

СОСТАВ И СТРУКТУРА РЯДА ПРИРОДНЫХ МОНАЦИТОВ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОЗОНДА И РАМАНОВСКОЙ МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ

*В. С. Вохмякова¹, Ю. В. Шапова¹, С. Л. Вотяков¹, В. В. Хиллер¹, О. Л. Галахова¹,
Э. Г. Вовкотруб², В. Н. Стрекаловский²*

¹ – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

² – Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Монацит – ортофосфат «легких» РЗЭ (La,Ce,Nd)PO₄, минерал-геохронометр, перспективный материал для захоронения радиоактивных отходов, кристаллическая структура которого подвергается радиационной деструкции. Рамановская спектроскопия и микроспектроскопия – перспективный метод диагностики радиационных повреждений в минералах, в частности, для минерала циркона установлена влияние степени радиационного повреждения и дозы облучения на характеристически колебаний SiO₄-тетраэдров и соответствующие линии в спектрах. Представляется, что в отличие от циркона, зависимость спектроскопических параметров от степени радиационного беспорядка в монаците должна быть более сложной, поскольку для последнего характерна также химическая (нерадиационная) разупорядоченность, обусловленная высоким содержанием примесных элементов; кроме того, радиационное повреждение монацита может сопровождаться одновременным частичным восстановлением его структуры вследствие более низких критических температур аморфизации фосфатов по сравнению с силикатами.

Цель работы – изучение состава и радиационных дефектов структуры ряда природных монацитов различного возраста и генезиса.

Образцы и методы исследования. Серия природных образцов различного возраста и генезиса (пробы монацитов из коллекций сотрудников ИГГ УрО РАН А. А. Краснобаева, Т. А. Осиповой и др.); образец, подвергнутый искусственному облучению высокоэнергетическими ионами гелия и протонами с энергиями 3МэВ флюенсом $3 \cdot 10^{15}$ – $3 \cdot 10^{16}$ ионов/см² (классический циклотрон У-120, физико-технический факультет УГТУ-УПИ). Локальная спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановский микрозонд Renishaw, возбуждение аргоновым лазером с длиной волны 514.5 нм, диаметр лазерного луча 1 мкм). Элементный анализ (электронно-зондовый микроанализатор Cameca SX 100, ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока 250 нА, диаметр пучка электронов на образце 2 мкм). Порошковая рентгенография (дифрактометр XRD-7000, Cu K α -линии возбуждения).

Результаты. Изучен химический состав и кристаллохимические особенности образцов (состав редкоземельных элементов, наиболее вероятные способы изоморфного вхождения примесей, возможности формирования твердых растворов); изучены колебательные свойства монацитов методом рамановской микроспектроскопии; выполнены тестовые рентгенографические измерения с целью установления степени радиационного повреждения структуры. Проведен сравнительный анализ редкоземельной специализации образцов; установлено, что во всех исследованных пробах суммарное содержание La, Ce и Nd составляет порядка 0.75–0.80 ат./форм. ед; проанализировано соотношение La, Ce и Nd в различных образцах. Содержание Y в пробах не превышает 0.07 ат./форм. ед. Суммарное содержание Th и U в пробах варьирует в достаточно широких пределах – от 0.02 до 0.12 ат./форм. ед. Для большинства исследованных образцов наблюдается корреляция между суммарным содержанием (Th+U) и (Si+Ca) (рис. 1); этот факт согласуется с известными представлениями о двух вариантах изоморфного вхождения четырехвалентных радиоактивных элементов Th и U в подрешетку трехвалент-

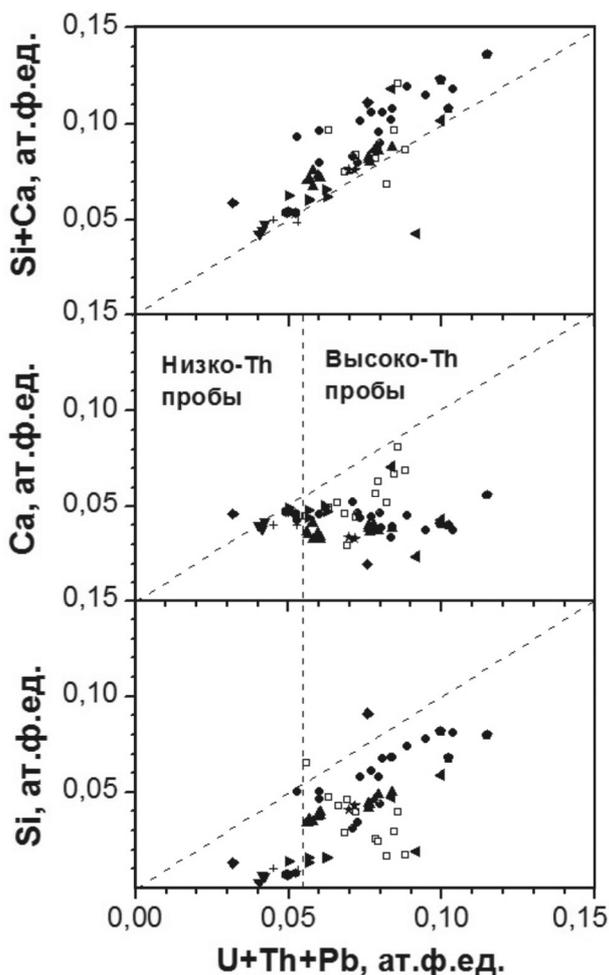


Рис. 1. Соотношение содержаний (Th+U+Pb) и Si, Ca в монацитах.

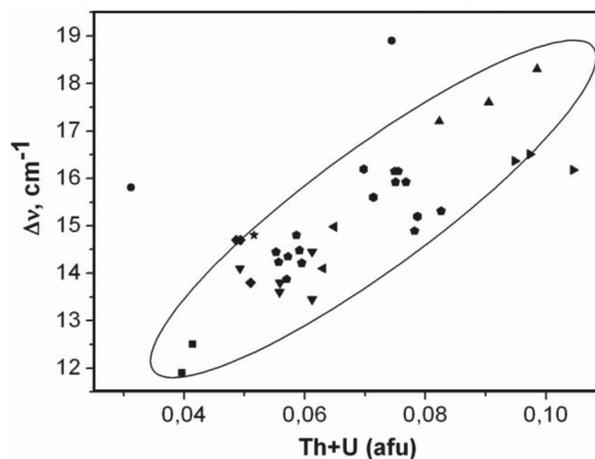


Рис. 2. Зависимость ширины полосы $\nu_1(\text{PO}_4)$ рамановского спектра от содержания (Th+U) в монацитах.

ных РЗЭ: $\text{Th}^{4+}/\text{U}^{4+}+\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{PЗЭ}^{3+}$ и $\text{Th}^{4+}/\text{U}^{4+}+\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{PЗЭ}^{3+}+\text{P}^{5+}$; показано, что в низкоторийевых монацитах доминирует первый, а в высокоторийевых – второй вариант замещений. Сделано предположение о том, что наблюдаемые отклонения корреляционной зависимости от идеального соотношения $\text{Th}+\text{U}+\text{Pb} = \text{Si}+\text{Ca}$ в ряде образцов могут быть связаны с нарушением замкнутости их U-Th-Pb-системы. Показано наличие химической зональности для большинства исследованных образцов.

Изучены локальные рамановские спектры монацитов в точках, соответствующих точкам анализа химического состава; определены значения частоты и спектральной ширины полосы локализованных симметричных валентных колебаний структурных группировок PO_4 ; установлен факт роста ширины указанной полосы с ростом содержания Th и U (рис. 2). Обсуждаются возможные физические причины изменения колебательных характеристик PO_4 – тетраэдров в монаците с ростом содержания радиоактивных элементов (искажения PO_4 – тетраэдров, наличие напряжений, структурная и композиционная неупорядоченность). Для исследования структурного разупорядочения радиационной природы выполнены рентгенографические исследования образца монацита, характеризуемого средним ($14\text{--}15 \text{ см}^{-1}$) уширением рассматриваемой полосы и средним содержанием Th и U (0.06–0.08 ат./форм. ед.). Анализ формы дифракционного максимума, соответствующего отражению (200) монацита, показал неэлементарность этого пика и возможность сосуществования в образце двух монацитовых «фаз» с различной степенью радиационного повреждения. Установлено, что облучение данного образца ионами гелия флюенсом $3 \cdot 10^{16}$ ион/см², имитирующее высокодозное альфа-облучение, в пределах погрешности измерения не приводит к изменению колебательных параметров PO_4 -тетраэдров.

Высказано предположение о суммарном влиянии радиационного и химического видов разупорядочения на характеристики рамановских микроспектров монацита.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН № 23 «Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов», а также в рамках интеграционной программы УрО РАН «Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов

в фосфатных и силикатных минералах и стеклах», при поддержке грантов РФФИ № 09-05-00513 и 10-05-00326.