

作为核废料载体锆石缺陷结构的能量学研究

何 涌

(中国地质大学材料科学与化学工程学院 武汉 430074)

Cormack A N

(New York State College of Ceramics at Alfred University, Alfred, NY, 14802, USA)

摘要 用原子模拟技术拟合锆石某些物理性质的实验值获得了锆石平衡结构模型的势能参数。在锆石平衡结构的基础上,结构中基本点缺陷及其形成能和结构无序态及其形成能得到了详细研究。锆石中Pu、U和Th与Zr的类质同象替代方式及其类质同象形成热的研究发现,组分为Pu75 mol%—Zr25 mol%处存在一不混溶间隔,这表明锆石中放射性核素的荷载量应小于50mol%。

关键词 锆石,核废料载体,原子模拟技术,缺陷结构

中图分类号 P57, G618

核废料,尤其是其中的放射性核素(Pu、U、Th)的处理和处置问题一直没有得到很好地解决^[1,2]。玻璃作为第一代高放射性核废料载体材料已显露出许多弱点^[1],而结晶陶瓷质载体形式作为第二代载体材料已经或正在出现^[3]。经过近几年关于钚废料固定处理的研究,尤其在新的核废料处理方法(深孔埋藏法^[1,2])提出后,锆石作为Pu(U、Th)的载体得到了更多的关注。锆石天然地含有放射性物质,并具有许多优异性质,甚至在玻璃化状态也有很好的耐久性,高的化学稳定性和低的溶解率,所有这些已在实验室^[2,4,5]和漫长的地质年代中得到了证实^[6,7]。作为核废料载体,锆石的性质显然比玻璃体要好得多^[4]。

在Holland和Gottfred^[5]研究的基础上,锆石玻璃化的三阶段理论已被广泛接受。X光衍射分析(XRD)^[5,8]、透射显微分析(TEM)^[9,10]、选择区域电子衍射分析(SAED)^[11]和高分辨透射电子衍射分析(HRTED)^[11]等技术被用来对锆石的玻璃化过程作了大量观察研究。当前对锆石玻璃化过程的认识是:放射性元素衰变放出的 α 粒子和反弹核使结构的局部产生空位和晶隙离子(位移穗),随着放射性总剂量的增加,这些分离的位移穗互相重迭,进而摧毁整个周期结构。在1400℃下,锆石的有序结构得到恢复。但是,至今尚没有一个与之相适应的理论模型,甚至连锆石中Frenkel无序的能量学数据也没有,即上述过程的描述仅仅是一种设想^[1-8]。正如Bursill和McLaren^[10]指出,电子显微镜技术不能分辨这些分离的空位和晶隙离子。本工作用原子模拟技术系统研究了锆石和含Pu、U、Th锆石中点缺陷的类型及能量学、内部无序态及其能量学和Pu、U、Th替代Zr的固溶体形成热。

1 锆石的晶体化学

1.1 结构特征

空间群 $I4_1/a\bar{m}$; 晶格常数^[12] $a = b = 0.6607\text{nm}$, $c = 0.5982\text{nm}$ 。 $Z = 4$ 。 $CN_{Zr} = 8$, $CN_{Si} = 4$,

第一作者:何涌,男,1955年出生,1978年毕业于武汉地质学院(中国地质大学),现从事矿物学和矿物材料学专业工作,副教授,理学博士

收稿日期:2000-12-12

[ZrO₈]三角十二面体共棱形成平行 *a* 轴的链;[SiO₄]四面体与 2 个[ZrO₈]共棱平行 *c* 轴相联。锆石结构中有两种孔隙:第 1 种为不规则孔隙,记作(1),即平行 *c* 轴分布的结构通道;第 2 种为八面体孔隙,记作(2)。

1.2 化学组成和性质

天然锆石的组分相当复杂^[13,14],这里仅考虑结构构成离子和与锆石玻璃化有关的离子,即 Pu⁴⁺、U⁴⁺ 和 Th⁴⁺。因此,锆石的晶体化学式为(Zr,Pu,U,Th)SiO₄。式中的 4 种阳离子都可以形成独立的端元晶相,即 ZrSiO₄、USiO₄、ThSiO₄ 和 PuSiO₄,而且,同具锆石结构。除了 PuSiO₄^[15]外,其它 3 种都已在自然界中发现,它们分别是锆石、羟硅铀石^[6]和钍石^[16]。天然锆石中,U 和 Th 的含量分别可达 7wt% 和 10wt%^[14]。在 USiO₄-ThSiO₄-ZrSiO₄ 系列中存在不混溶间隔^[17],其中 U 和 Th 对 Zr 的稳定固溶体替代量分别为 4mol% 和 <4mol% ±,而它们的不稳定替代量达 35mol%^[2,14],可见 U-Th-Zr 在锆石中的关系并不清楚。由于含 Pu10wt% (8.1 mol%)的锆石已经合成出来,所以 Pu 可以大量替代 Zr 被认为是可能的^[4]。含 U 10wt% 的锆石也已合成成功^[18]。

正常锆石弹性常数的观测值^[19]列于表 1。

表 1 锆石中有关物理性质的计算值和实测值
Table 1 Both calculated and experimental values of relative properties in zircon

	(× 10 ¹² dyn/cm ²)					
	C ₁₁	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆	C ₁₂	C ₁₃
计算的弹性常数 Calculated elastic constants	4.500	5.093	1.128	0.108	0.628	1.777
观察的弹性常数 Observed elastic constants	4.2377	4.900	1.136	0.485	0.703	1.495
晶格能 Lattice energy/eV	-237.824					

2 原子模拟技术

我们采用经过很好验证的程序^[20],它们已在广泛的无机固体物质中得到了相当成功的应用。本模拟计算采用的是 Born-Mayer 模型,其中原子间的相互作用力主要由 3 个部分组成:静电或库仑力、描述离子靠近时电子云重叠产生的斥力和范德华力。这些力是晶格能的主要贡献者,故晶格能的势能表达式为

$$U_L = \sum q_i q_j / r_{ij} + A \exp(-r_{ij}/\rho) - Cr_{ij}^{-6} \tag{1}$$

式中,后两项通常归于短程力范畴,所谓短程力在此指两体相互作用力。由于三体和多体相互作用力仅在具有很高共价键成分的物质中起主要作用,所以本研究没有考虑。因荷电缺陷会显著地极化其周围的离子,故离子的极化效应也考虑在所用的模型中。电子壳模型(Shell model)^[21]被用来处理锆石的介电性质。电子壳模型把离子看成一个由核和壳组成的系统,核和壳由一根力常数 *k* 的弹簧相连。壳只含最外层的价电子,质量集中在核上,壳只作绝热响应。显然,当外电场施加在模型上时,核和壳将分离并形成偶极矩。在电子壳模型中,极化率 α 由下式给出

$$\alpha = Y^2/k \tag{2}$$

式中,*Y* 为壳电荷,*k* 为合谐弹簧力常数。

当一个固体的势能模型确定后,该固体的结合能或晶格能可直接用 Eward 加和的方式获

得。对晶格能微分就可以获得晶体的基本性质,如弹性常数和介电常数张量以及平衡结构。平衡结构对后来计算点缺陷引起的晶格弛豫十分重要。模拟中涉及的基本性质是总应变和晶胞内的基本应变,这两个应变用来测量单位晶胞内离子间的净残余相互作用,当这两应变等于零时,所得的模型为最好。通常通过弛豫离子坐标和格子矢量来平衡结构,以彻底消除这两种应变。

CASCADE 程序^[22]被用来计算缺陷能量。该程序的特点是:当一个点缺陷引入晶格后,结构中的对称性便失去了,周期边界条件也不再有用,这时采用两域的方法来处理之^[21]。在这里,缺陷被认为位于晶体的中心,其周围的区域被分成内外两域,域 I 和域 II。本研究中的域 I 有离子 230 余个。域 II 将缺陷周围稍远区域处理成介电连续体,因为缺陷引起的晶体极化将通过 Mott – Littleton 理论转化为原子位移^[23]。两域之间有一个界面域 IIA,以保证上述两域之间的连续性。

3 结果与讨论

从一些成功的模拟计算中选择出几套势能参数^[24-26],并用它们去拟合锆石的结构和物理性质。比较计算结果与实验值,从中选出一套能产生最佳吻合的势能参数,其结果列于表 2。这套势能参数使所建模型的总应变和基本内应变为有效零。计算出的晶格能和弹性常数列于表 1。从表 1 可见,弹性常数的计算值和实验值吻合得很好。计算的平衡构型的晶格常数和结构坐标列于表 3。表 3 中结构坐标的原点为 2/m。表 3 的数据显示计算的晶格常数在 *a* 轴方向有所收缩,而在 *c* 轴方向有所延伸。计算和实验单位晶胞体积分别为 0.255nm³ 和 0.261nm³。玻璃化锆石的实验资料表明,当结构从结晶态向玻璃态转变时,结构沿 *c* 轴的膨胀率比 *a* 轴方向要大^[5,8],这似乎表明锆石结构的 *c* 轴方向较 *a* 轴方向能够承受更大的结构变化。就该现象而言,计算结果与实验观察符合良好。因此,表 2 和表 3 中的势能参数和计算值是合理的。

表 2 模拟所用的势能参数(电子壳模型)

Table 2 Potential parameters used in the simulation (shell model)

	<i>A</i>	<i>ρ</i>	<i>C</i>		<i>γ</i>	<i>k</i>
Si ⁴⁺ – O ²⁻	1283.9073	0.3205	10.6616	Si ⁴⁺ – Si ⁴⁺	+4.000	9999999.99
Zr ⁴⁺ – O ²⁻	958.869	0.376	0.00	Zr ⁴⁺ – Zr ⁴⁺	+4.000	9999999.99
Pu ⁴⁺ – O ²⁻	2283.38	0.3538	0.00	Pu ⁴⁺ – Pu ⁴⁺	+4.000	9999999.99
Th ⁴⁺ – O ²⁻	2202.1	0.3570	0.00	Th ⁴⁺ – Th ⁴⁺	+4.000	9999999.99
U ⁴⁺ – O ²⁻	2246.85	0.3553	0.00	U ⁴⁺ – U ⁴⁺	+4.000	9999999.99
O ²⁻ – O ²⁻	22764.00	0.149	27.89	O ²⁻ – O ²⁻	-2.207	27.29

表 3 锆石的晶体常数

Table 3 Lattice parameters of zircon

晶格常数(<i>a, b, c</i>) Lattice parameters/nm 结构坐标 Structural coordinates	实验值 Observed values ^[13]			计算值 Calculated values		
	0.6607	0.6607	0.5982	0.6307	0.6307	0.6422
	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
Zr	0.00	0.75	0.125	0.00	0.75	0.125
Si	0.00	0.75	0.625	0.00	0.75	9.625
O	0.00	0.0661	0.1953	0.00	0.0644	0.1991

3.1 基本缺陷的种类及其形成热

本模型中锆石的基本点缺陷为 Si、O 和 Zr 空穴及其晶隙离子, Pu^{4+} 、 U^{4+} 、 Th^{4+} 晶隙离子和 Pu、U、Th 对 Zr 的类质同象替代。以上缺陷的形成能列于表 4。表 4 结果表明, 作为晶隙离子, 结构构成离子在两种不同空隙中的形成能相近, 而外来离子则趋向占据八面体孔隙。

表 4 锆石中基本点缺陷及其形成能

Table 4 Basic point defects and their formation energies (eV)					
$\text{V}_\text{O}^{2\bullet}$	21.095	$\text{V}_\text{Si}^{4\bullet}$	104.364	$\text{V}_\text{Zr}^{4\bullet}$	83.654
$\text{O}''_{\text{i}(1)}$	-14.293	$\text{Si}_{\text{i}(1)}^{4\bullet}$	-85.411	$\text{Zr}_{\text{i}(1)}^{4\bullet}$	-64.383
$\text{O}''_{\text{i}(2)}$	-14.414	$\text{Si}_{\text{i}(2)}^{4\bullet}$	-85.168	$\text{Zr}_{\text{i}(2)}^{4\bullet}$	-64.237
$\text{Pu}_{\text{i}(1)}^{4\bullet}$	-49.832	$\text{U}_{\text{i}(1)}^{4\bullet}$	-49.536	$\text{Th}_{\text{i}(1)}^{4\bullet}$	-49.297
$\text{Pu}_{\text{i}(2)}^{4\bullet}$	-52.062	$\text{U}_{\text{i}(2)}^{4\bullet}$	-51.771	$\text{Th}_{\text{i}(2)}^{4\bullet}$	-51.489
Pu_Zr	9.827	U_Zr	10.102	Th_Zr	10.369

3.2 结构内部无序形成能

表 5 给出锆石结构中的基本无序态及其形成能。结构中, 晶隙离子无序态的单位形成能与 Schottky 无序态的单位形成能相近, 且比其它无序态要低(除氧离子 Frenkel 无序外)。这说明当结构被扰乱时, 即在放射性粒子轰击条件下, 由空穴和晶隙离子组成的无序态将很容易形成。在此前提下, 各无序态的顺序是: 阴离子 Frenkel、晶隙离子、Schottky 和阳离子无序。在阳离子无序中, 晶隙硅离子较晶隙锆离子易形成。这意味着 Zr^{4+} 将最后离开它的结构位置, 即锆亚格子相对最稳定。上述顺序似乎显示, 在锆石结构玻璃化过程中, 结构里总存在着机会 (Zr 亚格子) 让被轰击位移的离子回到它们的结构位置上。

表 5 锆石中主要本征无序及其单位形成能

Table 5 The intrinsic disorders and their formation energies per formula (eV)		
Schottky 无序 Schottky disorder		5.76
阴离子 Frenkel 无序 Anion Frenkel disorder		3.34
阳离子 Frenkel 无序 Cation Frenkel disorder	Zr^{4+}	9.636
	Si^{4+}	9.476
	平均 Average	9.556
晶隙离子无序 Interstitial disorder		5.143

3.3 Pu^{4+} 和 Th^{4+} 替代 Zr^{4+} 的溶解热

锆石中放射性元素类质同象替代 Zr^{4+} 的形成能列于表 2 中。类质同象替代在本研究中以氧化物的形式 PuO_2 、 UO_2 、 ThO_2 和 ZrO_2 进行, 这 4 种氧化物皆为萤石型结构。与其有关的参数列于表 6 中。根据电价平衡的原则, 上述元素对 Zr 的主要替代方式有 3 种

方式 1 $\text{MO}_2 + \text{Zr}_\text{Zr} = \text{ZrO}_2 + \text{M}_\text{Zr}$ (3)

方式 2 $\text{MO}_2 + \text{Zr}_\text{Zr} = \text{ZrO}_2 + \text{M}_\text{i}^{4\bullet} + \text{V}_\text{Zr}^{4\bullet}$ (4)

方式 3 $2\text{MO}_2 + 2\text{Zr}_\text{Zr} = 2\text{ZrO}_2 + \text{M}_\text{i}^{4\bullet} + \text{V}_\text{Zr}^{4\bullet} + \text{M}_\text{Zr}$ (5)

以上 3 种方式 Pu^{4+} 替代 Zr^{4+} 的溶解热计算过程为

$\Delta H_1 = E_\text{ZrO}_2^\text{L} + E_\text{Pu}_\text{Zr} - E_\text{PuO}_2^\text{L} = 0.840\text{eV}$ (6)

$\Delta H_2 = E_\text{ZrO}_2^\text{L} + E_\text{Pu}_\text{i} - E_\text{V}_\text{Zr} - E_\text{PuO}_2^\text{L} = 25.314\text{eV}$ (7)

$\Delta H_3 = E_\text{ZrO}_2^\text{L} + \frac{1}{2}E_\text{Pu}_\text{i} - \frac{1}{2}E_\text{V}_\text{Zr} + \frac{1}{2}E_\text{Pu}_\text{Zr} - E_\text{PuO}_2^\text{L} = 13.083\text{eV}$ (8)

上述式中, $E_{MO_2}^L$ 是氧化物 MO_2 的晶格能。Pu、U 和 Th 的 3 种方式的溶解热列于表 6 中。从表 6 可见,类质同象替代方式(方式 1)是锆石结构中的最佳替代方式。

我们还计算了含 Pu(25、50、75、100mol%) 锆石的单位晶胞体积和晶格能,计算结果列于表 7。不同含 Pu 锆石的晶胞体积与其晶格能的关系见图 1。图 1 显示组分 $(Zr_{25}Pu_{75})SiO_4$ 的投点颇为异常。这与大半径离子类质同象替代小半径离子时,随数量增加,结构的内能和体积亦增加的规律相悖。我们根据上述结果进一步计算了下列类质同象反应能为

$$nPuO_2 + ZrSiO_4 = (Pu_nZr_{1-n})SiO_4 + nZrO_2 \tag{9}$$

和
$$\Delta E = [E_{Pu_nZr_{1-n}SiO_4} + E_{nZrO_2}] - (E_{nPuO_2} + E_{ZrSiO_4}) \tag{10}$$

式中, n 为 Pu 含量的摩尔数, $n = 0.00、0.25、0.50、0.75、1.00$ 。计算结果列于表 7。表 7 中的结果表明, $ZrSiO_4$ 和 $PuSiO_4$ 是稳定的结构形式,而其它的构型都是不稳定的,尤其是含 Pu75 mol% 的构型最不稳定。这表明, $PuSiO_4 - ZrSiO_4$ 系列在这个组分处存在着一个不混溶间隔。

表 6 Pu、U、Th(氧化物形式)替代 Zr 的溶解热
Table 6 Heats of solution of the substitutions
of Pu, U and Th oxides (eV)

	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3
Pu^{4+}	0.849	25.314	13.082
U^{4+}	1.123	25.65	13.365
Th^{4+}	1.391	25.887	13.64

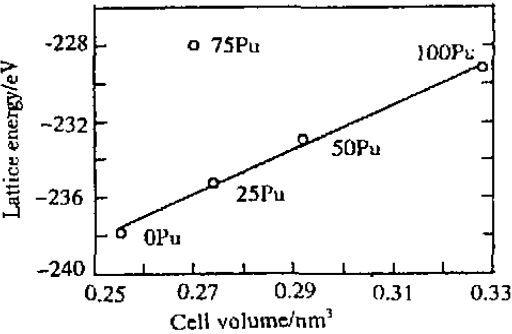


图 1 不同含 Pu 锆石单位晶胞体积
与其晶格能的关系图
Fig. 1 Plot of unit - cell volumes of the Pu - doped
zircon to their lattice energies

表 7 不同 Pu 含量锆石的晶格能、晶胞体积和类质同象反应能
Table 7 Reaction energies of solid - solution, unit - cell volumes
and lattice energies of the Pu doped zircons

	mol%	Pu	25Pu	50Pu	75Pu	100Pu
晶格能 Lattice energy/eV		-237.824	-235.203	-232.93	-228.015	-229.218
晶胞体积 Cell volume/nm³		0.255	0.274	0.292	0.270	0.328
$\Delta E/eV$		0.000	0.374	0.405	3.071	-0.373

4 结论

本工作对纯的和含 Pu、U、Th 锆石中的基本点缺陷进行了系统的能量学研究。模拟结果表明,锆石中 Schottky 和晶隙离子无序态的形成能相近,说明结构中的最佳无序态由空位和晶隙离子组成(Frenkel 无序),而且,结构无序化过程中没有组分外泄。结构构成离子和外来离子的活动顺序分别为 O^{2-} 、 Si^{4+} 、 Zr^{4+} 和 Th^{4+} (U^{4+})、 Pu^{4+} 。含 Pu 锆石相对 $ZrSiO_4$ 和 $PuSiO_4$ 较不稳定;在 Pu75 mol% 组分处, $Zr - Pu$ 系列中存在一不混溶间隔,即在制作锆石载体时,放射性元素的含量不应超过 50mol%。Zr 亚格子的相对稳定性和 Pu 离子有利于晶体有序结构的恢复的认识有利于对锆石作为核废料载体的裁制。

参 考 文 献

- 1 Weber W J, Ening R C, Angell C A, *et al.* J Mater Res, 1997, **12**:1946—1978
- 2 Weber W J, Ening R C, Lutze W. Performance assessment of zircon as a waste form for excess weapons plutonium under deephole burial conditions. In: Murphy W M, Knecht D ed. Scientific basis for nuclear waste management, Vol. 19. Pittsburgh, PA: Mater Res Soc Proc. 412, 1996. 25—32
- 3 Hayward P J, Glass - Ceramics. In: Lutze W, Ewing R C ed. Radioactive waste forms for the future. Amsterdam: North - Holland, 1989. 427—494
- 4 Ewing R C, Lutze W, Weber W J. J Mater Res, 1995, **10**:243—246
- 5 Holland H D, Gotterfreid D. Acta Crystallg, 1955, **8**:291—300
- 6 Deer, Howie, Zussman. Rock forming minerals, Vol. 6, Orthosilicates, London: Longman, 1982. 418—442
- 7 Roy R. Radioactive waste disposal, Vol. 6, The waste package. New York: Pergamon Press, 1982. 175—187
- 8 Vance E V, Anderson B W. Mineral Mag, 1972, **38**:605—613
- 9 Yada K, Tanji T, Sunagawa I. Phys Chem Minerals, 1981, **7**:47—52
- 10 Bursill L A, McLaren A C. Physic Status Solidi, 1966, **13**:311—343
- 11 Weber W J, Ewing R C, Wang L M. J Mater Res, 1994, **9**:688—698
- 12 Robinson K, Gibbs G V, Ribbe P H. Am Mineral, 1971, **56**:782—789
- 13 Murakami T, Chakoumakos B C, Ewing R C. X - ray powder diffraction analysis of α - event radiation damage in zircon ($ZrSiO_4$). In: Clark D E, White W B, Machiels A J ed. Advances in ceramics, 20: nuclear waste management II. Westville, Ohio: the American Ceramic Society Inc, 1986. 745—753
- 14 Speer J A, Zircon. In: Ribbe P H ed. Review in mineralogy, Vol. 5. Orthosilicates, Mineralogical Society of America, Washington D C. Chelsea, Michigan: BookCrafters, Inc. 1980. 67—112
- 15 Weber W J. J Mater Res, 1990, **5**:2687—2698
- 16 Taylor M, Ewing W C. Acta Cryst, 1978, **B34**:1074—1081
- 17 Mumpton F A, Roy R. Geochim Cosmochim Acta, 1961, **21**:217—238
- 18 Burakov B E, Anderson E B, Rovska V S, *et al.* Synthesis of zircon for immobilization of actinides, In: Murphy W M, Knecht D A C ed. Scientific basis for nuclear waste management. Vol. 19, Pittsburgh, PA: Mater Res Soc Proc 412, 1996. 33—40
- 19 Ozkan R M, Cartz L, Jamieson J C. J Appl Phys, 1974, **45**:556—562
- 20 Catlow C R A, Dixon M, Mackrodt W C. Interionic potentials in ionic solids. In: Catlow C R A, Mackrodt W C ed. Computer simulation of solids, Lecture notes in physics, Vol. 166. Berlin: Springer Verlag, 1982. 130—161
- 21 Dick B G, Overhauser A W. Phys Rev, 1958, **112**:90—103
- 22 Leslie M. CASCADE program, SERC Daresbury Laboratory Technical Memorandum DL/SCI / TM 31 - T, Daresbury, UK, 1982; revised in 1989
- 23 Catlow C R A, James R, Mackrodt W C, *et al.* Phy Rev, 1982, **B25**:1006—1026
- 24 Dwivedi A, Cormack A N. J Solid State Chem, 1989, **79**:218—231
- 25 Sanders A J, Leslie M, Catlow C R A. J Chem Soc Chem Commun, 1984, 1271—1273
- 26 Parker S C, Catlow C R A, Cormack A N. Acta Crysta, 1984, **B40**:200—208

Energetic study of the defect structure of zircon as a host form for nuclear waste

HE Yong

(*College of Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074*)

Cormack A N

(*New York State College of Ceramics at Alfred University, Alfred, NY, 14802, USA*)

Abstract

A set of potential parameters for modeling zircon structure by atomistic simulation techniques was obtained in this paper. A reasonable structure model of zircon was established by fitting important properties of zircon. Based on the equilibrium configuration, the formation energies of the basic point defects and the intrinsic disorders in zircon were calculated. The calculated heats of solution of substituting Pu for Zr in different ratios showed that there was an immiscible gap at the composition ratio (Pu 75mol% – Zr 25mol%), which means that the amount of substituting Pu for Zr should be confined in 50mol% when using zircon to immobilize Pu.

Key words Zircon, Nuclear waste host, Atomistic simulation technique, Defect structure

CLC P57, G618