

СТРУКТУРНОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ МОНАЦИТОВ: СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

Ю. В. Щапова, С. Л. Вотяков, В. В. Хиллер, С. П. Главатских, О. Л. Галахова

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, shchapova@igg.uran.ru

Монацит LnPO_4 (где Ln – «легкие» лантаноиды Ce, La, Nd, Pr) – минерал-геохронометр для изотопного U-Pb и химического датирования, индикатор термодинамических условий образования и преобразования пород, перспективная матрица для иммобилизации радиоактивных отходов. Для практических применений монацита важны корректные оценки замкнутости его U,Th-Pb подсистемы. Последняя в значительной степени определяется термодинамической стабильностью и степенью структурного совершенства минерала. В монаците, обладающем высокой изоморфной емкостью, разупорядочение структуры может быть связано не только с эффектами радиационного повреждения при распаде радиоактивных примесей (метамиктизации), как, например, в цирконе, но и с нарушениями ближнего и дальнего порядка химической природы, возникающими при замещениях катионов. Оба типа разупорядочения играют важную роль в формировании физико-химических свойств минералов: они могут приводить к «расширению» структуры; накоплению упругих напряжений и растрескиванию; снижению механической прочности и твердости; падению химической стойкости; росту диффузионной способности катионов. Взаимосвязь состава, степени разупорядочения и замкнутости U,Th-Pb подсистемы монацита находится на начальной стадии изучения.

Цель работы – изучение состава, особенностей изоморфизма, зональности, структурного разупорядочения радиационной и химической природы и анализ возможностей прогнозирования на этой основе степени замкнутости U,Th-Pb подсистемы природных монацитов.

Методы исследования: локальный анализ состава с помощью электронного микроскопа (Cameca SX 100), рамановская микроспектроскопия (Renishaw, возбуждение аргоновым лазером 514 нм, пространственное разрешение 1–2 мкм, спектральное разрешение 3.5 см^{-1}), рентгеновская дифрактометрия (SHIMADZU XRD-7000, Cu K α , порошковые пробы).

Объекты исследования: кристаллы монацита размером 1 см из гранитных пегматитов Адуйского массива, район пос. Озерное (Средний Урал, коллекция В. А. Губина) как в исходном состоянии, так и после лабораторного облучения поверхностей ионами гелия (циклотрон УрФУ, энергия 3 МэВ, флюенс $3 \cdot 10^{16}$ ион/см²) и отжига при температурах до 1000 °С. Состав и колебательные спектры анализировали в одних и тех же точках поверхности кристалла.

Дифракционные исследования монацитов использованы для качественной характеристики степени их кристалличности, также выполнены определения постоянных решетки. В монаците регистрируются острые рефлексы достаточно высокой интенсивности, характерные для его моноклинной структуры (пространственная группа $P2_1/n$), что указывает на высокую степень кристалличности образца. В то же время некоторые из них несколько уширены, в частности, рефлексы (200) в области $2\theta = 27^\circ$ (ширина $\sim 0.2^\circ$), что может быть следствием неоднородности структуры. Постоянные решетки исходного образца, определенные по 9 рефлексам, составляют $a = 6.7896 \text{ \AA}$, $b = 6.9956 \text{ \AA}$, $c = 6.4796 \text{ \AA}$, $\beta = 103.86^\circ$, что близко данным для природных проб [Ni et al., 1995]. Фиксируется присутствие небольшого количества фазы ксенотима. Изохронный отжиг

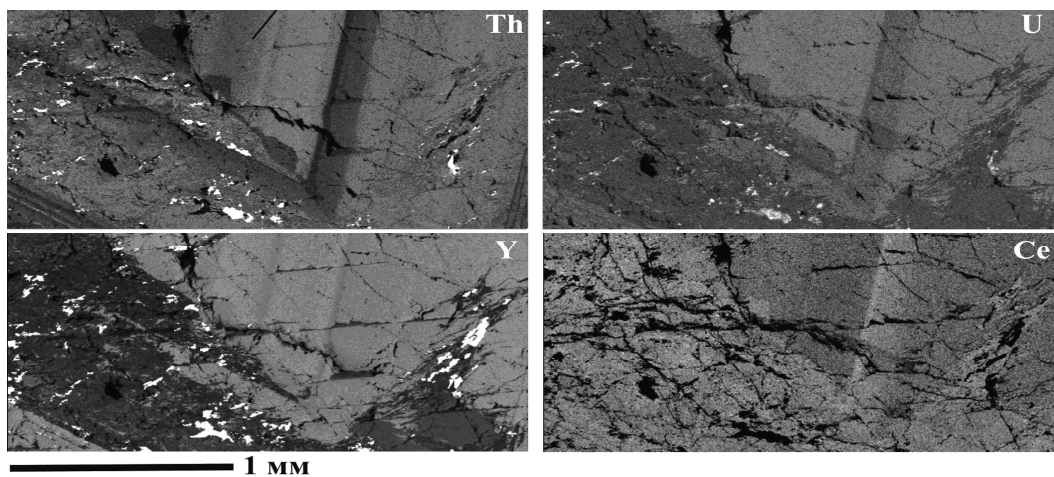


Рис. 1. Участок образца монацита в лучах тория, урана, иттрия и церия с выраженной зональностью двух типов.

образца в восстановительной атмосфере при температурах от 25 до 1000 °С показал уменьшение объема элементарной ячейки от 298.80 до 295.20 Å³, что, по-видимому, связано с отжигом радиационных повреждений образца.

Состав, зональность, особенности изоморфизма. Состав монацита: Ce₂O₃ = 24.03–29.98; La₂O₃ = 11.53–14.50; Nd₂O₃ = 9.15–11.23; Pr₂O₃ = 2.43–3.26; Sm₂O₃ = 1.67–2.29; ThO₂ = 4.21–12.35; UO₂ = 0.03–0.84; PbO = 0.05–0.16; SiO₂ = 0.54–1.72; Y₂O₃ = 0.54–3.59; CaO = 0.22–1.28 мас. % (данные по 100 аналитическим точкам). Кристалл обнаруживает ярко выраженную зональность двух типов (рис. 1). Центральная часть монацита характеризуется высокими содержаниями Y и U, в ней выделяются концентрические зоны с вариациями содержания Th; периферия кристалла, имеющая вид зон неправильной формы, существенно обеднена Y и U, в ней фиксируются многочисленные включения YPO₄ и CaTh(PO₄)₂. Характер соотношения примесей различен в центральной части и на периферии кристаллов: в центральной части доминирует чералитовый (2LREE³⁺ → Th⁴⁺+Ca²⁺) тип изоморфизма, а на периферии – хаттонитовый (LREE³⁺+P⁵⁺ → Th⁴⁺(U⁴⁺)+Si⁴⁺) тип (рис. 2); при этом их вклады соизмеримы. В центральной области концентрация кальция практически постоянна, и вариации Th в концентрических зонах роста обеспечиваются, в основном, вариациями концентрации Si. В периферийных областях вариации Th в большей степени скоррелированы с вариациями Ca. Большое число трещин, пор, включений на периферии образца при их малом количестве в центральной части согласуется с предположением о различии условий кристаллизации центральной и периферийной областей.

Условие полной зарядовой компенсации примесей $\delta = (\text{Si} + \text{Ca})/(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb}) = 1$ может служить формальным кристаллохимическим критерием сохранности состава монацита и замкнутости его Th-U-Pb-системы. Для большинства точек анализа отношение δ составляет 0.95–1.05 (т.е. отклонение δ от 1 не превышает 5 %); для малой части точек на периферии кристалла $\delta = 0.90$ –0.95 (т.е. имеется избыточная концентрация Th + U + Pb); для малой части точек в центре кристалла $\delta = 1.05$ –1.10 (недостаточная концентрация Th + U + Pb). Таким образом, формальный кристаллохимический критерий свидетельствует о малости нарушения замкнутости Th-U-Pb подсистемы исследуемого монацита.

Структурное разупорядочение монацита исследовано по данным рамановской микроспектроскопии; структурно-чувствительными параметрами спектров являются значения частоты и ширины полос локализованных и решеточных колебаний; они определяются размерными характеристиками структурных единиц, наличием напряжений, структурной и композиционной неупорядоченностью кристалла. Ширина наиболее интен-

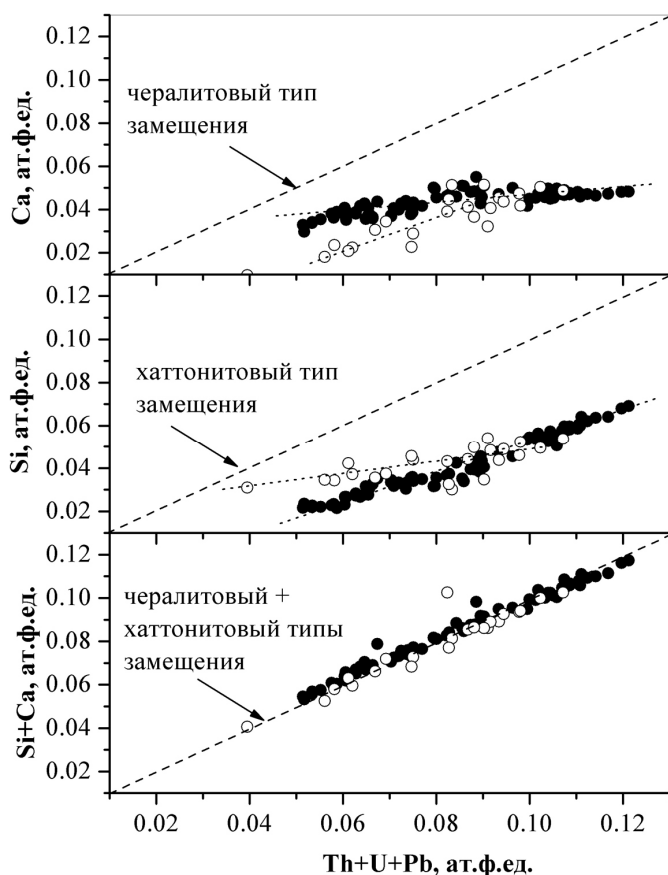


Рис. 2. Особенности изоморфизма: соотношение Si, Ca, (Si + Ca) и (Th + U + Pb). 1, 2 – центральная и периферийная области кристалла.

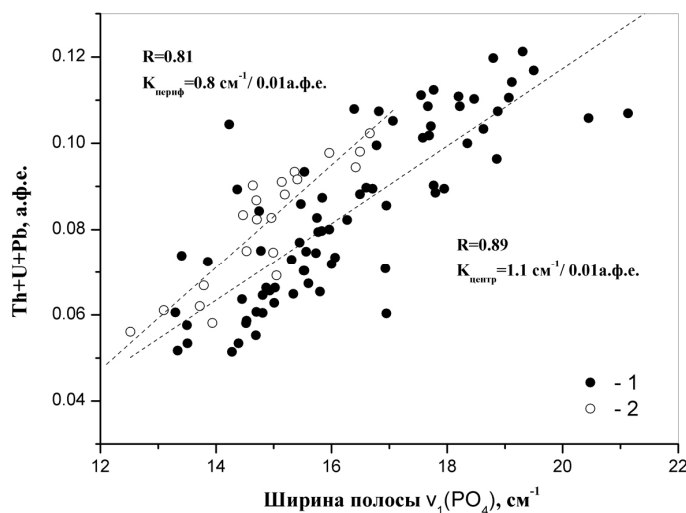


Рис. 3. Соотношение ширины пика $\nu_1(\text{PO}_4)$ и содержания Th в монаците. 1, 2 – центральная и периферийная зоны кристалла.

Полученные результаты проанализированы с точки зрения их информативности для анализа замкнутости U,Th–Pb подсистемы монацита. На рисунке 4 показано соотношение величины параметра δ со степенью структурного разупорядочения (шириной пика $\nu_1(\text{PO}_4)$) и точечными значениями химического возраста монацита. Можно предполагать,

сивного пика $\nu_1(\text{PO}_4)$ собственных симметричных валентных колебаний фосфорнокислородных тетраэдров при $971\text{--}974\text{ см}^{-1}$ составляет $12\text{--}20\text{ см}^{-1}$, что типично для монацитов средней степени радиационного разупорядочения [Seydoux-Guillaume et al., 2002]. Значительные вариации ширины линии (рис. 3) при изменении концентрации изоморфных примесей в образце позволяют предполагать существенную роль химической (нерадиационной) составляющей уширения спектров (физической причиной этого эффекта является рост степени искажения структуры вокруг PO_4 -тетраэдров при изоморфных замещениях в соседних полиэдрах LnO_9 , особенно при гетеровалентных замещениях Th^{4+} , U^{4+} , Pb^{2+} , $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$). Для изоморфных примесей Th «коэффициент уширения» линии – 0.9 и $1.2\text{ см}^{-1}/0.01\text{ а.ф.е.}$ в центральной и периферической частях монацита, соответственно. В синтетических твердых растворах $(\text{La}_{1-2x}\text{Th}_x\text{Ca}_x)\text{PO}_4$ этот коэффициент $0.3\text{ см}^{-1}/0.01\text{ а.ф.е.}$ [Podor, 1995], что свидетельствует о наличии в природном кристалле дополнительных вкладов в разупорядочение. Отметим, что при одинаковом диапазоне вариаций содержания Th для точек центральной зоны ширина линий $\nu_1(\text{PO}_4)$ выше, чем для периферии кристалла; этот факт указывает на более высокую степень разупорядочения центра по сравнению с периферией и согласуется с выводами о различии их условий кристаллизации. Можно предполагать, что причиной дополнительного (по отношению к химическому) вклада в уширение спектров центральной зоны являются радиационные повреждения.

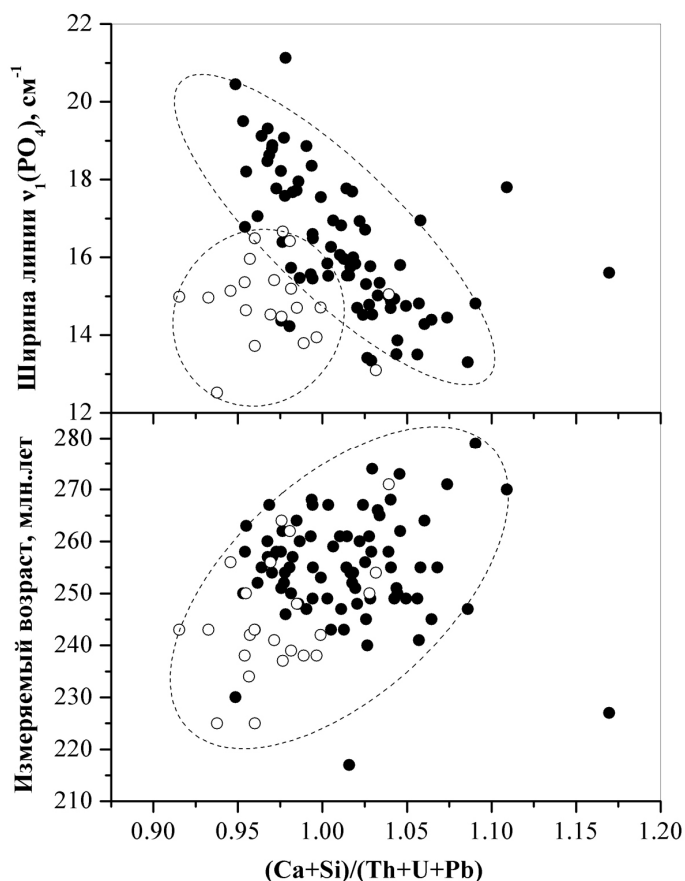


Рис. 4. Соотношение величины параметра δ со степенью структурного разупорядочения (шириной пика $\nu_1(\text{PO}_4)$) и точечными значениями химического возраста монацита.

что зональность в центре кристалла отражает эволюцию состава расплава и композиционного равновесия с минералообразующей средой в процессе кристаллизации минерала. На основании данных о высокой степени структурного упорядочения, избыточной концентрации Th+U+Pb по сравнению с Si+Ca, особенностях изоморфизма, наличии фазовых включений сделан вывод о существенном вторичном термохимическом преобразовании периферийной зоны монацита (возможны процессы рекристаллизации, растворения-осаждения) и нарушении в ней сохранности геохронологической информации.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (госконтракт № 02.740.11.0727), программ Президиума РАН №20, 23, УрО РАН «Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в ряде оксидных, силикатных и фосфатных минералов как основа для геохронометрических построений и создания материалов для утилизации высокоактивных долгоживущих радионуклидов» и грантов РФФИ № 09-05-00513, 11-05-00035.

Литература

- Ni Y., Hughes J. M., Mariano A. N. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures // Amer. Miner. 1995. V. 80. P. 21–26.
- Podor R. Raman spectra of the actinide-bearing monazites // Eur. J. Mineral. 1995. V. 7. P. 1353–1360.
- Seydoux-Guillaume A. M., Wirth R., Nasdala L., Gottschalk M., Montel J. M., Heinrich W. An XRD, TEM and Raman study of experimentally annealed natural monazite // Phys. Chem. Minerals. 2002. V. 29. P. 240–253.