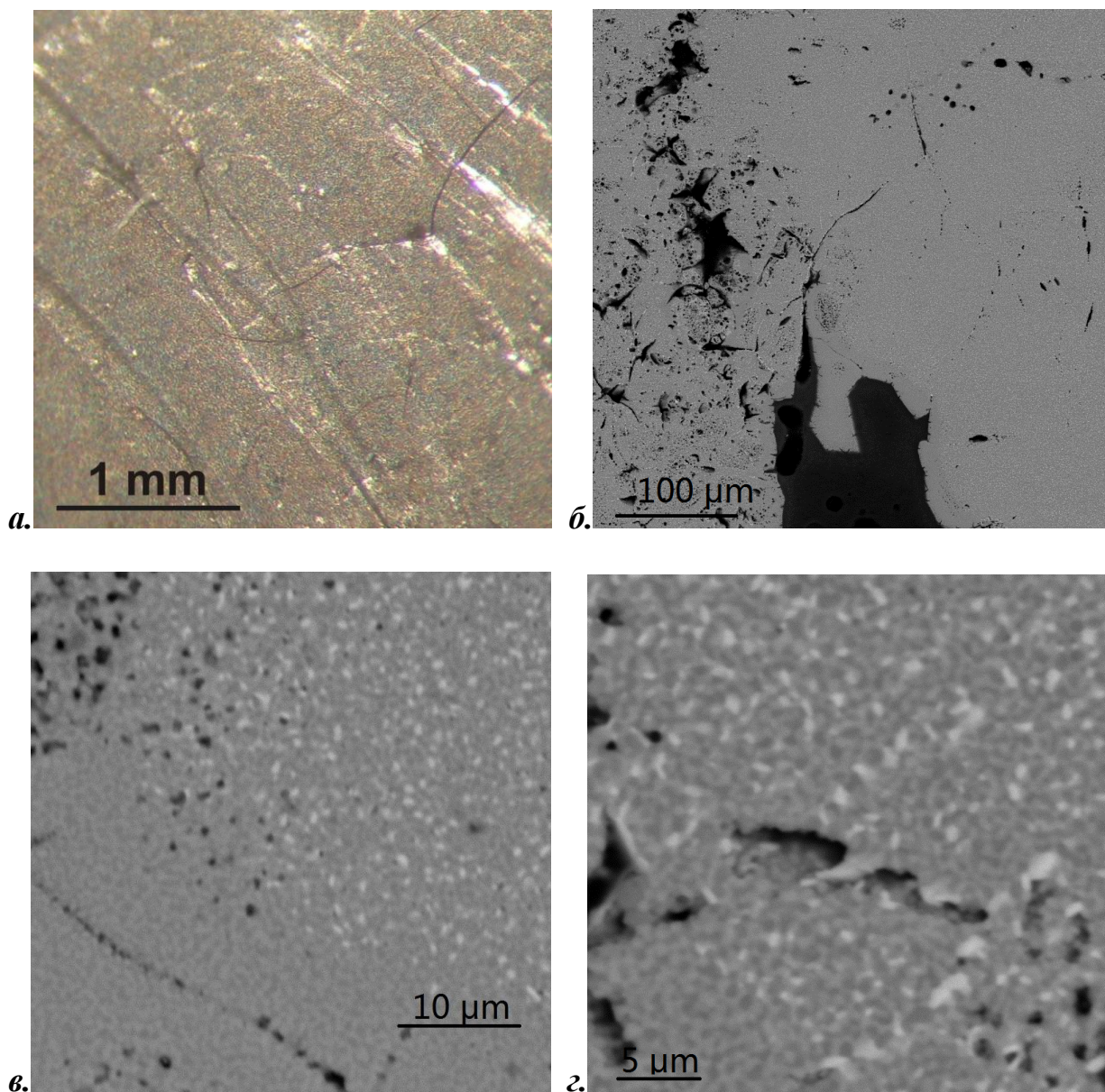


Рисунок 26. Микрофотографии Y-Fe-ниобата после отжига на воздухе при 1200°С в течение 1 часа: а) внешний вид в бинокулярном микроскопе; б), в) и г) в обратно-отраженных электронах на СЭМ. На фотографиях в) и г) отчетливо наблюдаются фазы со структурами тапиолита (светлые выделения) и фергусонита (серые выделения), черные участки – поры.

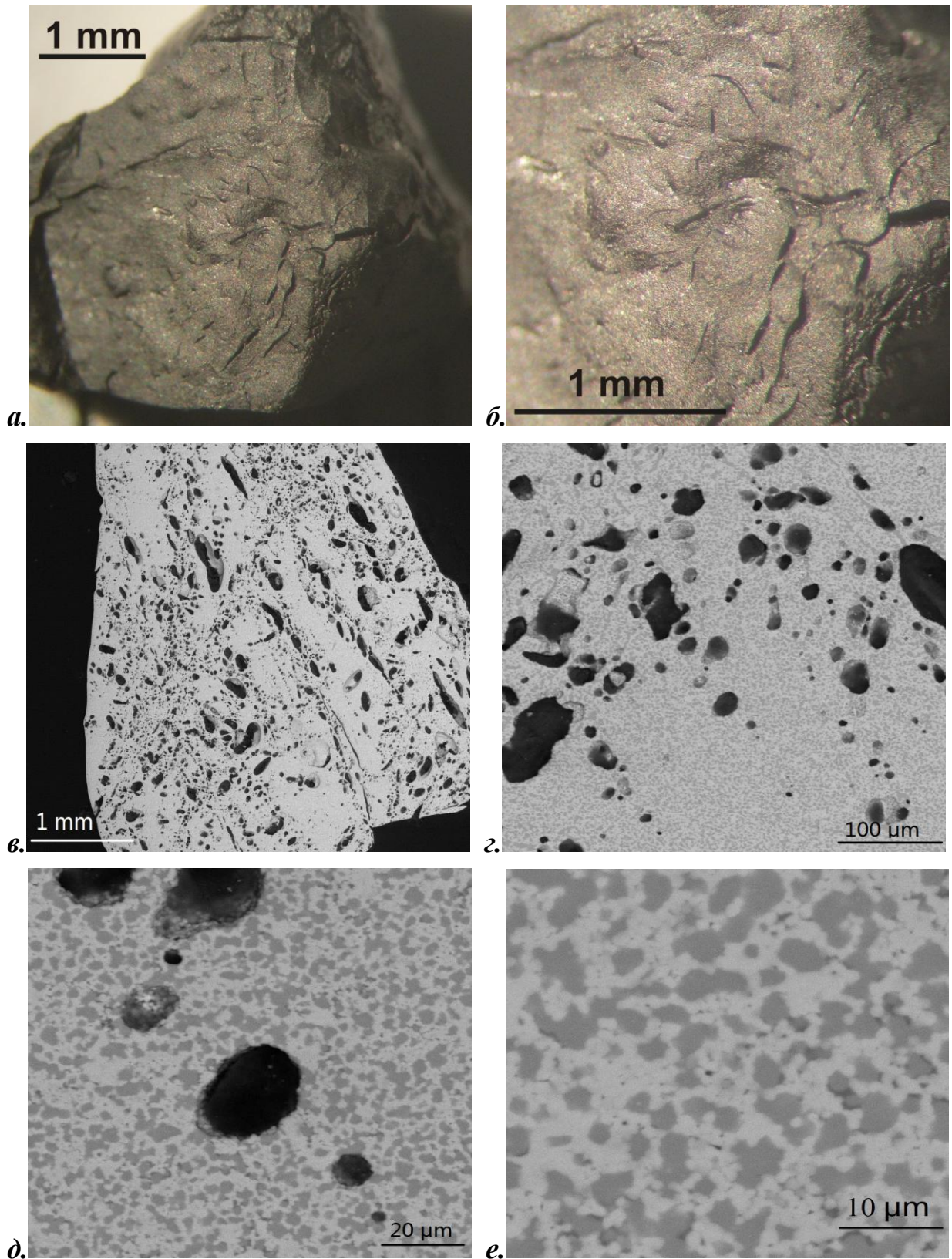


Рисунок 27. Микрофотографии Y-Fe-ниобата после отжига в вакууме при 1200°C в течение 1 часа: а) и б) внешний вид в бинокулярном микроскопе; в), г), д) и е) в обратно-отраженных электронах на СЭМ. На фотографиях д) и е) отчетливо наблюдаются фазы со структурами таниолита (светлые выделения) и фергусонита (серые выделения), черные участки – поры.

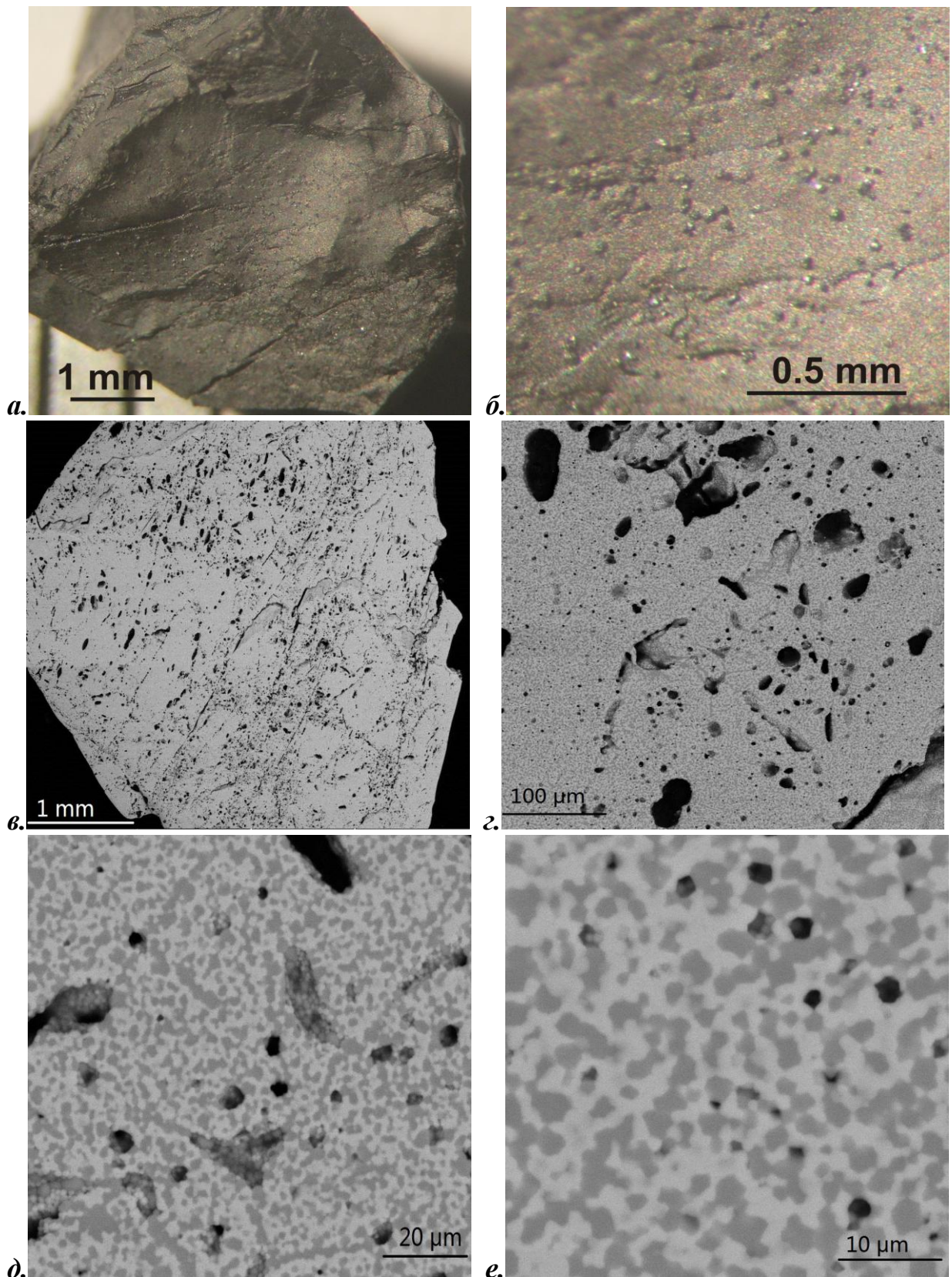


Рисунок 28. Микрофотографии $Y-Fe$ -ниобата после отжига в аргоне при $1200^{\circ}C$ в течение 1 часа: а) и б) внешний вид в бинокулярном микроскопе; в), з), д) и е) в обратно-отраженных электронах на СЭМ. На фотографиях д) и е) отчетливо наблюдаются фазы со структурами таниолита (светлые выделения) и фергусонита (серые выделения); черные участки - поры

Результаты рентгеноспектрального микроанализа фаз, образовавшихся в результате отжига приведены в таблицах 8-10.

Таблица 8

Химический состав по данным рентгеноспектрального микроанализа (в масс.%, без анализа O и H) новообразованных фаз типа фергусонита-β (№ 1-5) и тапиолита (№ 6-9) после отжига Y-Fe-ниобата при 1200°C в течение 1 часа на воздухе (рис. 26).

	Sc	Ti	Mn	Fe	Y	Nb	Ta	Th	U
1	0,5	3,9	0,5	8,4	11,1	34,5	6,2	2,9	5,9
2	0,4	3,5	0,4	8,2	12,4	33,7	6,1	3,3	6,2
3	0,3	3,4	0,5	7,2	11,3	33,2	6,0	3,6	8,8
4	0,4	2,9	-	6,6	14,2	33,3	5,6	4,0	7,5
5	0,4	3,4	0,4	7,5	12,5	34,3	5,8	3,2	6,5
6	-	2,7	-	5,7	10,3	30,1	5,5	2,9	18,3
7	0,4	2,6	0,4	5,8	11,2	30,3	5,6	3,4	15,6
8	-	2,6	-	4,9	8,5	27,5	5,7	2,1	24,8
9	0,3	2,6	-	5,3	9,2	29,0	5,5	2,1	21,6

Таблица 9

Химический состав по данным рентгеноспектрального микроанализа (в масс.%, без анализа O и H) новообразованных фаз типа фергусонита-β (№ 1-5) и тапиолита (№ 6-9) после отжига Y-Fe-ниобата при 1200°C в течение 1 часа в вакууме

	Sc	Ti	Mn	Fe	Y	Nb	Ta	Th	U
1	0,7	6,9	0,7	-	4,7	43,3	10,6	-	4,7
2	0,8	7,5	0,7	-	3,2	44,1	11,4	-	3,6
3	0,6	5,6	0,4	11,5	2,2	37,8	10,5	0,5	2,9
4	0,5	2,2	0,6	-	13,2	34,1	3,5	4,9	14,4
5	0,4	1,9	0,9	-	16,2	32,6	5,8	4,3	10,3
6	0,5	2,2	0,5	-	15,2	33,2	6,2	4,6	12,7

Результаты рентгеноспектрального анализа показывают, что новообразованные фазы с одинаковыми структурами по своему химическому составу существенно отличаются – в зависимости от атмосферы, в которых они образовывались (таблица 10). Отмечено и различное распределение урана и тория в новообразованных фазах. Возможно, существенное влияние на процесс образования новых фаз и их химический состав (и распределение в них радиоактивных примесей) оказало значительное содержание в исходном метамиктном минерале железа в двух формах: Fe^{2+} и Fe^{3+} (рис. 18, таблица 11). При отжиге на воздухе при 1200°C произошло полное окисление железа до Fe^{3+} (рис. 29, таблица 11). Отжиг минерала в вакууме не только

сохранил присутствие исходного двухвалентного железа, но и привел к образованию 2-ой формы Fe^{2+} в составе магнитной фазы (магнетита) (рис. 30, таблица 11). Остается открытым вопрос о возможном окислении урана в процессе отжига минерала на воздухе и восстановлении – в условиях вакуума. В будущем планируется изучить валентность урана в Y-Fe-ниобате и продуктов его отжига с помощью катодоллюминесцентной спектроскопии.

Таблица 10

Сопоставление усредненного химического состава исходного Y-Fe-ниобата и основных новообразованных фаз (продуктов отжига при 1200°C).

Фаза и атмосфера		Химические элементы (в масс.%)							
		Nb	Y	Fe	U	Ta	Ti	Th	Mn
Исходный минерал, гомогенной матрицы		30,1	11,2	8,2	8,0	6,1	3,4	1,8	0,5
воздух (рис. 26)	фаза со структурой фергусонита-β	33,8	12,3	7,6	7,0	5,9	3,4	3,4	0,4
	фаза со структурой тапиолита	29,2	9,8	5,4	20,1	5,6	2,6	2,6	0,1
вакуум (рис. 27)	фаза со структурой фергусонита-β	41,8	3,4	3,8	3,7	10,8	6,7	0,2	0,6
	фаза со структурой тапиолита	33,3	14,9	–	12,5	5,2	2,1	4,6	0,7

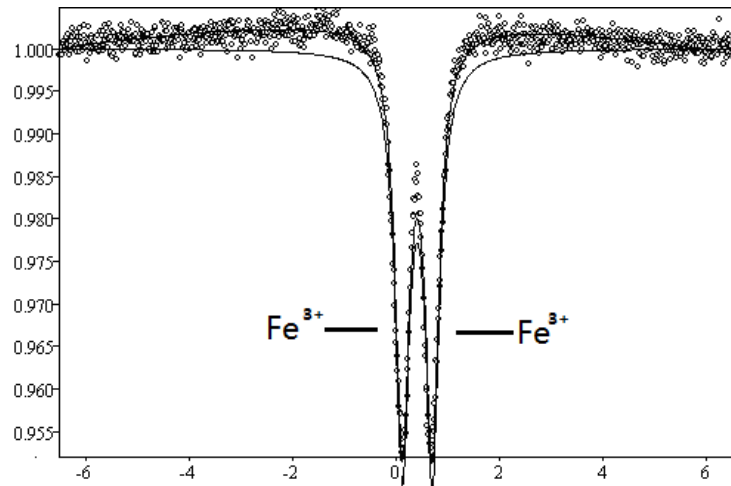


Рисунок 29. Спектр Мёссбауэровского резонансного поглощения метамиктного Y-Fe-ниобата после отжига при 1200°C на воздухе. Отмечается наличие железа только в форме Fe³⁺.

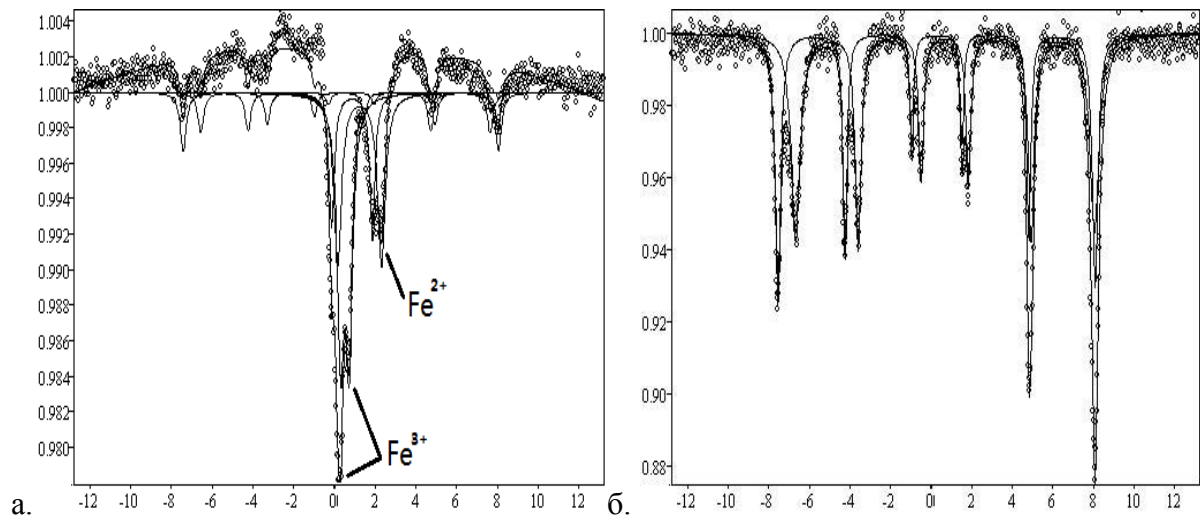


Рисунок 30. Спектры Мёссбауэровского резонансного поглощения:
 а) метамиктного Y-Fe-ниобата после отжига при 1200°C в вакууме;
 б) магнетита – в качестве стандарта.

Таблица 11

Формы железа в Y-Fe-ниобате (исходном и после отжига) по данным Мёссбауровской спектроскопии.

Характер физико-химической обработки материала	Fe ²⁺ доля, %	Fe ³⁺ доля, %	Магнитная фаза (Fe ₃ O ₄) доля, %
исходный	69	31	нет
1000°C на воздухе, 1 час	нет	100	
1000°C на воздухе, 3 часа			
1200°C на воздухе, 1 час			
1000°C в вакууме, 1 час	~15	~34	~14

ИК-спектроскопия исходного образца не выявила наличие заметного количества гидроксильных групп (рис. 19). Однако, их присутствие было неожиданно зафиксировано во фрагментах минерала, отожженных на воздухе при температурах 1000 и 1200°C, после хранения в течение 1 месяца (до момента анализа) в неконтролируемой по влажности атмосфере.

ГЛАВА 5. Циркон

5.1 Общая характеристика физико-химических свойств крупного монокристалла метамиктного циркона и их изменение при отжиге

Крупный монокристалл циркона (рис. 31) был отобран из гранитного пегматита (Карелия). Монокристалл характеризовался неоднородным цветом в поперечном сечении – с отчетливо проявленными светлыми гомогенными участками на фоне темно-коричневой матрицы (рис. 31б). В кристалле были также отмечены поздние минералы – кварц и гидроокислы железа, заполняющие крупные и мелкие многочисленные трещины (рис. 31б, 32а и 32д). 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 (рис. 31б) – это, предположительно, реликты относительно неизмененного циркона.

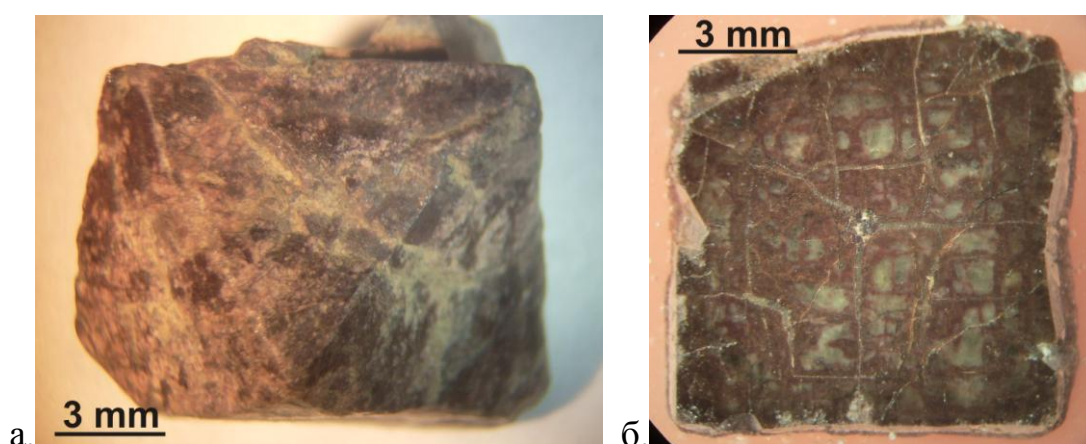


Рисунок 31. Изображение исходного природного метамиктного циркона из Карелия: а) внешний вид монокристалла; б) поперечный срез.

Это косвенно подтверждается результатами исследования на СЭМ (рис. 32 и 33) и данными рентгеноспектрального микроанализа. Гомогенные

участки в среднем содержат (в масс.%): U – 1,6 и Th – 1,5 (таблица 12), 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. 31е) варьирует в пределах (в масс.%): Th – 34,8-55,5; U – 8,2-10,3 (таблица 12). 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.

Гомогенный циркон в виде оторочки (на границе зоны с большим количеством включений и крупных трещин – рис. 32д) также содержит 0,6 масс.% U и, фактически, не содержит Th. Предполагается, что этот циркон возник в результате частичной перекристаллизации гидротермально-измененной матрицы (как результат еще одного более позднего гидротермального процесса).

Как основная матрица монокристалла, так и светлые гомогенные участки метамиктны (рис. 34).

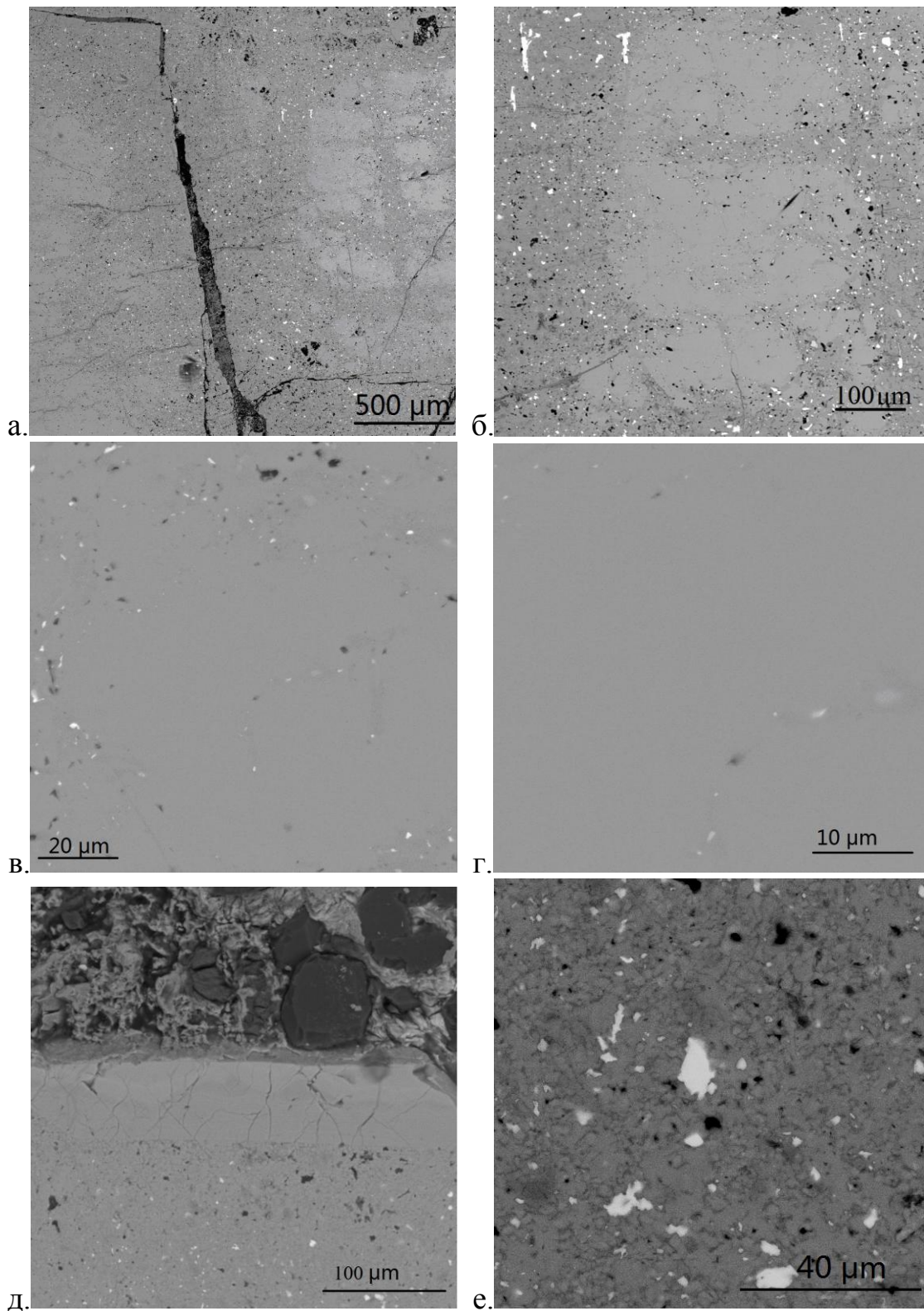


Рисунок 32. Микрофотография СЭМ природного метамиктного циркона из Карелии в обратно-отраженных электронах: а) и б) общий вид гомогенных участков в основной матрице с большим включений; в) и г) детализация гомогенных участков, предположительно, реликтов гидротермально неизмененного циркона; д) оторочка, предположительно, перекристаллизованного циркона (с пониженным содержанием урана) на границе с трещиной; е) детализация основной матрицы и включений фазы $(Th,U)O_2$.

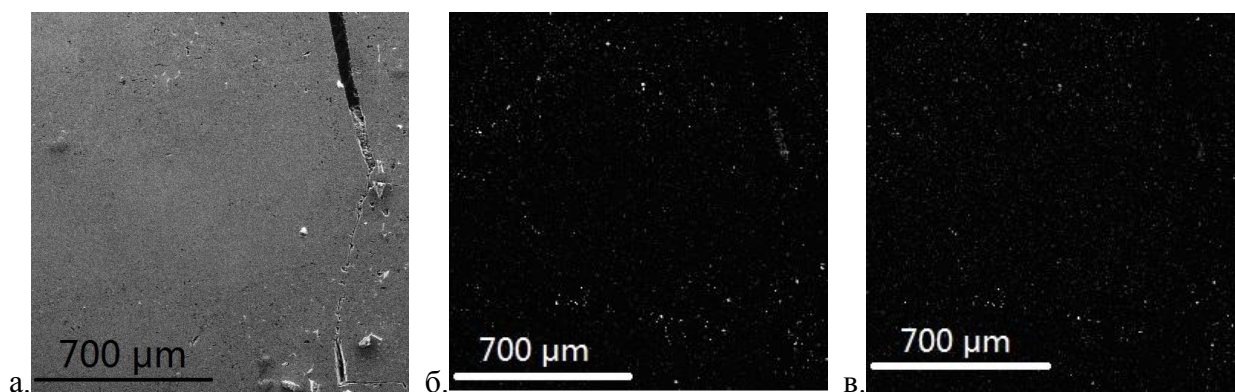


Рисунок 33. Микрофотография СЭМ природного метамиктного циркона из Карелии: а) во вторичных электронах. б) в характеристическом излучении Th; в) в характеристическом излучении U.

Таблица 12

Химический состав (в масс.%) метамиктного циркона по данным рентгоспектрального микроанализа (без анализа O и H): гомогенные участки (№ 1-6); включения в основной матрице, предположительно, гидротермально измененной (№7-9).

	Si	Zr	Er	Yb	Th	U	P	Fe	Y
1	12,9	49,5	-	0,7	1,4	2,0	-	-	-
2	13,2	49,3	0,6	0,4	1,1	1,5	-	-	-
3	13,0	48,8	-	0,6	2,1	1,7	-	-	-
4	13,1	49,4	-	0,6	1,6	1,3	-	-	-
5	13,7	48,5	0,6	0,8	1,3	1,9	-	-	-
6	13,4	49,7	-	0,5	1,3	1,3	-	-	-
7	8,4	2,4	-	-	55,5	10,3	0,6	0,4	1,2
8	8,9	10,9	-	-	46,1	8,2	-	1,9	1,2
9	10,3	19,3	-	-	34,8	9,6	-	0,7	-

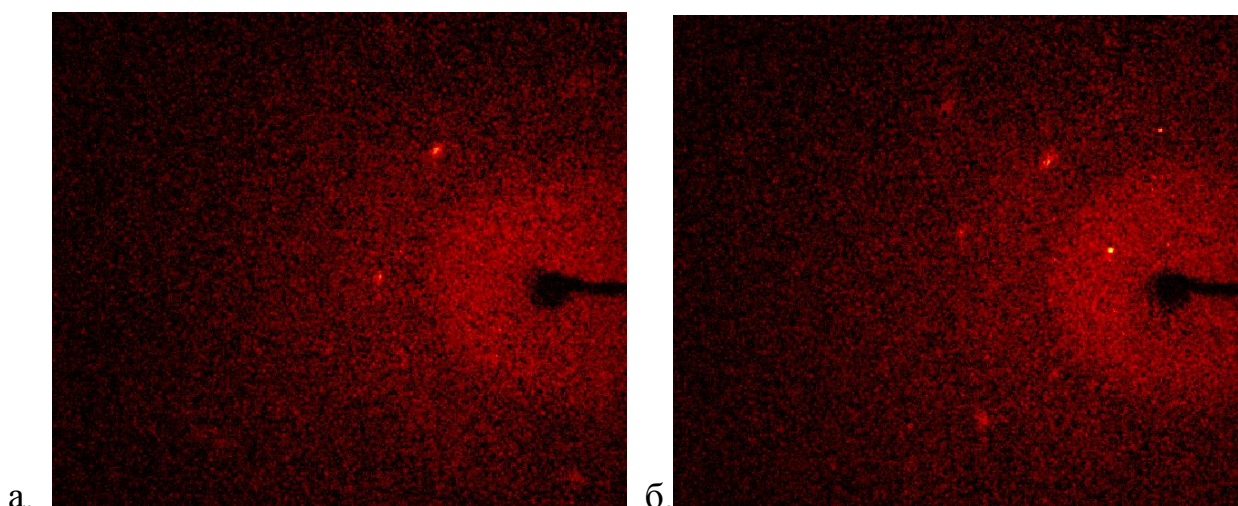


Рисунок 34. Дифракционные картины природного циркона из Карелии: а) основная коричневая матрица (рис.14), предположительно, подвергшаяся гидротермальному воздействию; б) светлые участки (реликты исходного циркона, не затронутого гидротермальными изменениями).

В результате отжига метамиктного циркона на воздухе при 1000°С 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. 35). Это коррелирует с результатами рентгенофазового микроанализа (рис. 36) (на монокристалльном дифрактометре «Xcalibur») индивидуальных зерен, отобранных из гомогенных светлых участков и из коричневой матрицы. Было показано, что в результате отжига произошла частичная раскristализация 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, $V = 262,1(5)$ Å³, 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 $262,7(1)$ Å³. Образования в результате отжига собственных фаз Th и U обнаружено не было.

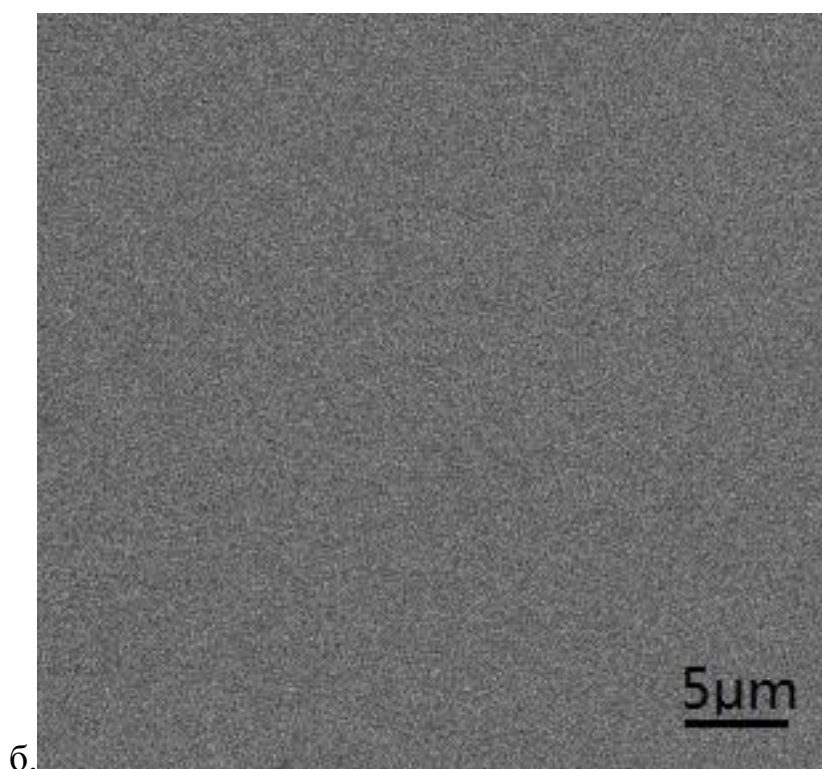
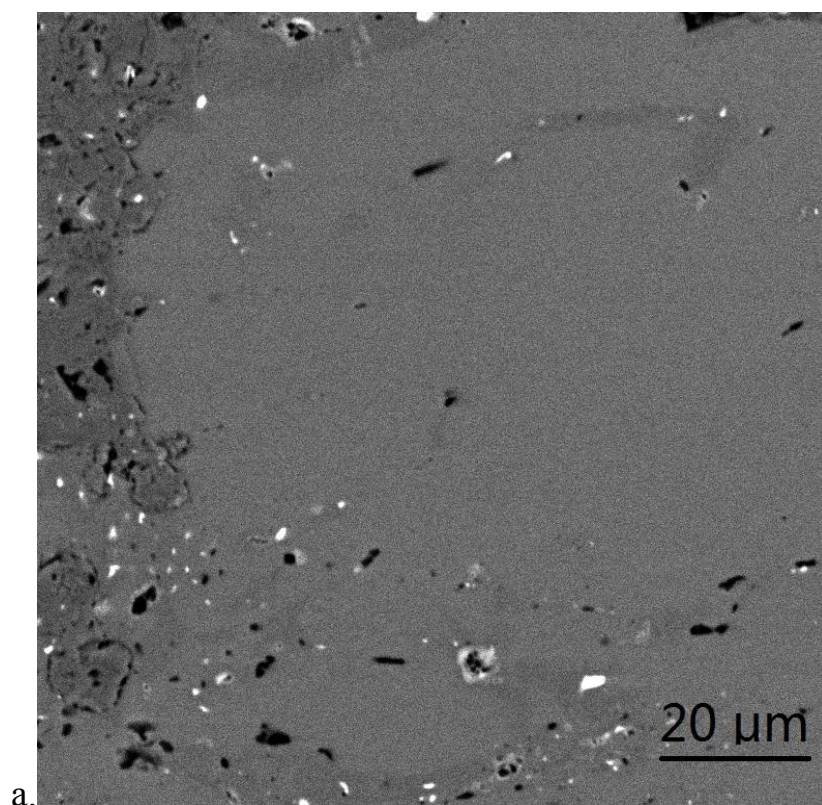


Рисунок 35. Микрофотография СЭМ природного метамиктного циркона из Карелии после отжига на воздухе при 1000°С в течение 1 часа:

а) внешний вид однородных участков в матрице с многочисленными включениями окислов тория с примесью урана; б) детализация однородного участка при большом увеличении.

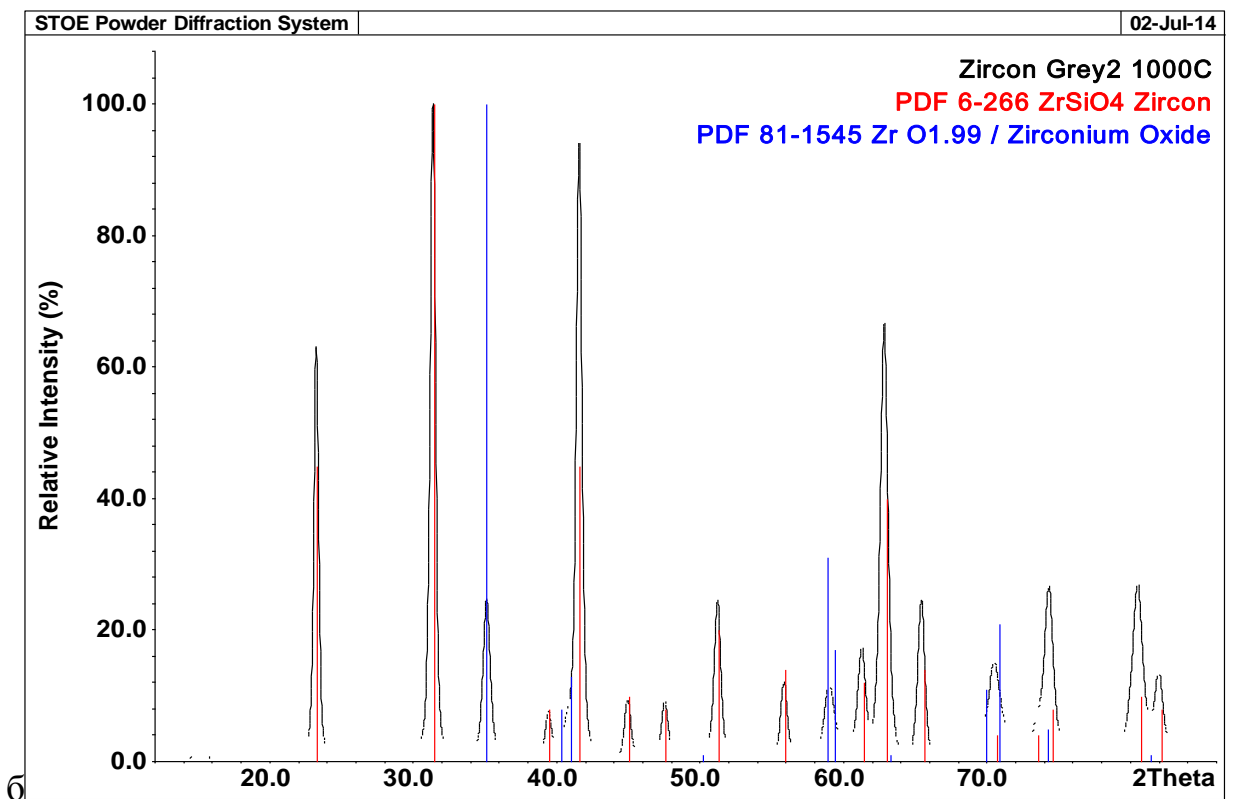
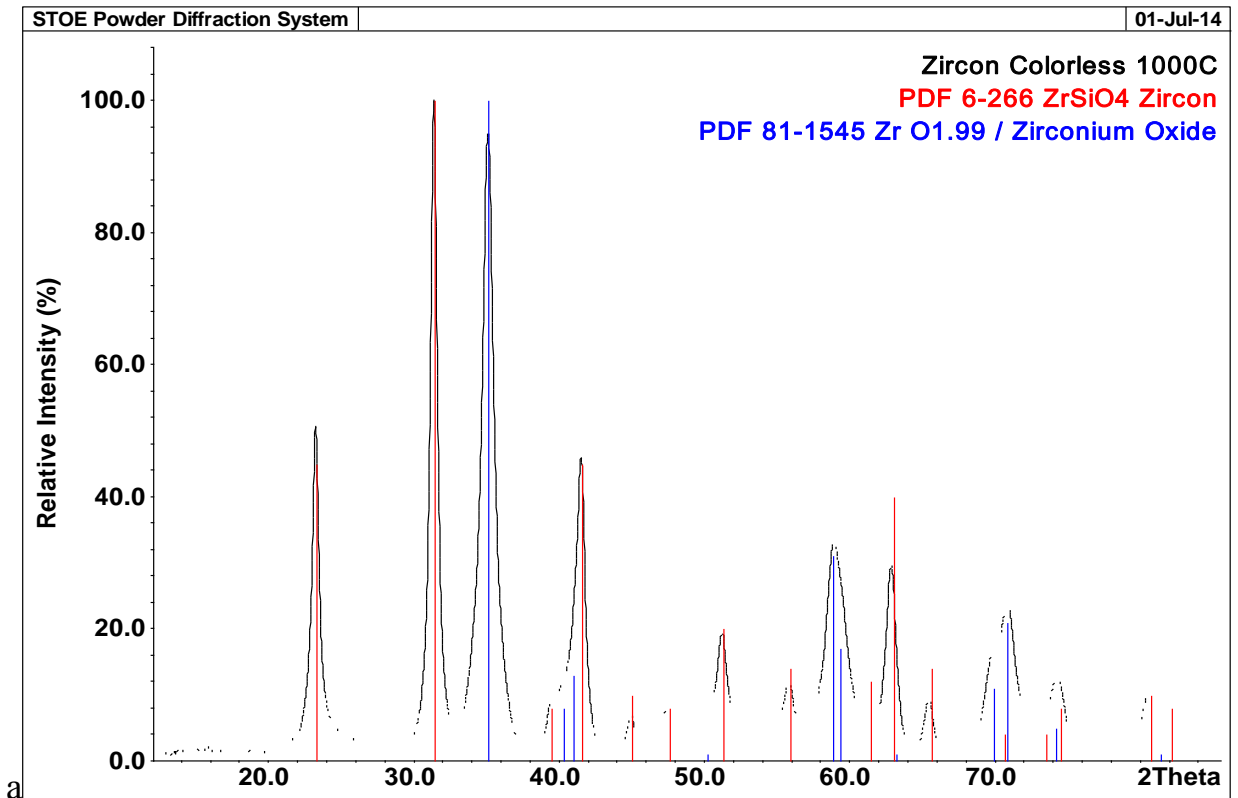


Рисунок 36. Рентгенодифракционные кривые природного метамиктного циркона после отжига в вакууме при 1000°C в течение 1 часа: а) из гомогенных участков; б) из основной матрицы, предположительно, подвергшейся гидротермальному воздействию.

5.2 Влияние радиационных дефектов на изменение структуры кристаллического циркона при отжиге

Второй образец циркона, выделенный из протоочки пробы гранит-порфира (урановое месторождение Сян-Шань на юге Китая) в виде мелких хорошо ограненных кристалликов (30-200 микрон) (рис. 37) с небольшим содержанием урана и тория (менее 0.1 масс.%), а также гафния (в пересчете на HfO_2 – 0.9-1,8 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.

В ходе работы с кристаллами с помощью катодолюминесценции был установлен исследующие особенности их строения: центральные гомогенные участки, центральные гетерогенные участки и зональные участки (рис. 38).



Рисунок 37. Микрофотография кристаллического циркона из Китая.

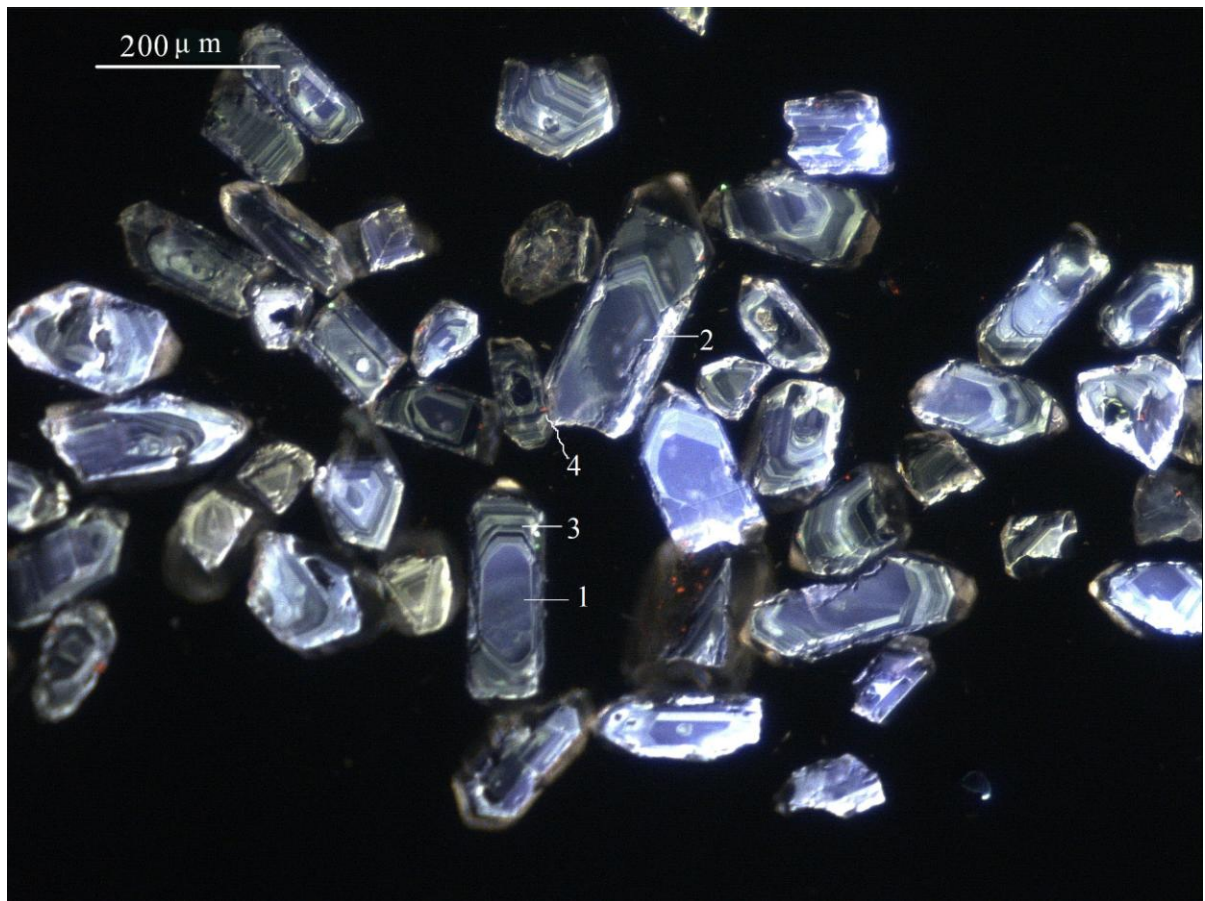


Рисунок 38. Неоднородность люминесценции (КЛ) зерен циркона из Китая: 1) сравнительно однородные внутренние участки; 2) внутренние участки с незначительной неоднородностью; 3) отчетливо зональные участки; 4) включение апатита.

На индивидуальном монокристалле была изучена структура до и после отжига в аргоне при 1000°C в течение 3-х часов (таблица 13-16). Было показано, что после отжига параметры элементарной ячейки немного уменьшились, и наибольшие относительные изменения анизотропных параметров атомных смещений (рис. 39) связаны с параметрами U_{33} , т.е. с уменьшением смещений атомов вдоль оси c (Цао и др. 2014). 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 .

Таблица 13

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

	До проковки	После проковки
Сингония	Тетрагональная	
Пространственная группа	$I4_1/amd$	
$a, \text{Å}$	6.6112(2)	6.6108(2)
$b, \text{Å}$	5.9860(2)	5.9855(2)
$V, \text{Å}^3$	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 Каппа 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 с $I > 2 \sigma(I)$	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 14

Координаты и параметры смещения атомов (\AA^2) в кристаллической структуре циркона до и после термической обработки

Атом		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

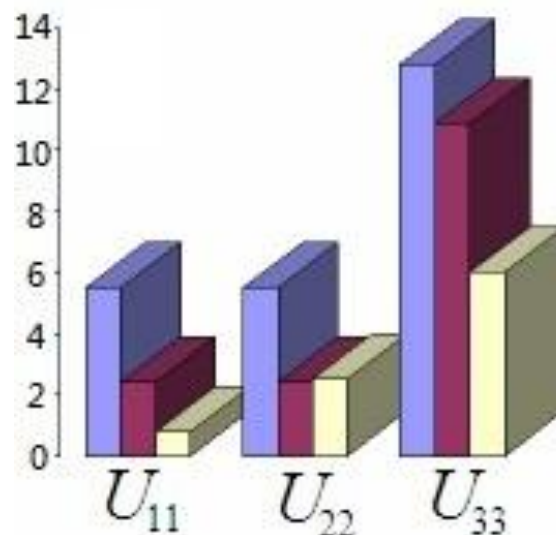


Рисунок 39. Относительные изменения анизотропных параметров атомных смещений (синий-Zr; красный-Si; серый-O).

Таблица 15

Длины связей (Å) и валентные углы (°) в кристаллической структуре циркона

	до	после		до	после
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)	115.993(11) 4x		80.387(6) 8x	80.380(6) 8x
	4x				
	97.077(18)	97.092(19) 2x		133.799(8) 4x	133.802(8) 4x
	2x				
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 16

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

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr	5.5	5.5	12.8	0	0	0
Si	2.4	2.4	10.9	0	0	0
O	0.8	2.5	6.0	-5	0	0

Заключение

Полученные результаты обобщены в следующих выводах:

1. Комплексом методов были 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°C, 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, $FeNb_2O_6$; фергусонита- β -Y,

YNbO_4 ; тапиолита, $\text{Fe}(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6$), 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 существенное содержание в исходном минерале Fe^{2+} (помимо Fe^{3+}), которое при отжиге на воздухе полностью перешло в Fe^{3+} , а в условиях вакуума частично сохранилось и частично преобразовалось в магнитную фазу Fe_3O_4 .
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 .

Публикации автора 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. р. 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. р.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. р. 1-2.

3. **Цао Цюсян**, Кривовичев С.В. Вариации анизотропных тепловых параметров синтетических и природных цирконов // ВЕСЭМПГ. Москва. Тез. докл. 2014. р. .

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. р. 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. р. 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. p. 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. p.133-134.
8. **Cao Qiuxiang**, Isakov A. I., Liu Xiaodong, Krivovichev S. V., Burakov B. E. Study of natural metamict Y-niobate as analogue of actinide ceramic waste form // Book of abstracts in the Material Research Society Symposium on the XXXVII scientific basis for nuclear waste management). Тез. докл. Barcelona. 2013. p. 94.
9. **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*).

Список цитируемой литературы

1. Барсанов Г.П. Структурные особенности строения метамиктных ниоботанталатов // Тр. Минералог. Музея АН СССР. 1957. вып. 8.
2. Бетехтин А.Г. Курс минералогии // Государственное издательство геологической литературы. Москва. 1951. 543р.
3. Бураков Б.Е., Бритвин С.Н., Михеева Е.Э., Ильинский Г.А., Андерсон Е.Б., Пазухин Э.М., Николаева Л.Д., Цирлин В.А., Богданова А.Н. Исследование техногенного циркона из Чернобыльских «лав» // ЗВМО. 1991. № 6. p. 39-44.
4. Бураков Б.Е. Кристаллические минералоподобные матрицы для иммобилизации актиноидов: диссертация.... доктора геолого-минералогических наук: 25.00.05. // Санкт-Петербург. 2013. 186р. Липова И.М. Природа метамиктных цирконов // Москва атомиздат. 1972. 162р.

5. Волков Ю.Ф., Томилин С.В., Орлова А.И., Лизин А.А., Спиряков В.И., Лукиных А.Н. Фосфаты актиноидов ромбоэдрического строения // Радиохимия. 2003, Т. 45. № 4. p. 289-297.
6. Гольдшмидт В.М. В сб.: Основные идеи геохимии. Вып. 1. М., Госхимтехиздат. 1933. 57р.
7. Гумилевский С.А., Киршон В.М., Луговской Г.П. Кристаллография и минералогия // Высшая школа. Москва. 1972. 280р.
8. Ключников А.А., Пазухин Э.М., Шигера Ю.М., Шигера В.Ю. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними [М]. Чернобыль. 2005. 495р.
9. Костылева Е.Е. О метамиктном распаде минералов группы циркона // В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. Изд-во АН СССР, М.-Л. 1946.
10. Котельников А. Р., Ахмеджанова Г.М., Суворова В.А. Минералы и их твердые растворы – матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов // Геохимия. 1999. Vol. 2. p. 192-200.
11. Кривовичев С.В. Практические вопросы рентгено-структурного анализа 1. работа на монокристалльном дифрактометре STOE IPDS // ЦОП типографии издательства СпбГУ. Санкт-Петербург. 2007а. 83р.
12. Кривовичев С.В. Практические вопросы рентгено-структурного анализа 2. расшифровка и уточнение кристаллических структур в комплексе SHELX // Санкт- Петербург. 2007б. 111р.
13. Лаверов Н.П., Соболев И.А., Стефановский С.В., Юдинцев С.В. и др. Синтетический муратаит – новый минерал для иммобилизации актиноидов // Доклады РАН. 1998. Т. 362. №5. p. 670-672.
14. Лазеренко Е.К. Курс минералогии // Высшая школа. Москва. 1970. 608р.
15. Липова И.М., Кузнецова Г.А., Макаров Е.С. Изучение метамиктного состояния цирконов и циртолитов // Геохимия. 1965. Vol. 6. p. 681.
16. Поваренных А.С. Минералогия: прошлое, настоящее, будущее // Наукова думка. Киев. 1985. 160р.

17. Пятенко Ю.А. Кристаллохимическое исследование минералов редких земель // Диссертация. Ин-т геол. рудн. месторожд. петрограф. минералог. и геохим. АН СССР. М. 1968.
18. Пятенко Ю.А. О поведении метамиктных минералов при нагревании в связи с общей проблемой метамиктизации // Геохимия. 1970. Vol. 9. p. 1077-1083.
19. Расцветаева Р.К., Боруцкий Б.Е., Шлюкова З.В. Кристаллическая структура хибинского ринкита // Кристаллография. 1991. т. 36. p. 632-636.
20. Семенов Е.И., Костюнина Л.П., Кулаков М.П. В сб.: Минералогия пегматитов и гидротермалитов щелочных массивов. // Наука, 1967. 137р.
21. Соболева М.В., Пудовкина И.А. Минералы урана // Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр. Москва. 1957. 410р.
22. СПОРО-2002. СП 2.6.61168 02. Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами. М.: Минздрав России. 2002.
23. 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. p. 21-25.
24. Щапова Ю.В., Замятин Д.А., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В., Кружалов А.В. Эффекты искусственного (высокоэнергетическими ионами гелия и протонами) и естественного радиационного повреждения циркона по данным рамановской спектроскопии и электронного микронзонда // Ежегодник-2009, Тр. ИГГ УрО РАН. 2010. вып. 157. p. 345-354.
25. Юдинцев С.В. Сложные оксиды структурных типов пироклора, граната и муратаита – матрицы для иммобилизации актинидных отходов ядерной энергетики: диссертация... доктора геолого-минералогических наук: 25.00.05. // ИГЕМ РАН, Москва. 2009. 283р.
26. Anderson E.B., Burakov B.E., Pazukhin E.M. High-Uranium Zircon from

- "Chernobyl Lavas" // *Radiochimica Acta*. 1993. Vol. 60. p. 149-151.
27. Becquerel A. H. Sur les radiations émises par phosphorescence // *Comptes rendus*. 1896. Vol. 22. p. 501-503.
28. Bellatreccia F., Della Ventura G., Williams C.T., Lumpkin G.R., Smith K.L., Colella M. Non-metamict zirconolite polytypes from feldspathoids-bearing alkali-syenitic ejecta of the Vico volcanic complex (Latium Italy) // *Europ. J., Mineral.* 2002. Vol. 14. p. 809-820.
29. Boatner L.A. Letter to the US department of energy, office of basic energy sciences, division of material sciences on 28 April 1978. Dealing possible uses of monazite as an alternative to borosilicate glass.
30. Bogdanov R.V., Batrakov Y.F., Puchkova E.V., Sergeev A.S., Burakov B.E. Study of Natural Minerals of U-Pyrochlore-Type Structure as Analogues of Plutonium Ceramic Waste-Form // *Mat. Res. Soc. Sym. Proc. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXV*. 2002. Vol. 713. p. 295-302.
31. Brögger W.C. *Z. Kristallogr.* 1890. Vol. 16. p. 65-69.
32. Brögger W.C. *Amorf: salmonsens store illustrerede konversationslexikon 1*. 1893. p. 742.
33. Burakov B.E., Ojovan M., Lee W.E. *Crystalline materials for actinide immobilisation* // Imperial College Press. 2011. 215p.
34. Burakov B.E. A Study of High-Uranium Technogenous Zircon (Zr,U)SiO₄ from Chernobyl "Lavas" in Connection with the Problem of Creating a Crystalline Matrix for High-Level Waste Disposal // *Proc. Int. Conf. SAFE WASTE'93*, Avignon, France. 1993. Vol. 2. p. 19-28.
35. Byers C.D., Jercinovic M.J., Ewing R. C. and Keil K. Basaltic glass: an analogue for the evaluation of the long-time stability of the nuclear waste from borosilicate glasses // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1985. Vol. 44. p. 583-590.
36. 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.

37. Cao Qiuxiang; Krivovichev S.V., Burakov B.E., Liu Xiaodong. Natural metamict minerals as analogues of aged radioactive waste forms // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2014 (in press).
38. Capitani G.C., Leroux H., Doukhan J.C., Rios S., Zhang M., Salje E.K.H. A TEM investigation of natural metamict zircons: structure and recovery of amorphous domains // Phys. Chem. Minerals. 2000. Vol. 27. p. 545-556.
39. Caurant D., Loiseau P., Majerus O., Aubin Chevaldonnet V., Bardez I., Quintas A. Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes, Nova, New York. 2009. 359p.
40. Clinard F.W.Jr., Hobbs L.W., Lands C.C., Peterson D.E., Rohr D.L., Roof R.B. Alpha-decay self-irradiation damage in ²³⁸Pu-substituted zirconolite. // J. Nucl. Mater. 1982, Vol. 105. p. 248-256.
41. Donald I.W., Metcalfe B.L., Taylor R.N.J. The immobilization of high level radioactive waste using ceramics and glasses // Journal of materials science. 1997, Vol. 32. p. 5851-5887.
42. Ebbinghaus B., VanKonynenburg R.A., Ryerson F.J., Vance E.R., Stewart M.W.A., Jostons A., Allender J.S., Rankin T., Gongdon J. Ceramic formulation for the immobilization of plutonium // Proc. Int. Symp. Waste Management'98, Tucson, AZ, USA, CD-ROM, Rep. 1998. p. 65-04.
43. Ewing R.C. Metamict columbite re-examined // Mineralogical magazine. 1976. Vol. 40. p. 898-899.
44. Ewing R.C., Haaker R. F. The metamict state: Implications for radiation damage in crystalline waste forms // Nuclear and Chemical Waste Management. 1980. Vol. 1. p. 51-57.
45. Ewing R.C., Chakoumakos B.C., Lumpkin G.R., Murakami T. The metamict state // Mater. Res. Soc. Bull. 1987. Vol. 12(4). p. 58-66.
46. Ewing R.C., Chakoumakos B.C., Lumpkin G.R., Murakami T., Gregor R.B., Lytle F.W. Metamict minerals: Natural analogues for radiation damage effects in ceramic nuclear waste forms // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1988. B32. p. 487-497.

47. Ewing R. C. and Lutze W. High-level nuclear waste immobilization with ceramics // *Ceramics International*. 1991. Vol. 17(5). p. 287-293.
48. Ewing R.C. The metamict state: 1993 – centennial // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1994. B91. p. 22-29.
49. Ewing R.C., Meldrum A., Wang L.M., Weber W.J., Corrales L.R. Radiation effects in zircon // *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochem.* Eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. 2003. Vol. 53. p. 387-425.
50. Ewing R.C., Weber W.J., Lian Jie. Nuclear waste disposal-pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides // *Applied Physics*. 2004. Vol. 95. p. 5949-5971.
51. Ewing R. C., Weber W.J. Actinide waste forms and radiation effects // *The Chemistry of the actinide and transactinide elements*. Springer Netherlands. 2011. p. 3813-3887.
52. Exharos G.J. Induced swelling in radiation damaged $ZrSiO_4$ // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1984. B1. p. 538-541.
53. Farnan I. and Salje E.K.H. The degree and nature of radiation damage in zircon observed by ^{29}Si nuclear magnetic resonance // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 89. p. 2084-2090.
54. Farnan I. Balan E. Pickard C.J. Mauri F. The effect of radiation damage on local structure in the crystalline fraction of $ZrSiO_4$: investigation the ^{29}Si NMR response to pressure in zircon and reidite // *American Mineralogist*. 2003. Vol. 88. p. 1663-1667.
55. Farnan I. Cho H. Weber W.J. Quantification of actinide α -radiation damage in minerals and ceramics // *Nature*. 2007. Vol. 445. p. 190-193.
56. Galli E., Alberti A. The crystal structure of rinkite // *Acta Cryst.* 1971. Vol. 27. p. 1277-1284.
57. Geisler T., Zhang Ming, Salje Ekhard K.H. Resrystallization of almost fully amorphous zircon under hydrothermal conditions: an infrared spectroscopic study // *J. Nuclear Materials*. 2003. Vol. 320. p. 280-291.
58. Geisler T., Burakov B., Zirlin V., Nikolaeva L., Poml P. A Raman

- spectroscopic study of high-uranium zircon from the Chernobyl “lava” // *Eur. J. Mineral.* 2005. Vol. 17. p. 883-894.
59. Gorz H. Microprobe studies of inclusions and compilation of minor and trace elements in zircons from the literature // *Chemie der Erde.* 1974. Vol. 33. p. 326-357.
60. Gossner B. and Kraus O. Beitrag zur Kenntnis der Wöhlerit- und der mosandrit-gruppe // *Centralbl. Mineral. Abt A. Jahrg.* 1934. p. 72-79.
61. Gottardi G. X-ray crystallography of rinkite // *American Mineralogist.* 1966. Vol. 51. p. 1529-1535.
62. Hamberg A. *Geol. För. Förh.* 1914. Vol. 36. p. 31.
63. Heinrich E. Wm. Radioactive columbite // *American mineralogist.* 1962. Vol. 47. p. 1363-1379.
64. Holland H.D. in *Nuclear Geology: A symposium on nuclear phenomena in the earth sciences* // (John Wiley & Sons, Inc., New York) 1954. p. 175.
65. Hurley P.M., Fairbairn H.W. Radiation damage in zircon – a possible age method // *Geol. Soc. America. Bull.* 1953. Vol. 64. p. 659-673.
66. Krivovichev S.V. *Minerals as advanced materials I.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008.
67. Lu Haiping, Wang Rucheng, Lu Xiancai. The structural and chemical stability of zircon: the study of nuclear-waste disposal analogous mineral // *Earth Science Frontiers.* 2003. Vol. 10(2). p. 403-410 (in Chinese with English abstract).
68. Lumpkin G. R., Ewing R. C. Alpha-decay damage in minerals of the pyrochlore group // *Phys Chem Minerals.* 1988. Vol. 16. p. 2-20.
69. Lumpkin G. R., Ewing R. C. Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Microlite subgroup // *American Mineralogist.* 1992. Vol. 77. p. 179-188.
70. Lumpkin G. R., Ewing R. C. Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Pyrochlore subgroup // *American mineralogist.* 1995. Vol. 80. p. 732-743.

71. Lumpkin G. R., Ewing R. C. Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Betafite subgroup // *American mineralogist*. 1996. Vol. 81. p. 1237-1248.
72. Lumpkin G. R. Alpha-decay damage and aqueous durability of actinide host phases in natural System // *Journal of nuclear materials*. 2001. Vol. 289. p. 136-166.
73. Lumpkin G. R., Smith K. L., Gieré R., Williams C. T. Assessing the geochemical behavior of crystalline nuclear waste forms using natural analogues // In R. Gieré, P. Stille, Eds, *Waste and environment, a geochemical perspective*, Special publication, Geological Society of London. 2004. Vol. 236. p. 89-111.
74. Lutze W. and Ewing R. C. (Eds.) *Radioactive waste forms for the future*, Noth-Holland Physics Publishing, the Netherlands. 1988. 778p.
75. Maas R., Kinny P.D., Williams I.S., Froude D.O., Compston W. The Earth's oldest known crust: A geochronological and geochemical study of 3900-4200 Ma old detrital zircons from Mt. Narryer and Jack Hills, Western Australia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1992. Vol. 56. p. 1281-1300.
76. McKown H.S., Smith D.H., Eby R.E., Christie W.H. Differential lead retention in zircons: Implications for nuclear waste containment // *Science*. 1982, Vol. 216. p. 296-298.
77. Meldrum A., Boatner L.A., Weber W.J., Ewing R. C. Radiation damage in zircon and monazite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. Vol. 62. p. 2509-2520.
78. Murakami T, Chakoumakos B.C., Ewing R.C., X-ray powder diffraction analysis of alpha-event radiation damage in zircon ($ZrSiO_4$) // *Advances in Ceramics*. 1986. Vol. 20. p. 745-753.
79. Murakami T., Chakoumakos B.C., Ewing R.C., Lumpkin G.R., Weber W. J. Alpha-decay event damage in zircon // *Amer. mineral*. 1991. Vol. 76. p. 1510-1532.
80. Nasdala L., Wenzel M., Vavra G., Irmer G., Kober B., Wenzel M.

- Metamictization of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2001. Vol. 141. p. 125-144.
81. Orlova A. I., Kitaev D. B., Lukinich A. N., Tomilin S. B., Lizin A. A., Kulikov I. A., Samsonov V. E. Phosphate monazite- and $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP)-like ceramics containing uranium and plutonium // *Czechoslovak Journal of Physics* . 2003. Vol. 53. p. 665-670.
82. PaBst A. The metamict state // *J. Mineralogical society of America.* 1952. Vol. 37. p. 137-157.
83. Pilipenko A.T., Shevchenko L.L., Patselyuk V.A. Infrared spectra of some nioium minerals // *Journal of Applied Spectroscopy.* 1971. Vol. 14. p. 638-643.
84. Poirot I., Kot W.K., Shalimoff G., Edelstein N.M., Abraham M.M., Finch C.B., Boatner L.A. Optical and EPR investigations of Np^{4+} in single crystals of ZrSiO_4 // *Phys. Rev.* 1988. B37. p. 3255-3264.
85. Poirot I., Kot W.K., Edelstein N.M, Abraham M.M., Finch C.B., Boatner L.A. Optical study and analysis of Pu^{4+} in single crystals of ZrSiO_4 // *Phys. Rev.* 1989. B39. p. 6388-6394.
86. Raison P.E. Haire R.G., Sato T., Ogawa T. Fundamental and technological aspects of ac-tinide oxide pyrochlores: Relevance for immobilization matrices // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1999. Vol. 556. p. 3-10.
87. Ringwood A. E. Safe disposal of high-level nuclear reactor wastes: a new strategy // Australian national university press, Canberra, Australia. 1978. 64p.
88. Ringwood A.E., Kesson S.E., Reeve K.D., Levins D.M., Ramm E.J. Synroc // *Radioactive waste forms for the future*, eds. Lutze W. and Ewing R.C. Elsevier Science Publisher. 1988. p.233-344.
89. Robinson Keith, Gibbs G.V., Ribbe P.H. The structure of zircon: a comparison with garnet // *Ame. Mineral.* 1971. Vol. 56. p. 782-790.
90. Ruschel K., Nasdala L., Rhede D., Wirth R., Lengauer C. L., Libowitzky E. Chemical alteration patterns in metamict fergusonite // *Eur. J. Mineral.* 2010. Vol. 22. p. 425-433.

91. Sahama G., Hytönen Kai. Unit cell of mosandrite, johnstrupite and rinkite // Geol. Foren. Forhandl. Stockholm. 1957. Vol. 79. p. 791-796.
92. Sahama G. Identity of calcium rinkite and götzenite // American Mineralogist. 1960. Vol. 45. p. 221-224.
93. Sobolev I.A., Stefanofsky S.V., Yuditsev S.V., Nikonov B.S., Omelianenko B.I., Mokhov A.V. A study of melted Synroc doped with simulated high-level wastes // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1997. V. 465. p. 363-370.
94. Stackelberg M.V., Rottenbach E. Z. Kristallogr. 1939. Vol. 102. p. 173 and 207.
95. Stefanovsky S.V., Yuditsev S.V., Nikonov B.S., Omelianenko B.I., Ptashkin A.G. Mura-taite-based ceramics for actinide waste immobilization // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1999. Vol. 556. p. 121-128.
96. Stefanovsky S.V., Yuditsev S.V., Giere R., Lumpkin G.R. Nuclear waste forms. // Energy, Waste, and the Environment: A Geochemical Prospective, eds. Giere R. and Stille P., Geol. Soc. London, Special Publ. 2004. Vol. 236. p. 37-63.
97. Tomasic N., Gajovic A., Bermanec V., Su D.S., Linaric M.R., Ntaflos T., Schlogl R. Recrystallization mechanisms of fergusonite from metamict mineral precursors // Phys Chem Minerals. 2006. Vol. 33. p. 145-159.
98. Vance E.R., Anderson B.W. Study of metamict Ceylon zircons // Mineralogical magazine. 1972. Vol. 38. p. 605-613.
99. Vegard L. Results of crystal analysis // Philos. Mag. 1916. Vol. 32. p. 65-96.
100. Weber W.J., Turcotte R.P., Bunnell L.R., Roberts F.P., Westsik J.H. Radiation effects in vitreous and devitrified simulated waste glass. // Ceramics in Nuclear Waste Management, eds. Chikala T.D. and Mendel J.E., CONF-790420, National Technical Information Service, Springfield, Virginia. 1979. p. 294-299.
101. Yakovenchuk V., Ivanyuk G., Pakhomovsky Y., Men'shikov Y. Khibiny // Laplandia minerals. 2005. 466p.
102. Yuditsev S.V., Ioudintseva T.S., Mokhov A.V., Nikonov B.S.,

Konovalov E.E., Perevalov S.A., Stefanovsky S.V., Ptashkin A.G., Glagovskiy E.M., Kouprin A.V. Study of pyrochlore and garnet-based matrices for actinide waste produced by a self-propagating high-temperature synthesis // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2004, Vol. 807. p. 273-278.

103. Zhang Ming, Salje E.K.H., Ewing R.C. Infrared spectra of Si-O overtones, hydrous species, and U ions in metamict zircon: radiation damage and recrystallization // J. Phys.: Condens. Matter. 2002, Vol.14. p. 3333-3352.