

锆英石的抗 γ 射线辐照能力和 Rietveld 结构精修*

卢喜瑞^{1)†} 崔春龙¹⁾ 张 东²⁾ 陈梦君¹⁾ 杨岩凯¹⁾

1) (西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室, 绵阳 621010)

2) (中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

(2010 年 1 月 5 日收到; 2010 年 10 月 26 日收到修改稿)

为研究放射性核素固化介质备选矿物锆英石的抗 γ 射线辐照结构稳定性, 以澳大利亚锆英石为研究对象, 通过 ^{60}Co 源 γ 射线辐照装置对样品施以 1728 kGy 的 γ 射线辐照. 利用 X 射线荧光光谱仪、扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对样品的元素含量、 γ 射线辐照前后的微观形貌及物相变化进行表征, 同时利用 Rietveld 方法对 γ 射线辐照前后的样品进行了结构精修. 结果表明: 澳大利亚锆英石经 1728 kGy 剂量的 γ 射线辐照后未发生物相变化, 射线辐照前后样品的晶胞参数仅发生了 10^{-4} Å 量级的变化, 样品辐照后表面形貌未发现被明显损伤迹象. 表明 γ 射线对锆英石晶体结构无序化程度影响有限, 锆英石具有较好的抗 γ 射线辐照结构稳定性.

关键词: 锆英石, γ 射线, 辐照, Rietveld 结构精修

PACS: 89.60.Ec

1. 引言

锆英石 (ZrSiO_4 , $I41/amd$, $Z = 4$) 是岩浆岩、沉积岩和变质岩中常见的岛状硅酸盐副矿物^[1,2], 理论组成为 62.7wt% 的 ZrO_2 和 32.8wt% 的 SiO_2 ^[3]. 锆英石的基本结构是由平行于 a 轴的共边 ZrO_8 三角十二面体链和平行于 c 轴的 SiO_4 四面体与 ZrO_8 十二面体交替排列的链所组成^[4]. 在结构中, SiO_4 四面体呈孤立状, 彼此借助 Zr^{4+} 相联结, 且二者在 c 轴方向相间排列. Zr^{4+} 的配位数为 8, 呈由立方体特殊畸变而成的 ZrO_8 多面体. 整个结构也可视为由 SiO_4 四面体和 ZrO_8 多面体连接而成, 其晶体结构模型见图 1.

由于锆英石具有较高的热分解温度、优良的热震性能、较小的热膨胀系数和较好的化学稳定性等卓越性能, 同时可以将锕系核素作为晶格的组成部分固定在晶格中, 普遍认为它是固化高放废物中锕系核素的理想固化介质材料, 因而引起了从事核废物处理研究工作的学者们极大关注^[5,6]. 但目前

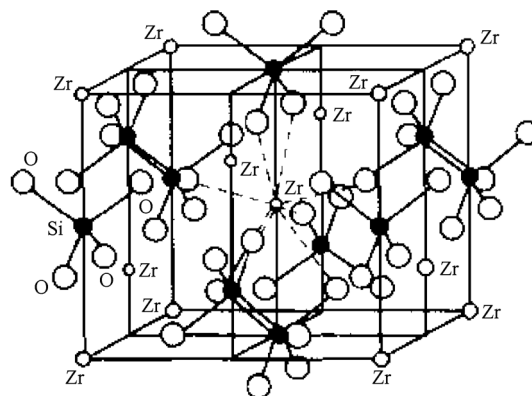


图 1 锆英石晶体结构模型图

为止国内对于利用锆英石矿物作为固化基材进行核废物处理方面的研究工作鲜见报道. 当锆英石中包容一定量的 Pu, U 和 Th 等放射性核素时, 它们在衰变过程中会产生大量的 α , β 和 γ 射线, 并伴随有核的反冲作用等效应发生, 这一切都会影响到晶体结构的稳定性^[7,8]. 当辐射剂量达到一定的极限值时就会导致晶体结构的瓦解. 目前, 已在结构破坏

* 国家高技术研究发展计划 863 计划重点课题 (批准号: 2009AA050703), 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金 (批准号: 10676030) 和西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室项目 (批准号: 10zxnk03) 资助的课题.

† E-mail: luxiruimvp116@163.com

较严重的锆英石中发现大量 U^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} 和 Si^{4+} 等离子以 UO_2 , ThO_2 , ZrO_2 和 SiO_2 等氧化物的形式存在, 普遍认为是辐照所致. 对于 α 和 β 衰变所引起的晶体结构损伤, Ewing 和 Weber 等已开展了大量研究工作^[5,6,9-14], 但对衰变过程中所产生的 γ 射线对锆英石晶体结构稳定性的影响很少见到报道. 对此, 本研究以 20 倍左右将 $ZrSiO_4$ 分解为 ZrO_2 和 SiO_2 剂量的 γ 射线对澳大利亚锆英石进行射线辐照实验, 利用 X 射线荧光光谱仪、扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对样品的元素含量、射线辐照前后物相及微观形貌变化状况进行表征, 同时利用 Rietveld 方法对 γ 射线辐照前后的样品进行了结构精修, 探讨 γ 射线对锆英石晶体结构稳定性的影响, 进而为开展放射性废物的锆英石固化提供一些必要的科学性数据.

2. 实 验

2.1. 样品处理

利用超晋达超声设备公司生产的 CJD-1006AF 型小型超声波清洗器对广东省佛山市辉澳锆英粉厂提供的澳大利亚锆英石分别在酒精和蒸馏水中清洗 5—10 min, 然后将样品放入杭州蓝天化验仪器厂生产的 SFG-01B 型电热恒温干燥箱中, 在 70℃ 条件下干燥 24 h. 最后将样品过 120 目标准筛, 收集 ≥ 120 目样品备用, 将所收集的样品命名为 TG, 具体原料处理流程图详见图 2.

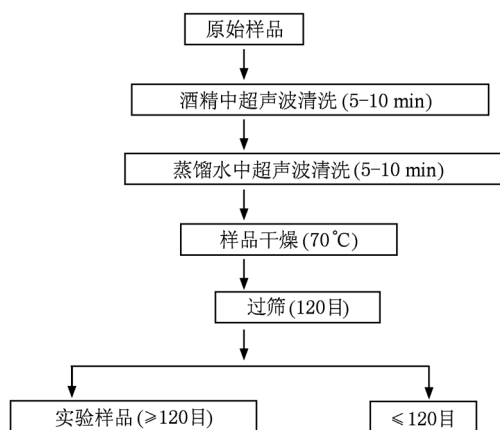


图2 原料处理流程图

2.2. γ 射线辐照

利用四川科学城钴源辐照技术有限责任公司

所提供的 ^{60}Co 源 γ 射线辐照装置在空气中对 TG 样品实施 γ 射线辐照实验, 设定辐照剂量为 1728 kGy; 射线能量为 1.33 MeV; 辐射源活度为 29×10^4 Ci (1.03×10^{16} Bq); 辐射源排列方式为单板源; 剂量测试系统为重铬酸银化学剂量测试系统; 剂量计为低重铬酸银化学剂量计, 辐射后所获得的样品命名为 FG. 利用重铬酸银化学剂量测试系统对样品实际所受到的辐射剂量进行测试, 得出样品实际所接受辐照剂量为 1728 kGy.

2.3. 样品测试

取一定量经研磨细化后的 TG 样品, 利用荷兰帕纳科公司生产的 Axios 型 X 射线荧光光谱仪对 TG 进行元素分析, 测试条件为压片法 (硅酸盐压片法定量程序测定). 取少量未经研磨的 TG 和 FG 样品, 用导电胶带将其固定, 经喷金处理后利用英国 Leica 生产的 S440 扫描电子显微镜对 TG 和 FG 样品进行镜下研究. 利用荷兰帕纳科公司生产的 X'pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪对 TG 和 FG 样品进行实验测试. 实验条件: Cu 靶; 管压 40 kV; 管流 40mA; X' Celerator 超能探测器; 扫描方式: 连续扫描; 狭缝系统 DS1/2°, SS0.04rad, AAS5.5 mm; 扫描范围为 3°—80°; 步宽 0.02°; 每步停留 10 s.

3. 结果与讨论

3.1. γ 射线辐照剂量选取

当锆英石作为高放废物固化体对核废物进行处理时, 在包容一定量的 Pu, U 和 Th 等放射性元素的情况下, 由于它们在衰变过程中会产生大量的 α , β 和 γ 射线, 并伴随有核的反冲作用等效应发生, 这一切都会影响到晶体结构的稳定性. 当辐射剂量达到一定的极限值时就会导致晶体结构的瓦解. 目前, 已在结构破坏较严重的天然锆英石中发现大量 U^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} 和 Si^{4+} 等离子以 UO_2 , ThO_2 , ZrO_2 和 SiO_2 等氧化物的形式存在, 普遍认为是辐照所致. 故本研究所使用的 γ 射线辐照剂量以导致 $ZrSiO_4$ 分解为 ZrO_2 和 SiO_2 所需要的能量值为依据, 适当对其剂量值进行选取. 根据化学反应的焓变公式

$$\Delta_r H_m^\theta (298.15 \text{ K}) = \sum_B (P_B \Delta_f H_m^\theta)_{\text{产物}} - \sum_B (R_B \Delta_f H_m^\theta)_{\text{反应物}}$$

$$= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\theta(B), \quad (1)$$

$\Delta_f H_m^\theta(298.15 \text{ K})$ 为标况下反应的标准摩尔焓变 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); $\Delta_f H_m^\theta$ 为物质的标准摩尔生成焓 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); P_B 为产物在方程式中的计量系数; R_B 为反应物在方程式中的计量系数; ν_B 为化学反应计量系数.

反应 $\text{ZrSiO}_4 \xrightarrow{298.15\text{K}, p^\theta} \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ 的 $\Delta_r H_m^\theta(298.15 \text{ K})$ 为

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\theta(298.15 \text{ K}) \\ = \Delta_f H_{m, \text{ZrO}_2}^\theta + \Delta_f H_{m, \text{SiO}_2}^\theta - \Delta_f H_{m, \text{ZrSiO}_4}^\theta \\ = 15.481 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned} \quad (2)$$

研究中所使用的 γ 射线剂量值为 $3.13 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 合 1728 kGy , 约为 $\Delta_r H_m^\theta(298.15 \text{ K})$ 的 20 倍. 因此, 选用剂量理论上足够导致 ZrSiO_4 分解为

ZrO_2 和 SiO_2 .

γ 光子为波长较短的电磁波, 能量通常为 2—1200 keV, 故研究选择 1.33 MeV 的中能 γ 光子为辐照射线进行研究. 辐照剂量率设定为 $164.18 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$, 则每摩尔锆英石每秒种所受 γ 光子辐照数目 N 为

$$N = H \cdot E_r^{-1} = 2.32 \times 10^{12} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad (3)$$

H 为 γ 射线辐照剂量率 ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$); E_r 为 γ 光子能量 (J).

3.2. 元素分析

本研究所用的锆英石样品为澳大利亚锆英石, 通过 XRF 对 TG 进行测试分析所得结果如表 1 所示. 通过表 1 可以看出: 实验样品中除了含有 Zr, Si 和 O 以外还含有 Hf, Al, Ti, S, Y, Fe, Bi, K, P, Tl 和

表 1 TG 全元素分析结果

	ZrO ₂	SiO ₂	HfO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	Y ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	Tl ₂ O ₃	Na ₂ O
含量/wt%	79.87	17.40	1.50	0.42	0.23	0.16	0.15	0.12	0.06	0.04	0.02	0.02	0.02

Na 11 种杂质元素.

3.3. 形貌分析

TG 和 FG 样品的 SEM 图片如图 3 所示. 通过 SEM 图片可以看出, 研究所使用的澳大利亚锆英石粒度主要集中在 100—200 μm 左右, 表面比较光

滑, 由于长期的地质破坏作用导致晶棱不明显, 形貌主要以卵状为主. 通过 γ 射线辐照后所获得样品 FG 的 SEM 图片可以看出, 研究样品经大剂量 γ 射线辐照后表面没有出现裂纹等结构遭受明显破坏的迹象, 表面形貌依然很光滑完整, 未出现明显变化.

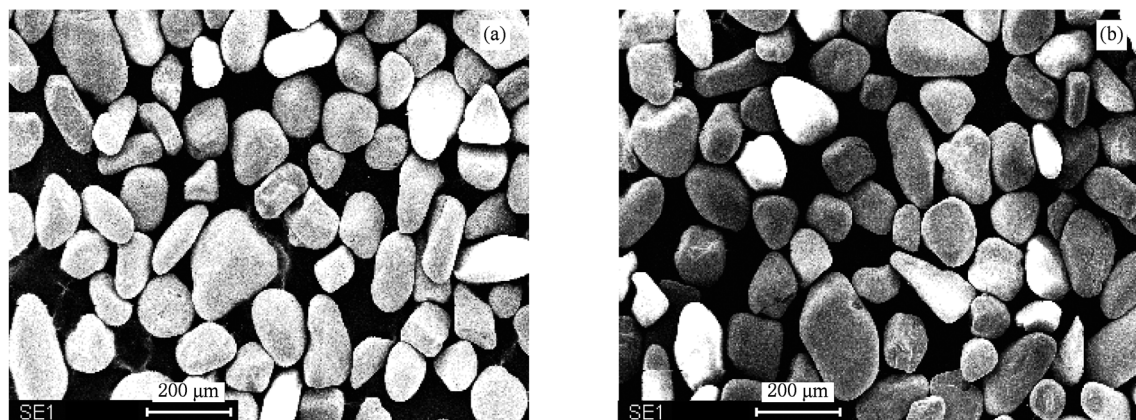


图 3 TG 和 FG 样品 SEM 图片 (a)TG; (b)FG

3.4. 物相分析

TG 和 FG 样品的 XRD 衍射图谱如图 4 所示, 通

过图 4 可以看出: TG 样品为单一的锆英石物相, 由于衍射峰线的宽度较窄, 而且比较尖锐, 通过峰形可以推断样品具有较高的结晶度. 通过 FG 的 XRD 图

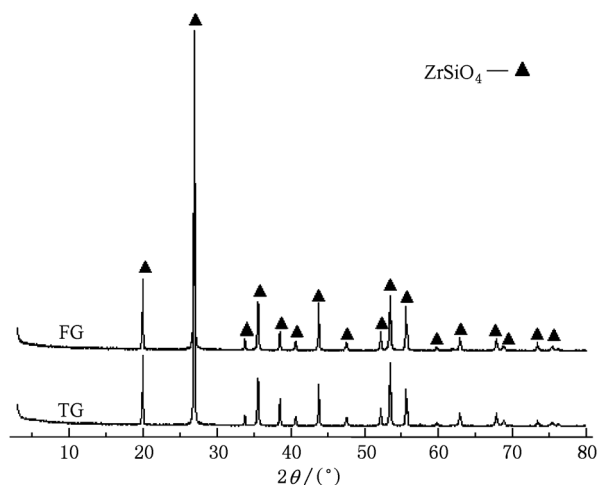


图4 TG 和 FG 样品 XRD 曲线

谱可以发现,样品经 1728 kGy 大剂量的 γ 射线辐照后未有新的物相产生,且射线辐照前后样品的 XRD

曲线强度和峰形均未出现明显变化,表明大剂量的 γ 射线辐照未导致样品出现物相变化, γ 射线辐照对锆英石结构无序化程度影响能力有限。

3.5. Rietveld 结构精修

利用 Rietveld 结构精修方法对 TG 和 FG 样品的物相进行结构精修,精修初始结构模型见参考文献[15—18],精修结果如表 2 所示.通过表 2 可以看出,射线辐照前后样品晶胞参数变化值分别为 $\Delta a = \Delta b = 0.0001 \text{ \AA}$, $\Delta c = -0.0001 \text{ \AA}$, $\Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma = 0^\circ$,基本集中在 $\pm 10^{-4} \text{ \AA}$ 量级,这种变化是非常微弱的,且 ΔV 的变化值仅为 $0.0035 \text{ \AA}^3$,这已经落入常规 XRD 衍射法测量的晶格常数误差范围之内,可以看出虽然在实验中使用了大剂量的 γ 射线对样品实施辐照,但射线对样品晶胞参数变化的影响十分有限。

表 2 TG 和 FG 晶胞参数计算结果

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$	$V/\text{\AA}^3$	$R/\text{wp}\%$
TG	6.6071	6.6071	5.9935	90	90	90	261.6389	13.442
FG	6.6072	6.6072	5.9934	90	90	90	261.6424	12.686

4. 结 论

1. 研究用锆英石经 1728 kGy 的 γ 射线辐后表面形貌未发现被明显损伤迹象。

2. γ 射线辐照前后样品未发生物相变化,仍为单一的锆英石物相。

3. 利用 Rietveld 结构精修方法对 TG 和 FG 样品的物相进行结构精修发现:射线辐照前后研究样品的晶胞参数仅发生了 $10^{-4} \text{ \AA}$ 量级微弱变化,且 ΔV 的变化值仅为 $0.0035 \text{ \AA}^3$ 。

4. γ 射线对锆英石结构无序化程度影响能力非常有限,锆英石作为放射性核素固化介质备选矿物具有较好的抗 γ 射线辐照结构稳定性。

[1] Lu H P, Wang R C, Lu X C 2003 *Earth Science Frontiers* **10** 403 (in Chinese) [卢海萍、王汝成、陆现彩 2003 地学前缘 **10** 403]
 [2] Han S Y, Xu Y X, Wang F Q 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 149 (in Chinese) [韩世莹、眭云霞、王福泉 1991 物理学报 **40** 149]
 [3] Zhang Z 1988 *Special Casting and Nonferrous Alloys* **3** 47 (in Chinese) [张 湛 1988 特种铸造及有色合金 **3** 47]
 [4] Robinson K, Gibbs G V, Ribbe P H 1971 *American Mineralogist* **56** 782
 [5] Weber W J, Ewing R C, Catlow C R A 1998 *Journal of Materials Research* **13** 1434
 [6] Ewing R C, Weber W J, Clinard F W 1995 *Progress in Nuclear Energy* **29** 63
 [7] Ewing R C 2001 *The Canadian Mineralogist* **39** 697

[8] Zhang Chunliang, WANG Ju, SU Kun 2006 *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering* **25** 750
 [9] Weber W J 1991 *Radiation Effects and Defects in Solids* **115** 341
 [10] Ming Z, Salje E K H 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** 3057
 [11] Weber W J, Ewing R C, Meldrum A 1997 *Journal of Nuclear Materials* **250** 147
 [12] Ewing R C 1976 *Science* **192** 1336
 [13] Weber W J 1991 *Radiation Effects and Defects in Solids* **115** 341
 [14] Carrez P, Forterre C, Braga D 2003 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **211** 549
 [15] Cordierite, Koepke J, Schulz H 1986 *Physics and Chemistry of Mineral* **13** 165
 [16] Tan G T, Chen Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1702 (in Chinese)

[谈国太、陈正豪 2007 物理学报 56 1702]

State Communications 72 507

[17] Hazen R M, Finger L W, Hemley R J, Mao H K 1989 *Solid*[18] Dollase W A 1965 *Zeitschrift fur Kristallographie* 121 369

Capability of resisting γ -ray irradiation and Rietveld structure refinement of zircon^{*}

Lu Xi-Rui^{1)†} Cui Chun-Long¹⁾ Zhang Dong²⁾ Chen Meng-Jun¹⁾ Yang Yan-Kai¹⁾

1) (National Defense Key Discipline Lab of Nuclear Waste and Environmental Safety, SWUST, Mianyang 621010, China)

2) (Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang 621900, China)

(Received 5 January 2010; revised manuscript received 26 October 2010)

Abstract

In order to investigate the structural stability for zircon in mothball waste form of radionuclide to resist γ -ray irradiation, the zircon crystals, which are collected from Australia, are studied. The crystal grains are irradiated by a ^{60}Co γ -ray source with 1728 kGy doses. The chemical compositions of zircons are analyzed by X-ray fluorescence spectrometry (XRF). Moreover, phases, structures and microstructures of the samples before and after γ -ray irradiation are characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that the new phases are not found in the crystals before and after γ -ray irradiation with 1728 kGy. The crystal cell parameters change by 10^{-4} Å before and after irradiation. Moreover, no obvious damage to the structure is found in the zircon irradiated by γ -ray with 1728 kGy dose. So, the zircon possesses a better capability to resist γ -ray irradiation which hardly influence the degree of disorder for zircon.

Keywords: zircon, γ -ray, irradiation, Rietveld structure refinement

PACS: 89.60.Ec

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program ("863" Program) of China (Grant No. 2009AA050703), the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the China Academy of Engineering Physics (Grant No. 10676030), and the National Defense Key Discipline Lab of Nuclear Waste and Environmental Safety of Southwest University of Science and Technology (Grant No. 10zxnk03).

[†] E-mail: luxirui@vip116@163.com