

УДК 549.61 : 530

**А.Н. Пономаренко, А.Б. Брик,
А.Е. Гречановский, А.Л. Лариков, А.М. Калиниченко**

ФИЗИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И СВОЙСТВА МЕТАМИКТНЫХ ЦИРКОНОВ

Описаны факторы, которые влияют на процессы метамиктного распада цирконов. Проанализированы возможности разных методов, позволяющих получать информацию о механизмах метамиктизации и особенностях метамиктного состояния цирконов. При этом основное внимание уделено методам радиоспектроскопии и компьютерному моделированию. Описана физико-математическая модель дискретной аморфизации цирконов. Математические выражения, соответствующие этой модели, количественно описывают экспериментальные зависимости, полученные методом рентгеноструктурного анализа. С помощью компьютерного моделирования проинтерпретированы параметры, которые характеризуют процессы метамиктизации цирконов. Показано, что степень ковалентности химических связей существенно влияет на радиационную устойчивость минералов.

E-mail: abrik@voliacable.com

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что под метамиктным состоянием минералов понимают такое состояние, при котором минерал, сохраняя внешние морфологические признаки кристалла, не имеет регулярной кристаллической решетки, являющейся первопричиной этих морфологических признаков. Наиболее типичный представитель метамиктных минералов — циркон. Интерес к изучению процессов метамиктного распада цирконов обусловлен следующими факторами. Циркон является минералом, который активно используется в геохронологии. Информация о процессах, протекающих в этом минерале в геологическом масштабе времени, может быть полезной для совершенствования методик пробоподготовки и анализа данных, связанных с датированием геологических объектов. Изучение механизмов разрушения кристаллической решетки цирконов под действием облучения имеет большое значение для решения проблем радиационной минералогии, радиационного материаловедения и физики наноразмерных систем.

© А.Н. Пономаренко, А.Б. Брик, А.Е. Гречановский,
А.Л. Лариков, А.М. Калиниченко, 2009

Метамиктный циркон и процессы, которые ведут к разрушению кристаллографического порядка в структуре этого минерала, являются предметом интенсивных исследований на протяжении многих лет. За это время накоплен громадный объем информации как о процессах метамиктизации, так и о внутренней структуре метамиктных цирконов. Обзор достижений в этой области минералогии можно найти в монографиях [11—13], а также в работах [1—3, 6—8, 14, 16, 28, 30, 32, 33]. Несмотря на большие успехи в решении проблем, связанных с метамиктными минералами, многие важные вопросы в этой области исследований остаются изученными недостаточно. Это связано с тем, что на процессы метамиктного распада минералов одновременно могут влиять многие факторы. При этом состояние структуры метамиктных цирконов для разных комбинаций влияющих факторов может быть существенно неодинаковым. Важно отметить, что при использовании различных экспериментальных методик получаемая информация характеризует разные аспекты процессов метамиктизации, поэтому сопоставление данных, полученных разными методами, часто является не тривиальной задачей. Для даль-

нейшего прогресса в этой области необходимы комплексные экспериментальные исследования метамиктных цирконов, построение физико-математических моделей метамиктизации, а также проверка реальности этих моделей с помощью теоретических расчетов и компьютерного моделирования.

Цель данной работы — описание новых данных о свойствах метамиктных цирконов, анализ возможностей методов радиоспектроскопии в изучении этих объектов, построение физических моделей, описывающих процессы метамиктного распада цирконов, а также сопоставление компьютерных расчетов с результатами экспериментальных исследований.

2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ МЕТАМИКТНОГО РАСПАДА ЦИРКОНОВ

Циркон $ZrSiO_4$ широко распространен практически во всех типах магматических, метаморфических и осадочных пород. Как правило, циркон в указанных породах находится в акцессорном количестве [15]. В некоторых сиенитах, альбититах и мариуполитах его содержание может достигать нескольких десятков процентов [15]. Циркон довольно устойчив и накапливается в коре выветривания кристаллических пород.

Циркон кристаллизуется в тетрагональной сингонии и обладает дитетрагональной симметрией. Структура циркона (пространственная группа $I4_1/amd$) определяется цепями чередующихся тетраэдров $[SiO_4]$ и додекаэдров $[ZrO_8]$, связанных ребрами и расположенных параллельно оси (001). Химический состав циркона не постоянен. В значительных количествах в нем могут содержаться такие элементы, как U, Th, Hf, редкоземельные элементы, вода и другие примеси. Высокие значения концентрации в цирконе Hf (до единиц процентов) и радиоактивных элементов (до 10 %) обычно объясняют изовалентным изоморфным замещением циркония элементами Hf, U и Th [12, 13]. Вместе с тем предполагают также, что Th находится в цирконе в виде очень маленьких включений торита $ThSiO_4$.

Встречающиеся в природе минералы циркона принято разделять на кристаллические, полуметамиктные и метамиктные. Процесс перехода циркона в метамиктное состояние может быть обусловлен как внутренними (ав-

торадиация), так и внешними (например, бомбардировка нейтронами) воздействиями. Главным признаком перехода циркона в метамиктное состояние служит уменьшение степени совершенства его кристаллической решетки, что непосредственно фиксируется с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

Первопричиной метамиктизации природных цирконов является α -распад актиноидов ^{235}U и ^{232}Th , в результате которого образуются α -частица и ядро отдачи. В случае атома урана α -частица имеет энергию $4,5 \div 5,5$ МэВ, в то время как ядро отдачи имеет энергию $70 \div 100$ кэВ. При оценке радиационного повреждения, вызываемого различными частицами с разными энергиями, важно оценить, расходуется ли их энергия на упругие процессы (смещение атомов) или на неупругие процессы (ионизация). Это определяется относительной скоростью бомбардирующей частицы и скоростью орбитальных электронов атома-мишени. Если скорость частицы ниже скорости орбитальных электронов, то вероятность возбуждения электронной оболочки мала и большая часть энергии передается ядру атома. Однако, если скорость частицы выше, чем скорость орбитальных электронов, то будет доминировать возбуждение электронной оболочки. Существует приблизительное правило о том, что неупругие процессы значительны, если энергия бомбардирующей частицы, выраженная в кэВ, больше, чем атомный вес атома-мишени [27]. Поэтому α -частица тратит свою энергию на ионизацию, в то время как ядро отдачи тратит энергию на упругие взаимодействия.

Степень радиационного повреждения структуры циркона определяется поглощенной дозой ионизирующего излучения. Однако для цирконов в качестве меры дозы авторы радиации D удобнее использовать не поглощенную дозу, а число α -распадов U и Th в единице массы вещества (расп./г) [13]. Согласно [33], эта доза может быть определена из выражения:

$$D = 8 \frac{c_U N_A 0,9928}{M_{238} 10^3} (e^{\lambda_{238} \cdot t} - 1) + 7 \frac{c_U N_A 0,00722}{M_{235} 10^3} (e^{\lambda_{235} \cdot t} - 1) + 6 \frac{c_{Th} N_A}{M_{232} 10^3} (e^{\lambda_{232} \cdot t} - 1), \quad (1)$$

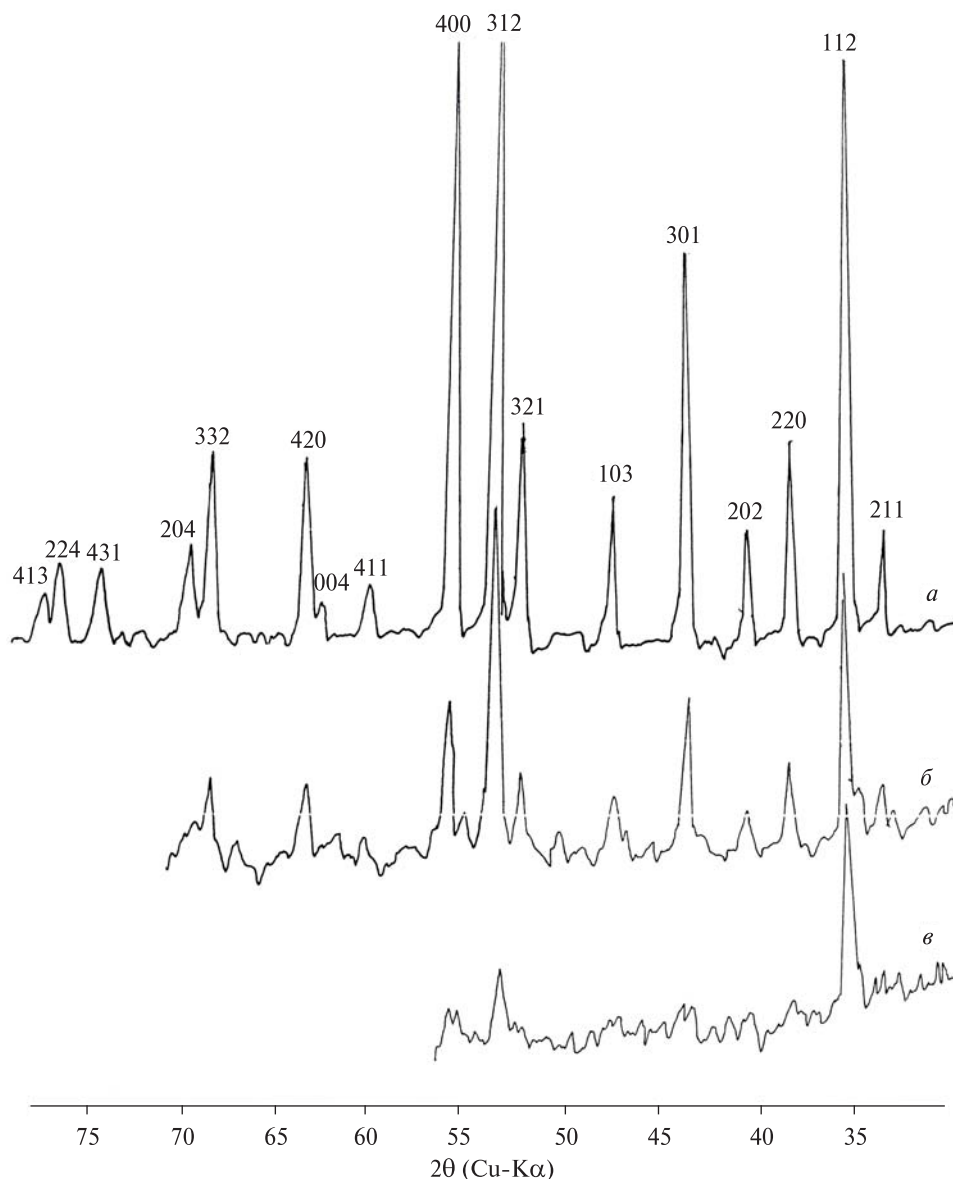


Рис. 1. Профили дифракционных линий циркона: *а* — кристаллический, *б* — полуметамиктный, *в* — метамиктный образец.

где c_U и c_{Th} — концентрации соответствующих актиноидов в миллионных долях на настоящий момент времени, N_A — число Авогадро, M_{238} , M_{235} и M_{232} — молекулярный вес материнских изотопов, λ_{238} , λ_{235} и λ_{232} — соответствующие константы распада этих изотопов. Числа 8, 7 и 6 соответствуют количеству α -частиц, возникающих при полном распаде материнских изотопов с образованием дочерних стабильных изотопов Pb.

Для объяснения взаимодействия ядра отдачи со структурой циркона были разработаны различные теории [4, 37]. В настоящее время наиболее совершенной является теория сме-

щения атомов, согласно которой воздействие различных видов излучения независимо от типа структуры сводится в основном к смещению атомов из равновесных положений в кристаллической структуре вдоль треков заряженных частиц. Согласно этой теории, взаимодействие излучения с твердыми телами представляет собой сложное явление, в котором различают первичные и вторичные процессы [4]. К числу основных первичных процессов относятся: возбуждение электронов, возбуждение атомов и смещение атомов с образованием парных дефектов Френкеля (смещенный атом — смещенный узел).

Вторичные процессы представляют собой дальнейшее возбуждение и нарушение структуры электронами и атомами, выбитыми из своих мест в результате первичных процессов [4]. При взаимодействии излучения с твердыми телами заряженные частицы могут вызвать каскадный процесс с образованием большого числа смещённых атомов и вакансий, который можно представить следующим образом. Атом, получивший при первичном соударении значительную энергию, начинает колебаться с большой амплитудой около своего положения равновесия в решетке. Такой атом передаёт энергию своим соседям, которые возбуждаются и, в свою очередь, передают энергию другим атомам и т. д. Каскадный процесс возможен в том случае, если энергия первично смещённых атомов выше пороговой величины, которая для кристаллических веществ с ионной связью в среднем равна 25 эВ [37].

Общее число атомов, смещённых из узлов решетки в результате первичных и вторичных процессов, происходящих под действием бомбардирующих частиц, может быть оценено с помощью кода *SRIM* [27]. Так, количество атомов в $ZrSiO_4$, смещённых за один акт распада ядра U^{235} α -частицей с энергией 4,6 МэВ, равно 178 атомов (в основном атомы кислорода) в конце её пути, составляющем 12 мкм, а ядром отдачи Th^{231} — 932 атома с длиной пробега 22 нм [27].

Под действием авторадии, кроме изменения степени совершенства кристаллической решетки, меняются также многие другие характеристики циркона. Параметры элементарной ячейки, плотность и оптические характеристики кристаллических и метамиктных цирконов существенно не одинаковы. Под действием авторадии параметры элементарной решетки циркона увеличиваются, а плотность уменьшается и, кроме того, имеет место значительное снижение механических характеристик циркона [12, 13].

При больших дозах авторадии ($D > 6 \times 10^{18}$ расп./г) кристаллическая структура циркона нарушается и переходит в смесь аморфных и кристаллических фаз $ZrSiO_4$, ZrO_2 и SiO_2 . Процессы восстановления кристаллической структуры циркона, стимулированные лабораторным отжигом образцов, существенно зависят от поглощенной дозы авторадии. При $D < 2 \cdot 10^{18}$ расп./г отжиг в температурном интервале 950—1100 °С при-

водит к полному восстановлению структуры циркона. При $D > 6 \cdot 10^{18}$ расп./г отжиг при указанных значениях температуры не приводит к восстановлению структуры циркона, т. к. синтез циркона из ZrO_2 и SiO_2 не происходит.

Изучение свойств метамиктных цирконов, кроме рентгеновской и электронной дифракции, проводили с помощью многих других экспериментальных методик. Большие успехи в изучении фазового состава цирконов достигнуты с помощью метода инфракрасной спектроскопии [1, 2, 8, 12, 30]. ИК-спектры кристаллических цирконов были расшифрованы в работе [1], а затем уточнены в работе [30]. Последние достижения в изучении ИК-спектров цирконов можно найти в работе [8]. ИК-спектры кристаллических цирконов в диапазоне 400—1200 cm^{-1} имеют полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями SiO_4 -тетраэдров: 435, 620, 905 и 1020 cm^{-1} . Полосы 435 и 620 cm^{-1} относятся к асимметричным деформационным колебаниям SiO_4 -тетраэдров, а полосы 905 и 1020 cm^{-1} — соответственно, к симметричным и асимметричным валентным колебаниям связи Si—O в SiO_4 -тетраэдрах [13]. Установлено, что деформационные колебания SiO_4 -тетраэдров более чувствительны к изменению степени метамиктности циркона, чем в области валентных колебаний связи Si—O. Так, в метамиктных цирконах в области деформационных колебаний, как правило, наблюдается один широкий максимум 500—520 cm^{-1} и иногда очень слабо проявляются пики, соответствующие частотам 435 и 620 cm^{-1} . Для метамиктных цирконов также характерны широкие максимумы, сдвинутые в сторону 1000 cm^{-1} , которые отвечают валентным колебаниям связи Si—O [8, 12].

Многочисленные исследования, выполненные с помощью разных методов, показывают, что зависимости степени метамиктности, свойств и фазового состава циркона от дозы авторадии носят сложный и неоднозначный характер. Эта неоднозначность обусловлена многими факторами. Эффективность процессов метамиктизации цирконов под действием авторадии в значительной степени зависит от других (нерадиоактивных) примесей в его структуре. Эти примеси, как правило, снижают устойчивость кристаллической решетки и способствуют процессам

метамиктизации. Другой существенный фактор, который затрудняет установление связи между дозой авторадииции и свойствами цирконов, обусловлен следующим. Метамиктные цирконы из-за потери ими механических свойств и появления трещин в значительной степени подвергаются воздействию вторичных геохимических процессов. Эти процессы, а также неравномерность распределения U и Th в структуре затрудняют описание процессов метамиктизации цирконов.

3. РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦИРКОНОВ

3.1. Электронный парамагнитный резонанс

Как было отмечено выше, процессы метамиктизации существенно зависят не только от радиоактивных примесей, но и от других примесных ионов, которые находятся в кристаллической структуре цирконов. Состав, количество, а также места локализации примесей в разных фазах метамиктных цирконов могут быть изучены с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Методом ЭПР можно исследовать также разного рода радиационные дефекты, которые формируются в процессе метамиктного распада, определять места локализации этих дефектов и исследовать влияние отжига на радиационные дефекты, локализованные в разных минеральных фазах метамиктных цирконов.

Методом ЭПР в образцах цирконов обнаружен и изучен широкий набор парамагнитных центров, обусловленных примесями редкоземельных элементов. Наиболее детально с помощью ЭПР в цирконах изучены парамагнитные примеси, связанные с элементами группы железа. Обзор ЭПР характеристик указанных примесных элементов, локализованных в цирконе, можно найти в работах [5, 11, 18].

При изучении метамиктных цирконов особый интерес представляют сигналы ЭПР, обусловленные не примесными, а собственными дефектами кристаллической структуры цирконов. К таким собственным дефектам относятся радикалы SiO_m^n , связанные с SiO_4 -тетраэдрами разной степени дефектности, а также ионы Zr^{3+} . Определяя количество, места локализации и механизмы формирования указанных собственных дефектов кристаллической решетки, можно получить детальную информацию о процессах метамикт-

ного распада и о свойствах метамиктных цирконов.

Имеется достаточно обширная литература по изучению методом ЭПР радикалов SiO_m^n , локализованных в структуре циркона. Однако ЭПР характеристики этих радикалов, описанные в разных работах, часто противоречивы. Противоречивость описания ЭПР характеристик цирконов, кроме субъективных, имеет также и объективные причины. Последние обусловлены тем, что сигналы ЭПР многих центров (с близкими характеристиками) наложены друг на друга и, соответственно, надежное разделение этих центров оказывается затруднительным. При решении геологических задач указанные трудности особенно ощутимы, поскольку, как правило, приходится работать с порошкообразными образцами. Кроме того, различия ЭПР характеристик центров SiO_m^n , приведенные в разных работах, могут быть обусловлены разной степенью метамиктности исследованных образцов.

Ниже описаны характеристики наиболее распространенных авторадационных центров в природных цирконах и установлены критерии выделения отдельных сигналов из суммарного сигнала порошкообразных образцов. Измерения проведены при температуре 300 К на ЭПР спектрометре трехсантиметрового диапазона ERS-231. Исследовали образцы цирконов разной степени дефектности. Основное внимание уделено трем центрам (1, 2 и 3), которые связаны с захватом неспаренного электрона вакансией (центр 1) и дивакансией кислорода (центр 2) в SiO_4 тетраэдре, а также SiO_4 тетраэдром, искаженным общими нерегулярностями структуры циркона, возникающими под действием авторадииции (центр 3).

Характерные спектры ЭПР исследованных образцов представлены на рис. 2. Эти спектры соответствуют порошкообразным образцам. Образец циркона с наиболее выраженным центром 1 представлен спектром *a*, центром 2 — спектром *b* и образец, в котором присутствует только центр 3, — спектром *в*. Значения компонент *g*-тензоров центров 1, 2, 3, определенные из соответствующих спектров ЭПР (рис. 2), приведены в табл. 1. При этом в качестве реперного сигнала использовалась низкополевая компонента хорошо изученного E_1 центра в кварце [38] с $g = 2,00173 \pm 0,00001$. Главные значения *g*-тензора центра 1 подобны

соответствующим величинам для центра SiO_3^{3-} , который описан в работах [11, 18]. Вместе с тем различия превосходят возможные ошибки измерений. Отметим также, что приведенный на рис. 2, а вид спектра ЭПР центра 1 существенно отличается от вида эталонного спектра ЭПР центра SiO_3^{3-} , который приведен в [11]. Различия главных значений g -тензора центра 2 также более чем на ошибки измерений отличаются от соответствующих значений для SiO_2^- -центра, приведенных в [11, 18]. Значения компонент g -тензора центра 3 подобны соответствующим значениям центра SiO_4^{5-} [11], однако различия также превышают ошибки экспериментов. Кроме того, приведенный на рис. 2, в вид спектра ЭПР центра 3 не соответствует виду эталонного спектра ЭПР SiO_4^{5-} -центра, приведенного в [11]. Отметим также, что модель SiO_4^{5-} -центра была описана в работах [11, 18] по аналогии с работами [38, 41], в которых рассматривался соответствующий электронный центр в кварце. Перечисленные выше небольшие различия параметров g -тензора, определенные в данной работе и в литературных источниках, обусловлены, очевидно, тем, что локальная симметрия и степень дефектности ближнего окружения рассматриваемых центров в образцах разной степени метамиктности не одинаковы. Отметим, что детальное сопоставление значений компонент g -тензора, а также формы сигналов ЭПР рассматриваемых центров открывает дополнительные возможности для определения свойств метамиктных цирконов.

Нами установлено, что релаксационные характеристики центров 1, 2 и 3 неодинаковы. На рис. 3 представлены зависимости интенсивности сигналов ЭПР рассматриваемых центров от мощности СВЧ поля. Как видно из этого рисунка, оптимальные режимы регистрации центров 1, 2 и 3 разные. При $T = 300$ К и добротности СВЧ резонатора $Q = 5000$ мощности, соответствующие экстремумам кривых

Таблица 1. Главные значения g -тензора центров 1, 2 и 3

Центр	g_1	g_2	g_3
1	$2,00537 \pm 0,00005$	$2,00127 \pm 0,00005$	$1,99939 \pm 0,00005$
2	$2,00536 \pm 0,00005$	$1,99537 \pm 0,00002$	$1,9920 \pm 0,0001$
3	$2,0015 \pm 0,0001$	$2,00036 \pm 0,00001$	$2,00036 \pm 0,00001$

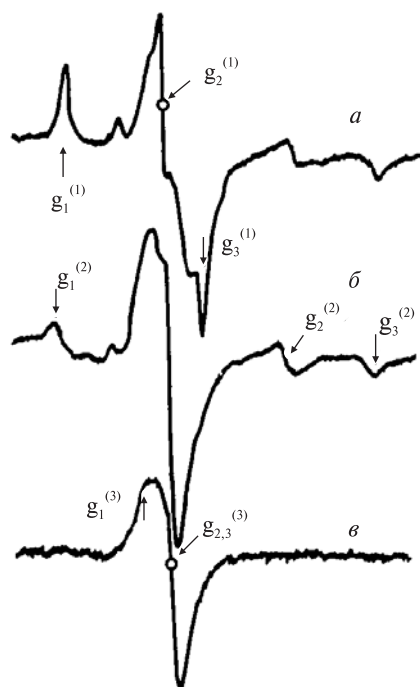


Рис. 2. Характерные сигналы ЭПР порошкообразных цирконов. Стрелками указаны точки, по которым определяли главные значения g -тензоров центров $g_i^{(j)}$. Для компонент g -тензора индексы j и i указывают номер центра и компоненты соответственно.

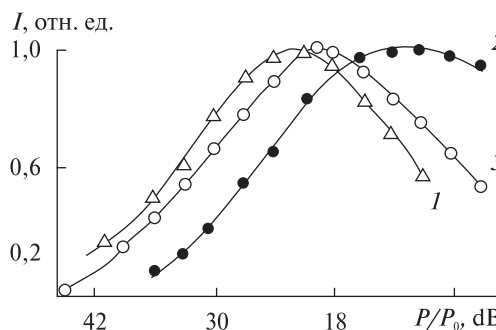


Рис. 3. Зависимости интенсивностей сигналов ЭПР от затухания мощности СВЧ поля. Кривые 1, 2 и 3 относятся к центрам 1, 2 и 3 соответственно. Мощность P_0 , соответствующая 0дВ, равна 200 мВт.

насыщения центров 1, 2 и 3, равны примерно 1; 25 и 2 мВт соответственно. Будем считать, что в экстремуме кривых насыщения параметр насыщения $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$ [17], здесь γ — гиромагнитное отношение, H_1 — напряженность СВЧ поля в резонаторе, T_1 и T_2 — время продольной и поперечной релаксации соответственно. Тогда для релаксационных характеристик $\sqrt{T_1 T_2}$ центров 1, 2 и 3 получим $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$ и $3 \cdot 10^{-5}$ с. Отметим, что при больших уровнях мощности СВЧ поля $P \geq 25$ мВт в



Рис. 4. Вид спектра ЭПР ионов Zr^{3+} в порошкообразных образцах синтетического ZrO_2 . Цифрами 3, 4, 5 обозначены соответствующие линии секстета эталонного образца $MgO : Mn^{2+}$.

спектрах ЭПР порошкообразных цирконов начинают доминировать сигналы от других центров, которые не насыщаются при $T = 300$ К.

Зависимости интенсивностей сигналов ЭПР центров 1, 2 и 3 от дозы авторадационного облучения неодинаковы. Если отвлечься от особенностей состояния матрицы, вызванных условиями образования циркона, и от температурного режима существования циркона, то можно сказать следующее. При малых дозах облучения $D < 2 \cdot 10^{18}$ расп./г, когда еще не происходит образование аморфного циркона, ZrO_2 и SiO_2 [13], интенсивности всех трех центров растут с повышением дозы облучения и, соответственно, с ростом дефектности матрицы. Однако, поскольку дозовые зависимости центров неодинаковы, то в таких образцах доминирует центр 1, а центр 3 отсутствует или является слабым (спектр а, рис. 2). При больших дозах авторадации $D > 6 \cdot 10^{18}$ расп./г, когда доля ненарушенного и нарушенного авторадацией кристаллического циркона мала [13] (и, соответственно, матрица в основном состоит из аморфного циркона, а также ZrO_2 и SiO_2), ситуация меняется на противоположную. В таких образцах доминирует центр 3, центр 1 отсутствует, а центр 2 — слабый либо тоже отсутствует (спектр в, рис. 2). Таким образом, изучение соотношения центров 1, 2 и 3 в цирконах открывает дополнительные возможности для разбраковки образцов разного генетического типа и решения геологических задач с использованием ЭПР характеристик этого минерала.

К собственным дефектам структуры циркона, которые могут быть зарегистрированы методом ЭПР, как уже было отмечено выше, кроме радикалов SiO_m^n , относятся также ионы

Zr^{3+} . Эти ионы имеют электронную конфигурацию $4d^1$ и обладают, соответственно, незаполненным электроном. Указанное зарядовое состояние ионов циркония может быть стабилизировано сопутствующими дефектами структуры, например, наличием вакансии кислорода. Регистрация сигналов ЭПР ионов Zr^{3+} в цирконах является затруднительной из-за ряда факторов, связанных, в частности, со стабильностью и релаксационными характеристиками соответствующих сигналов ЭПР.

Важно отметить, что методом ЭПР ионы Zr^{3+} могут быть зарегистрированы не только в фазе циркона, но и в фазе ZrO_2 , которая формируется при метамиктном распаде цирконов. Поскольку фаза ZrO_2 и аморфизованные области в цирконе формируются в виде областей с размерами в диапазоне нанометров, то на характеристики сигналов от ионов Zr^{3+} могут влиять факторы, связанные со свойствами наноразмерных систем. Для выяснения особенностей ЭПР характеристик ионов Zr^{3+} , локализованных в наноразмерных системах, нами были изучены нанопорошки синтетического ZrO_2 с разным набором примесей (Y, Sc, Ce). Параметры g-тензора спектра ЭПР, обусловленного ионами Zr^{3+} в нанопрошках ZrO_2 (рис. 4), оказались равными $g_{\parallel} = 1,959 \pm 0,001$ и $g_{\perp} = 1,978 \pm 0,001$. Сигналы ЭПР от ионов Zr^{3+} появляются после прогрева порошков при $T > 300$ °С. При этом по мере увеличения концентрации примесей температура отжига, при которой появляются сигналы от ионов Zr^{3+} , повышается и находится в интервале 300—600 °С. Мы предполагаем, что для формирования ионов Zr^{3+} необходимо наличие двух типов взаимосвязанных дефектов. Это, во-первых, дефекты, которые служат поставщиками электронов. Такими дефектами могут быть ионы O^{2-} , локализованные вблизи изоморфной примеси типа $Y^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$. Во-вторых, должны быть также дефекты, являющиеся центрами захвата электронов. Такими центрами могут быть ионы Zr^{4+} , локализованные вблизи вакансий кислорода. Сигналы ЭПР от ионов Zr^{3+} , кроме нанопорошков ZrO_2 , могут быть зарегистрированы также в образцах метамиктных цирконов, что указывает на формирование нанобластей диоксида циркония при метамиктном распаде цирконов. Для дальнейшего развития методик получения информации о процессах метамиктизации цирконов, основанных на ЭПР ионов Zr^{3+} , тре-

буются детальные исследования факторов, связанных с влиянием размеров наночастиц и степени их дефектности на сигналы ЭПР, а также компьютерное моделирование процессов перезарядки ионов в наноразмерных системах.

3.2. Ядерный магнитный резонанс

Одним из самых продуктивных методов изучения процессов формирования различных минеральных фаз, возникающих при метамиктном распаде циркона, является ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Основные ядра, которые могут быть исследованы методом ЯМР в цирконе — это ядра изотопа ^{29}Si (распространенность 4,7 %, ядерный спин $1/2$) и протоны ^1H , которые присутствуют в форме воды и гидроксильных групп. Эффективность ЯМР исследований метамиктных цирконов основана на следующем. Сигналы ЯМР от ядер, локализованных в разных кристаллических решетках, а также в одинаковых решетках с разной степенью кристалличности, удастся зарегистрировать отдельно. Соответственно, на основании данных ЯМР можно сделать выводы о фазовом составе исследуемых образцов и о степени кристалличности этих фаз. Кроме того, используя методику кросс-поляризации, можно определять, в разных или в одних и тех же фазах локализованы исследуемые ядра. Возможности ЯМР исследований существенно возрастают при использовании этого метода совместно с другими методами, такими, как рентгеноструктурный анализ, ЭПР и ИКС.

Нами проведено комплексное радиоспектроскопическое и рентгеноструктурное исследование циркона различной степени метамиктности, разного возраста и происхождения из пород Украинского щита. Ядерный магнитный резонанс на ядрах ^1H в метамиктном цирконе ранее был описан в работе [10], где отмечается, что в цирконе имеются ОН-группы и молекулы воды. Но вопрос о том входят ли ОН-группы в структуру циркона или они обусловлены появлением новых фаз при метамиктизации, до последнего времени остается дискуссионным. В настоящей работе степень кристалличности D_k циркона рентгенографически определялась по отношению интегральной интенсивности I рефлекса 620 образца к интегральной интенсивности $I_{\text{эт}}$ того же реф-

лекса эталона: $D_k = I/I_{\text{эт}} \cdot 100 \%$. В отличие от работы [9], где для этой цели использовался рефлекс 220, рефлекс 620 находится под большим брэгговским углом, что обуславливает высокую его чувствительность к дефектам структуры, связанным со смещением атомов из правильных геометрических положений. Помимо уширения и смещения этого рефлекса (как и других) в малоугловую область наблюдалось уменьшение величины интегральной интенсивности при переходе к менее структурно совершенным образцам. С целью выбора эталона четыре образца циркона прокаливались при 1300 К. Поскольку значение интегральной интенсивности рефлексов обр. 1 при этом не изменялось, он выбран в качестве эталона. Значения кристалличности для исследованных образцов приведены в табл. 2.

Спектры ЯМР ^1H записаны на радиоспектрометре непрерывных колебаний РЯ-2301 (рабочая частота $\nu_0 = 16$ МГц), а ^{29}Si — на импульсном спектрометре с преобразованием Фурье СХР-200 "Брукер" ($\nu_0 = 39,73$ МГц) при комнатной температуре. Спектры ядер кремния, а также спектры кросс-поляризации записывались при вращении порошковых образцов под магическим углом (ЯМР высокого разрешения в твердом теле). Экспериментальные условия получения спектров кросс-поляризации ^1H и ядер ^{29}Si описаны нами в работе [10].

Отметим, что ЯМР на ядрах ^1H записан и на спектрометре СХР-200 ($\nu_0 = 200,13$ МГц), однако разрешение в этом случае оказалось хуже, вероятно, из-за парамагнитного уширения. Спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) образцов циркона при $\nu_0 =$

Таблица 2. Степень кристалличности и ЯМР характеристики циркона

Номер образца	Степень кристалличности, %	ЯМР ^{29}Si		ЯМР ^1H ОН, мас. %
		$I_{\text{узк}}, \%$	$I_{\text{шир}}, \%$	
1	100	100	0	—
2	70	74	26	—
3	25	18	82	0,4
4	20	15	66	1,3
5	25	—	—	1,8
6	10	—	—	0,8
7	10	—	—	0,4
8	6	15	85	0,6
9	2	Следы	—	0,9

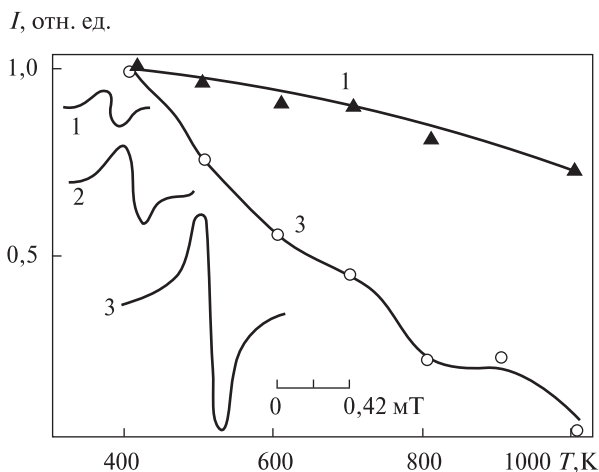


Рис. 5. Спектры ЯМР протонов ^1H и температурные зависимости интегральной интенсивности сигналов.

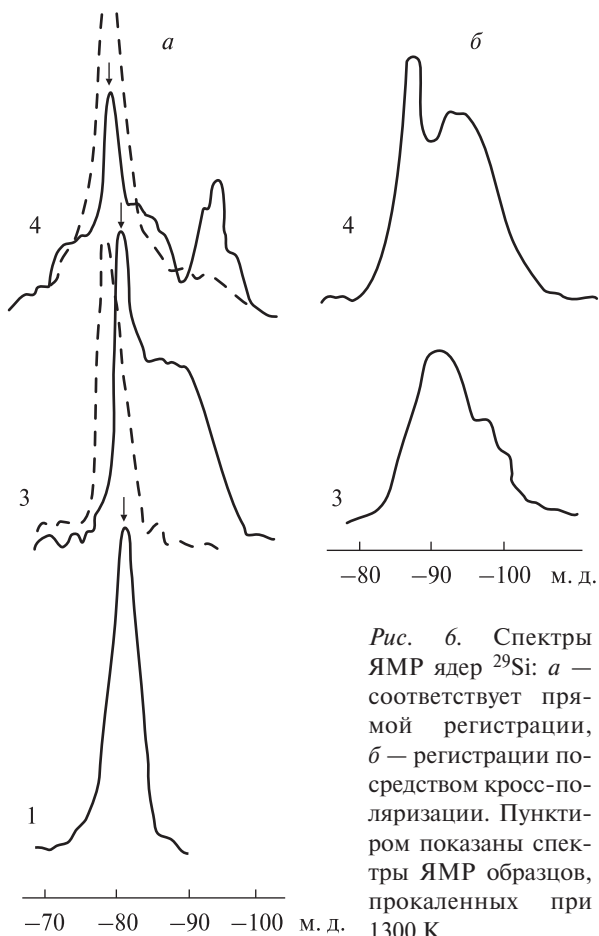


Рис. 6. Спектры ЯМР ядер ^{29}Si : *a* — соответствует прямой регистрации, *б* — регистрации посредством кросс-поляризации. Пунктиром показаны спектры ЯМР образцов, прокаленных при 1300 К.

= 16,0 МГц одно- или двухкомпонентны в зависимости от степени кристалличности (рис. 5). Спектры метамиктных или смешанных образцов состоят из двух компонент с шириной между точками максимального наклона $\Delta B = 0,26$ и $0,08$ мТ. Для кристаллического циркона в спектре наблюдается одна компо-

нента с $\Delta B = 0,08$ мТ, значение интенсивности которой меньше, чем значение интенсивности соответствующей линии метамиктных или частично метамиктных образцов. Наибольшее значение интенсивности присуще этой линии в спектре метамиктного малакона. Прогрев образца при 420 К приводит к частичному падению интенсивности этой линии, что позволяет разделить в спектрах ПМР адсорбированную воду и протоны структуры.

Пошаговый прогрев обр. 1 и 3 (рис. 6) показывает, что широкая компонента в спектре термически менее устойчива. Она исчезает при прогреве образца до 800 К, в то время как узкая компонента в обр. 3 исчезает только при 1000 К, а в обр. 1 узкая компонента устойчива и при этой температуре. По данным спектров ПМР оценено суммарное количество водорода в исследуемых образцах (табл. 2) и установлено, по крайней мере, три типа воды (или ОН-групп). С целью уточнения природы этих типов проведены эксперименты по кросс-поляризации ^1H и ядер ^{29}Si , причем факт осуществления кросс-поляризации должен был свидетельствовать о пространственной близости ядер водорода и кремния, а полученный вид спектра ^{29}Si указывает на то, в какую структуру входят протоны.

Для малакона, как видно из рис. 6, в спектре прямого ЯМР, как и в спектрах кросс-поляризации, отчетливо различаются две линии — широкая и узкая. В спектрах кросс-поляризации узкая линия незначительно смещается в сторону больших полей ($-81,1$ м. д. в прямом ЯМР и $-83,3$ м. д. в спектре кросс-поляризации), а широкая смещается с -83 до -96 м. д. В обр. 3 в спектре кросс-поляризации выделяется только широкая линия со сдвигом около 95 м. д. Для обр. 2 спектры кросс-поляризации получить не удалось.

Из сравнения данных ПМР и кросс-поляризации видно, что основная масса протонов связана с метамиктной фазой, причем с частью, соответствующей сигналу кремния в области -95 м. д. Группы ОН имеются также и в кристаллической фазе образцов, но только в образце малакона их количество достаточно для формирования легко регистрируемого сигнала кросс-поляризации. Отметим, что ИК-спектр малакона в области валентных ОН колебаний дал широкую неразрешенную полосу на 3400 см^{-1} , а для обр. 3 в этой области частот поглощения не обнаружено. Кроме того, от-

метим, что при растворении малакона в кислотах в остатке обнаружен кристаллический циркон.

В спектрах прямого ЯМР на ядрах ^{29}Si кристаллического циркона, а также в спектрах отожженных образцов регистрируется узкая линия (ширина на полувысоте $\Delta\nu_{1/2} = 4$ м. д.) со сдвигом $-82,0 \pm 1,0$ м. д. относительно тетраметилсилана. Ширина наблюдаемой линии характерна для хорошо раскристаллизованных силикатов, а ее положение соответствует значениям сдвига для силикатов с изолированными тетраэдрами, что позволяет интерпретировать эту линию как сигнал кристаллического циркона.

В спектрах образцов метамиктного и смешанного цирконов помимо узкой линии (которая может вообще отсутствовать) имеется более широкая ($\Delta\nu_{1/2} = 25$ м. д.). Положение последней в спектрах некоторых образцов приблизительно совпадает с положением узкой, а в спектрах других образцов ее центр тяжести значительно смещен (примерно на -96 м. д.). Эту широкую линию естественно связать с ядрами кремния в метамиктной фазе циркона, где отсутствует дальний порядок, что приводит к значительным и нерегулярным искажениям кремнекислородных тетраэдров. Ширина этой линии близка к ширине линий в спектре стекол. Интенсивность узкой линии $I_{\text{узк}}$ коррелирует с рентгеновской кристаллическостью (табл. 2), а интенсивность широкой отражает степень метамиктности.

Различия в положении широкой линии можно объяснить, предположив две схемы метамиктизации образца. Распад структуры за счет накопления точечных дефектов без изменения схемы ближнего окружения кремнекислородных тетраэдров (стекло состава, близкого к ZrSiO_4) не приведет к существенному сдвигу линии, как это видно в спектре образца малакона. В том случае, если распад идет по схеме, конечным продуктом которой является разложение на сумму оксидов, т. е. в объеме образца появляются зоны, обогащенные кремнеземом, и соответственно, зоны, обогащенные диоксидом циркония, в первых происходит частичная конденсация кремнекислородных тетраэдров, что, согласно работе [10], должно приводить к сдвигу линии в сторону больших полей (обр. 3).

Для некоторых образцов (малакон) в спектре ЯМР ^{29}Si наблюдается линия с химическим

сдвигом примерно -108 м. д., что соответствует аморфному кремнезему. В этих образцах рентгеноструктурным анализом регистрируется незначительная примесь кварца, однако, поскольку наиболее сильный рефлекс кварца 101 накладывается на рефлекс 220 циркона, оценить количество кварца не представляется возможным. В спектре ЯМР ^{29}Si образца малакона после прогрева до 1300 К сигнал кремнезема исчезает (рис. 6) и проявляется узкая линия кристаллического циркона, что можно интерпретировать как обратную реакцию синтеза циркона из суммы оксидов либо как отжиг парамагнитных центров в кремнеземе, приводящий к резкому возрастанию времени спин-решеточной релаксации кремния в этой фазе (до нескольких часов), за счет чего сигнал ЯМР становится ненаблюдаемым в обычных условиях эксперимента. Спектр прокаленного циркона (обр. 3) также представлен одиночной линией (рис. 6).

Данные ЯМР показали эффективность этого метода в определении степени кристаллическости циркона, типов воды и ее количества в кристаллической и аморфной фазах минерала. Преимущество ЯМР перед рентгеноструктурным анализом в определении степени кристаллическости заключается в том, что в спектрах ЯМР проявляется как кристаллическая, так и метамиктная фазы. Химический сдвиг сигнала кремния от метамиктной фазы позволяет предположить схему метамиктизации минерала — образование стекла цирконового состава или распад на составляющие оксиды. Роль воды в этом процессе однозначно не устанавливается, однако из полученных данных следует, что в образце, распад которого предположительно идет по первой схеме, ОН-группы обнаруживаются в обеих фазах циркона, а во втором случае ОН-группы регистрируются только в аморфной фазе. Накопление данных ЯМР и их сравнение с данными других методов позволит получить объективное представление о метамиктном состоянии циркона. Отметим, что на результаты исследования методом ЯМР существенно влияют примеси переходных металлов. При их высокой концентрации на спектрах ЯМР начинает сказываться парамагнитное уширение, а при низкой концентрации время релаксации спиновой системы кремния может удлиниться настолько, что регистрация спектров будет весьма затруднительной.

4. ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ МЕТАМИКТИЗАЦИИ

Процессы метамиктного распада цирконов, как уже неоднократно отмечалось ранее, представляют собой сложный многоплановый процесс, который зависит от многих параметров. Вместе с тем для прогресса в этой области оказывается целесообразным разрабатывать простые физико-математические модели, которые отражают сущность основных процессов, ведущих к метамиктизации [6, 28]. Разрабатываемые модели должны позволять проводить количественные сравнения полученных с их помощью математических формул с результатами экспериментальных исследований.

Нами была разработана простая модель дискретной аморфизации цирконов, которая позволяет описывать результаты экспериментальных исследований, выполненных с помощью рентгеноструктурного анализа. Экспериментальные исследования проведены на семи образцах акцессорных цирконов различной

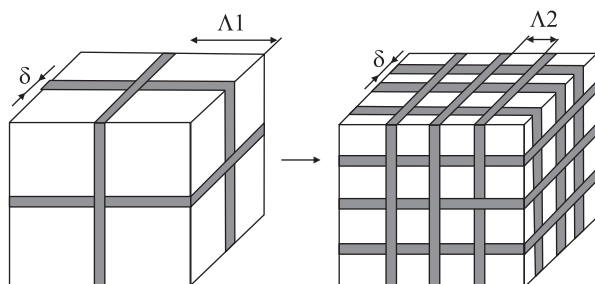


Рис. 7. Схема, поясняющая механизм дискретной аморфизации циркона. δ — ширина аморфных прослоек, Λ_1 и Λ_2 — размер кристаллов при разной степени аморфизации.

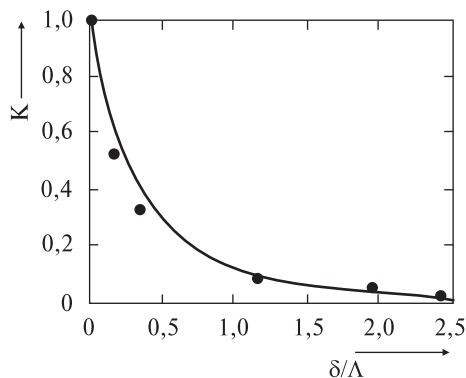


Рис. 8. Зависимость количества кристаллической фазы от обратного размера кристаллитов. Сплошная линия — расчет, согласно формуле (2) при $\delta = 35$ нм; точки — эксперимент.

Таблица 3. Результаты рентгенографических исследований

Образец	Степень кристалличности, К, %	нм		
		$\Lambda \cdot 10^{-1}$	$a \cdot 10^{-1}$	$c \cdot 10^{-1}$
1	4 ± 1	145 ± 15	$6,72 \pm 0,03$	$6,02 \pm 0,02$
2	6 ± 1	178 ± 17	$6,68 \pm 0,03$	$6,03 \pm 0,02$
3	9 ± 2	298 ± 30	$6,623 \pm 0,015$	$6,05 \pm 0,02$
4	32 ± 4	1200 ± 150	$6,605 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$5,993 \pm 1,5 \cdot 10^{-3}$
5	53 ± 6	>2000	$6,806 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$5,948 \pm 1,5 \cdot 10^{-3}$
6	57 ± 6	>2000	$5,989 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$5,989 \pm 1,5 \cdot 10^{-3}$
7	100	$\gg 2000$	$6,046 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$5,980 \pm 10^{-4}$

степени метамиктности. Рентгенографические исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-3М с Co K_α -излучением. Содержание кристаллической фазы в исследованных образцах определено методом внутреннего стандарта, в качестве которого использована каменная соль. Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 3, где указаны концентрация кристаллической фазы, а также Λ — размер областей когерентного рассеяния (размер кристаллитов); a и c — параметры элементарной ячейки.

Исследовано влияние разного рода микроискажений на ширину и интенсивность рентгеновских рефлексов. При этом установлено, что микроискажения, связанные с выходом атомов из своих правильных геометрических позиций, а также с неоднородностями и микродеформациями для исследованных образцов, не оказывали существенного влияния на интенсивность и ширину рефлексов, которые определялись в основном размерами кристаллитов. Как видно из табл. 3, по мере уменьшения количества кристаллической фазы размер кристаллитов уменьшается, а размеры элементарной ячейки увеличиваются.

Исходя из приведенных экспериментальных данных, механизм метамиктного распада цирконов можно представить следующим образом. При распаде примесных радиоактивных элементов под действием ядер отдачи образуются аморфные области с шириной δ , которые охватывают кристаллиты с разных сторон (рис. 7). При этом размер областей когерентного рассеяния Λ по мере увеличения

количества аморфных областей уменьшается. В условиях такого дискретного механизма метамиктизации для концентрации кристаллической фазы из простых геометрических соотношений можно получить

$$K = \left[1 + \left(\frac{\delta}{\Lambda} \right) \right]^{-3}. \quad (2)$$

Выражение (2) при $\delta = 35$ нм удовлетворительно описывает наблюдаемую на опыте связь кристалличности образца и размера областей когерентного рассеяния (рис. 8).

Таким образом, в рамках рассмотренной модели механизм образования метамиктных минералов носит существенно дискретный характер. При этом метамиктный образец можно представить как аморфную матрицу, в которую вкраплены кристаллические области (кристаллиты) с достаточно правильной структурой. Ориентация кристаллических осей кристаллитов соответствует внешней огранке кристалла. Последнее способствует эффективной рекристаллизации образца при его прогреве, поскольку кристаллиты играют роль центров рекристаллизации.

Эффективность рассмотренного механизма определяется величиной δ , которую можно назвать параметром дискретной аморфизации (ПДА). Величина ПДА определяется особенностями химических связей в минерале, общей дефектностью матрицы, наличием в ней посторонних примесей и других генетических факторов. Существенное уменьшение величины δ приводит к невозможности перехода минерала в метамиктное состояние. Исходя из (2) можно заключить, что для достижения той же степени метамиктности уменьшение δ в 10 раз (при равном возрасте минералов) требует увеличения количества радиоактивных примесей в 10^3 раз. Поэтому в зависимости от величины параметра δ одни образцы могут, а другие (в состав которых даже входят радиоактивные элементы) не могут перейти в метамиктное состояние. Вопрос об универсальности описанной физико-математической модели является в настоящее время открытым. Ее соответствие различным ситуациям, которые встречаются для разных образцов метамиктных цирконов, требует дальнейших исследований. Кроме того, представляет большой интерес теоретическое описание параметров, фигурирующих в рассмотренной модели.

5. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МЕТАМИКТИЗАЦИИ

Несмотря на большой объем экспериментальной информации, полученной с помощью разных методов, дальнейший прогресс в изучении метамиктных цирконов связан с разработкой строгих теоретических подходов к описанию процессов метамиктизации, а также с компьютерным моделированием процессов, стимулированных распадом радиоактивных элементов в структуре циркона [21, 22, 25, 26, 39, 40]. Компьютерное моделирование позволяет проинтерпретировать величины параметров, фигурирующих в физических моделях метамиктизации, а также объяснить экспериментальные факты и зависимости, полученные с помощью разных экспериментальных методов.

5.1. МД моделирование структуры циркона

Как было указано выше, несмотря на то, что α -частица имеет значительно большую энергию, чем атом отдачи, основное повреждение структуры циркона связано с атомом отдачи. Как известно, вследствие взаимодействия атома отдачи со структурой циркона образуется каскад смещения. Поскольку формирование большинства дефектов после α -распада атомов урана или тория происходит на протяжении пикосекунд, то для исследования кинетики формирования дефектов и их отжига необходимо выполнять компьютерное моделирование соответствующей структуры. Для этого чаще всего используют метод молекулярной динамики (МД моделирование). Метод МД моделирования состоит в вычислении траекторий всех атомов системы, используя второй закон Ньютона. В качестве начальных условий задаются исходные координаты и скорости всех атомов, а также межатомные потенциалы взаимодействия [22].

На протяжении последних десятилетий был выполнен ряд исследований радиационных дефектов в структуре циркона методом молекулярной динамики [21, 25, 26, 40]. В этих работах в основном подсчитывалось количество дефектов Френкеля, которые образуются в структуре циркона атомами отдачи, и исследовалась полимеризация структуры циркона. Вместе с тем до сих пор не было проведено моделирование повреждения структуры циркона, которое происходит вследствие прохожде-

ния нескольких каскадов смещения, перекрывающихся между собой, что может качественно изменить характер выноса свинца ^{206}Pb , урана ^{235}U и других радионуклидов.

При моделировании структуры циркона межатомные потенциалы были взяты из работы [40]. Взаимодействия Zr–O и O–O представлены в виде букингемовского потенциала

$$V(r) = A \cdot \exp(-r/\rho) - C \cdot r^{-6}. \quad (3)$$

Параметры для взаимодействия Zr–O составляют: $A = 1477$ эВ, $\rho = 0,0317$ нм и $C = 0$. Параметры для взаимодействия O–O: $A = 9245$ эВ, $\rho = 0,02617$ нм и $C = 10^{-4}$ эВ·нм⁶. Взаимодействие Si–O было взято в виде потенциала Морзе

$$V(r) = D[\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2\exp(-\alpha(r - r_0))] \quad (4)$$

с параметрами $D = 1,252$ эВ, $\alpha = 28,3$ нм⁻¹ и $r_0 = 0,1627$ нм. Эффективные заряды Zr, O и Si составляют, соответственно, 3,428 |e|, -1,196 |e| и 1,356 |e|. На малых расстояниях (меньше 0,1 нм) парные потенциалы рассчитывались с учетом межъядерного потенциала [25].

Для МД моделирования была использована версия 3.09 пакета программ *DL_POLY* [39]. Этот пакет программ разработан для выполнения МД моделирования структур полимеров, макромолекул, ионных систем и растворов. Фрагмент структуры был приведен в состояние теплового равновесия при температуре 300 К на протяжении 10 пс, используя ансамбль *NPT*, для которого количество атомов в структуре, давление и температура системы остаются постоянными. После выполнения этой процедуры первично выбитый атом (ПВА) U или Zr (аналог атома отдачи) получал скорость, соответствующую энергии 20 кэВ. Первое (верификационное) моделирование было выполнено для фрагмента структуры, состоящего из 405000 атомов для ПВА U, а последующие — для фрагмента структуры, состоящего из 181944 атомов для ПВА Zr. Компьютерные моделирования были проведены с использованием микроканонического ансамбля *NVE*, для которого количество атомов в структуре, объем структуры и энергия остаются постоянными.

При движении атома отдачи его энергия вследствие многих столкновений рассеивается на окружающих атомах, которые смещаются со своих начальных положений. В результа-

те образуется сильно поврежденная аморфная область, окруженная слабдеформированными зонами, в которых присутствуют только точечные дефекты (например, разорванные связи). Значительная часть смещенных атомов успевает вернуться в свои начальные позиции на протяжении нескольких пикосекунд, частично восстанавливая этим структуру циркона. Другие смещенные атомы формируют каскад смещения [40].

Как известно из экспериментов по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей и из экспериментов по ЯМР, количество дефектов, образованных в структуре циркона, составляет приблизительно 5000 атомов за один α -распад [40]. Большинство из этих атомов были смещены после прохождения ядра отдачи с начальной энергией 70 кэВ. Эти данные неплохо согласуются с результатами МД моделирования, приведенными на рис. 9 (конечное количество дефектов Френкеля $N_F \approx 1600$ для ПВА_U с энергией 20 кэВ) в предположении линейного возрастания количества смещенных атомов от энергии ядра отдачи.

Для моделирования радиационного повреждения структуры циркона при перекрывании нескольких каскадов смещения было проведено МД моделирование семи последовательных каскадов смещения, которые значительно перекрываются между собой. Установлено, что после прохождения седьмого каскада количество дефектов возрастает в шесть раз, по сравнению с первым каскадом — от 850 до 5000 атомов (рис. 10).

Кроме того, установлено, что в результате прохождения каскадов смещения в структуре циркона образуется поврежденная область с продольным размером 10 нм и поперечным — 5 нм. Это неплохо согласуется с определенной с помощью эксперимента толщиной аморфной прослойки в описанной выше дискретной модели аморфизации цирконов. Поскольку энергия ПВА в расчетах составляла 20 кэВ, а реальная энергия атомов отдачи в структуре циркона составляет 70 кэВ, то это объясняет определенную толщину аморфной прослойки $\delta = 35$ нм.

Для дальнейшего изучения свойств аморфизованных областей в структуре циркона был рассмотрен центр поврежденной области структуры циркона. Установлено, что эта область состоит из тетраэдрических группировок типа SiO_3 , SiO_4 , Si_2O_7 , Si_3O_{10} , Si_4O_{13} ,

Si_5O_{15} , Si_6O_{18} , между которыми находятся поры с линейными размерами до 1,4 нм. Эти значения согласуются с перколяционной теорией и с экспериментальными данными, описанными в работе [40].

5.2. Изучение SiO_n -полимеризации с помощью неэмпирических и полуэмпирических квантово-химических методов расчета

Неэмпирические квантово-химические методы расчета — методы компьютерной химии, выведенные из первых принципов и не использующие эмпирические данные. Становление и развитие этих методов во многом связано с именем нобелевского лауреата по химии сэра Джона Энтони Попла (наряду с Дугласом Хартри, Пьером Хоэнбергом и Уолтером Коном), который принимал активное участие в разработке вычислительных принципов (в частности в концепции базисных наборов) и разработал, по-видимому, одну из лучших *ab initio* программ по компьютерной химии — *GAUSSIANTM* [23, 29, 35].

Известно, что тетраэдры SiO_4 характеризуются значительной ковалентной связью Si–O, поэтому возникновение вышеупомянутых цепочек и последующей SiO_n -полимеризации дает значительный вклад в аморфизацию структуры циркона. Нами рассмотрено влияние тетраэдров SiO_4 и цепочек Si_2O_7 , Si_3O_{10} , Si_4O_{13} на характеристики ЯМР- и ИК-спектров циркона. Были проведены *ab initio* расчеты методом Хартри-Фока [35] и гибридного функционала *B3LYP* [23] (теория функционала плотности [29]) для тетраэдров SiO_4 и кластеров $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{-6}$, $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{-8}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{13}]^{-10}$ с помощью программы *PC GAMESS* [34]. Для проведения *ab initio* расчетов в случае периодических систем с ковалентной связью очень важно использовать электронейтральные кластеры (с зарядом, равным нулю). С этой целью к мостиковым атомам кислорода для "замыкания" ненасыщенной связи Si–O были добавлены атомы водорода (рис. 11). Такая методология применялась и другими авторами [36].

После оптимизации структур кластеров был выполнен расчет химических сдвигов, определяемых с помощью метода ЯМР на ядрах ^{29}Si . Важно отметить, что для корректного вычисления этих величин необходимо использовать достаточно затратный (с точки зрения машинного времени) базисный набор 6-311 + *G*(2*d*,*p*)

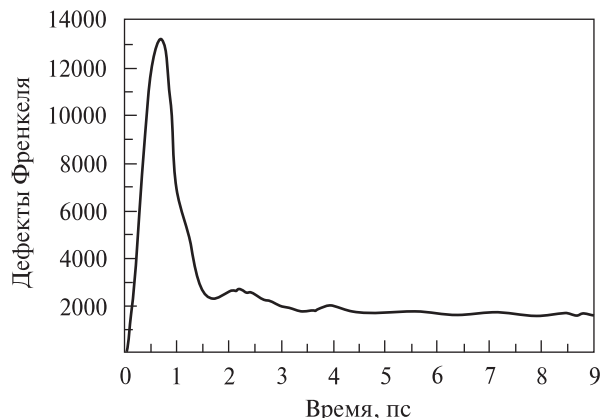


Рис. 9. Количество пар Френкеля для PVA_U с энергией 20 кэВ.

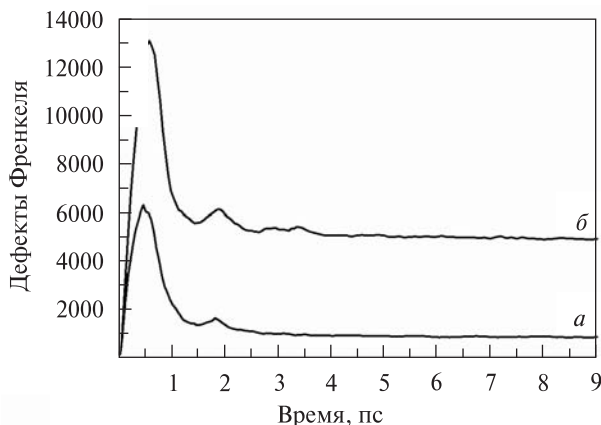


Рис. 10. Количество пар Френкеля после прохождения первого (а) и седьмого (б) каскадов для PVA_{Zr} с энергией 20 кэВ.

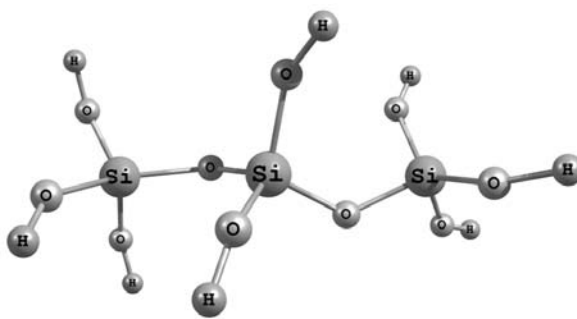


Рис. 11. Кластер $\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{H}_8$ в структуре циркона.

с применением гибридного функционала *B3LYP* и теории функционала плотности. Результаты вычислений в случае аморфной фазы SiO_2 дают значение химического сдвига –113 м. д., близкое соответствующей величине, определенной с помощью ЯМР в струк-

туре кварца. В случае SiO_n -цепочек в структуре аморфного ZrSiO_4 необходимо заменить атомы водорода точечными зарядами (для учета окружающих атомов). Полученное значение химического сдвига равно примерно -81 м. д. и согласуется с химическим сдвигом для кристаллической структуры циркона [10]. Результаты наших квантово-химических расчетов также свидетельствуют о том, что сдвиг широкой линии в сторону больших полей происходит только при наличии зон, обогащенных кремнеземом, что соответствует данным работы [10].

При расчетах ИК-спектров неэмпирическими квантово-химическими методами существуют значительные сложности, связанные с учетом электрон-электронного взаимодействия, а также с учетом особенностей структуры циркона, в которой представлены как ковалентные связи $\text{Si}-\text{O}$, так и ионные — $\text{Zr}-\text{O}$. Нами были проведены полуэмпирические расчеты ИК-спектров для цепочки $[\text{Zr}_3 \times (\text{SiO}_4)_2]^{+4}$ в структуре кристаллического циркона (рис. 12, а) и для кластера $[\text{Zr}_3\text{Si}_8\text{O}_{24}]^{-4}$ в центре аморфной области (рис. 12, б) с использованием гамильтониана *PM3*. Результаты показывают (рис. 12, а), что в случае кристаллического циркона частоты составляют 368, 631, 697, 817 и 956 см^{-1} . Не-

зависимо от наличия "искусственной" частоты 697 см^{-1} и смещения всех других частот (кроме 631 см^{-1}) на 6—15 % относительно экспериментальных данных, их в первом приближении можно использовать для расчетов. Так, в ковалентных структурах даже для "очень хорошего" базисного набора $MP2/6-311 + G^{**}$, в котором учтены электрон-электронные взаимодействия, ошибки достигают 10 % [31]. В случае аморфной области (рис. 12, б) в ИК-спектре остается лишь одна линия 1039 см^{-1} , что согласуется с экспериментальными данными [8, 12] для метамиктных цирконов.

5.3. Связь метамиктизации структуры циркона с типом химической связи

Ранее нами было показано [7, 19, 20], что аморфизация структур ряда U-, Th-содержащих минералов значительно зависит от степени ковалентности их химических связей. С применением функции локализации электронов (ФЛЭ) [24] была изучена локализация валентных электронов в структуре циркона (рис. 13, а). Для сравнения на этом же рисунке изображена ФЛЭ для структуры галита (рис. 13, б). Видно, что в галите электроны локализируются радиально вокруг атомов, в то время как в структуре циркона валентные элект-

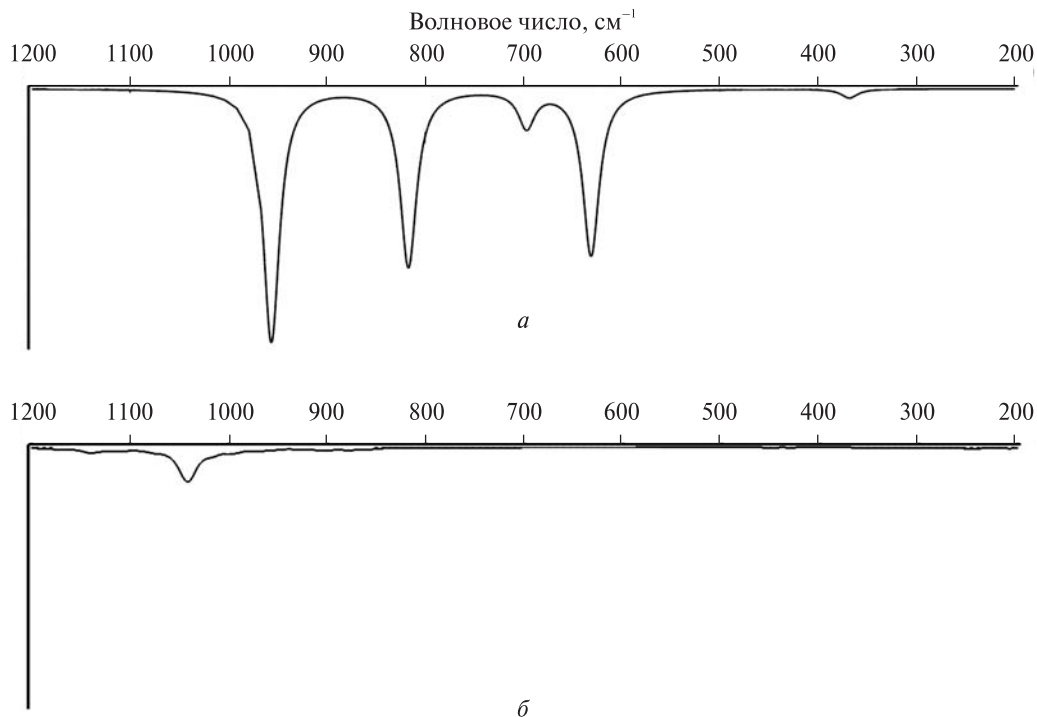


Рис. 12. Рассчитанные ИК-спектры для кристаллического (а) и аморфного (б) циркона.

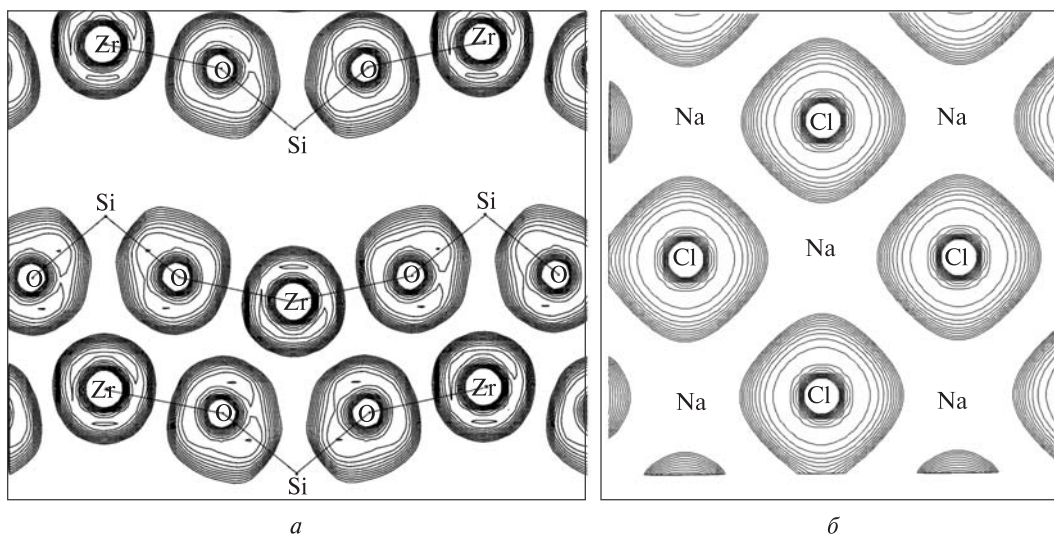


Рис. 13. Функция локализации электрона (контуры нарисованы для значений ФЛЭ $0,4 \div 1$ с шагом $0,05$) для структуры циркона (а) и структуры галита (б).

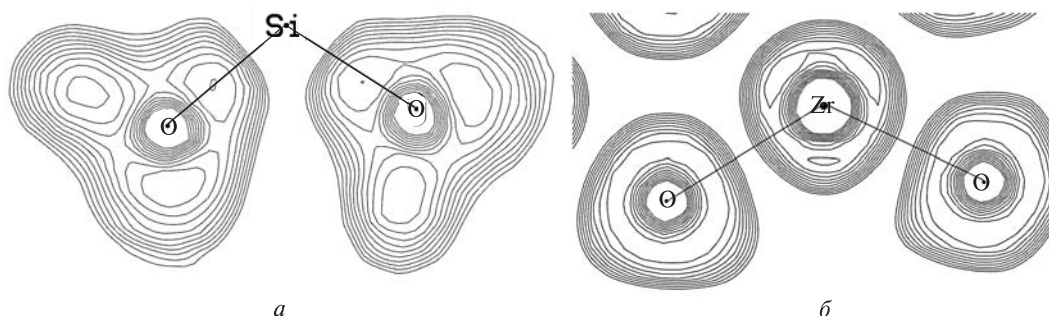


Рис. 14. Функция локализации электрона (контуры нарисованы для значений ФЛЭ $0,4 \div 1$ с шагом $0,05$) для структуры кварца (а) и диоксида циркония (б).

роны растягиваются вдоль связи Si–O и опять-таки радиально расположены вокруг атомов циркония. Кроме того, ФЛЭ была построена для структур кварца SiO_2 (рис. 14, а) и диоксида циркония ZrO_2 (рис. 14, б). Полученные результаты свидетельствует о том, что структуры циркона и кварца характеризуются более ковалентными связями, чем структура диоксида циркония, и согласуются с тем, что при радиационно-стимулированном распаде циркона при повышенных значениях температуры образуются аморфная фаза SiO_2 и кристаллическая ZrO_2 [32].

Другим параметром, характеризующим ковалентность химической связи, служит межатомная заселенность перекрывания атомных орбиталей $\alpha(A-B)$ для связи $A-B$ (или параметр гибридизации связи $A-B$). Нами были вычислены параметры гибридизации химических связей в структурах циркона, кварца и

диоксида циркония методом Хартри-Фока [7] (табл. 4). Эти значения согласуются с расчетами по ФЛЭ, а также с критическими температурами аморфизации этих минералов T_c (температура, при которой вещество уже не аморфизуется — чем она выше, тем вещество более склонно к аморфизации), полученными в экспериментах по бомбардировке минералов потоком тяжелых ионов Xe^+ с энергией 800 кэВ [32].

Таблица 4. Квантово-химические расчеты параметра гибридизации $\alpha(A-B)$ в структурах циркона, кварца и диоксида циркония

Минерал	Химическая связь	$\alpha(A-B), e $	T_c, K
ZrSiO_4	Zr–O	0,099	1000
	Si–O	0,322	
ZrO_2	Zr–O	0,124	20
	Si–O	0,319	
SiO_2	Si–O	0,319	1400

Дальнейшие исследования, основанные на компьютерном моделировании, должны быть ориентированы на объяснение экспериментальных данных, полученных с помощью ЭПР, ЯМР, ИКС и других экспериментальных методов, а также на возможное влияние процессов, рассмотренных в этой статье, на результаты датирования геологических объектов.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в данной работе результаты демонстрируют возможности методов радиоспектроскопии, таких как ЭПР и ЯМР, а также рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии в изучении процессов метамиктного распада цирконов. Приведенные выше экспериментальные результаты, полученные с помощью разных методов, позволили выяснить основные причины, которые влияют на процессы метамиктизации. При этом описаны параметры, характеризующие состояние метамиктных цирконов, которые могут быть определены с помощью экспериментальных методик. В работе показано, что исходя из данных, полученных с помощью экспериментов, можно построить физико-математические модели, описывающие процессы метамиктного распада. При этом математические формулы, полученные в рамках этих моделей, хорошо описывают зависимости, полученные с помощью экспериментальных исследований. В работе также продемонстрировано, что для глубокого понимания причин, ведущих к метамиктному распаду минералов, необходимо проводить теоретические расчеты значений параметров, которые могут быть определены с помощью экспериментальных методик.

Полученные результаты могут быть использованы при решении многих минералогических, геохронологических и материаловедческих задач. Они могут быть полезны для описания особенностей механизмов диффузии ионов в метамиктном цирконе и, соответственно, для совершенствования методов датирования геологических объектов. Приведенные в данной статье результаты являются важными для радиационного материаловедения и для решения проблем, связанных с изоляцией радиоактивных отходов. Кроме того, поскольку процессы метамиктного распада циркона протекают с формированием особых наноразмерных систем, то метамиктный циркон можно рассматривать как удобный объект для решения задач наноминералогии и нанопизики.

Дальнейший прогресс в изучении метамиктных преобразований минералов должен быть основан на создании представительной коллекции образцов, которые отражали бы наиболее типичные ситуации, характеризующие особенности метамиктного распада, а также на комплексных исследованиях этой коллекции с помощью разных экспериментальных методик. Поскольку процессы метамиктизации существенно зависят не только от количества радиоактивных примесей, но и от других особенностей структуры, определяемых генетическими факторами, а также от последующих преобразований минералов в течение их геологической истории, то успехи в этой области минералогии могут быть достигнуты только благодаря комплексному использованию различных экспериментальных методов и связанных с ними строгих теоретических расчетов.

1. Ахманова М.В., Леонова Л.Л. Исследование метамиктного распада цирконов с помощью инфракрасных спектров поглощения // *Геохимия*. — 1961. — № 5. — С. 401—414.
2. Ахманова М.В., Леонова Л.Л. Исследование метамиктного распада силикатов с помощью ИК-спектроскопии // *Минералы СССР*. — М., 1963. — С. 3—31. — (Тр. Минерал. музея АН СССР им. А.Е. Ферсмана).
3. Брик А.Б., Гамарник М.Я., Матяш И.В. и др. О механизме метамиктного распада цирконов по их рентгеноструктурным и ЭПР характеристикам // *Докл. АН УССР. Сер. Б*. — 1990. — № 10. — С. 6—9.
4. Будылин Б.В., Воробьев А.А. Действие излучения на ионные структуры. — М.: Госатомиздат, 1962.
5. Гаймулина Н.М., Егорова Л.А., Низамутдинов Н.М., Винокуров В.М. ЭПР электронно-дырочных центров в кристаллах циркона // *Физика минералов*. — Казань, 1971. — Вып. 3. — С. 31—50.
6. Гамарник М.Я., Брик А.Б. О дискретном механизме аморфизации кристаллов, содержащих радиоактивные примеси // *ФТТ*. — 1991. — 33, № 4. — С. 1293—1296.
7. Гречанівський О.Є. Вплив структури та хімічного зв'язку на радіаційну стійкість U-, Th-мінералів : Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук / Нац. наук. центр "Харківський фіз.-техн. ін-т". — Харків, 2008. — 20 с.
8. Ильченко Е.А., Геворкян С.В., Мицкевич Н.Ю. Конституционные особенности цирконов из пород Украинского щита по данным ИК-спектроскопии // *Минерал. журн.* — 1988. — 10, № 4. — С. 78—83.
9. Калиниченко А.М., Прошко В.Я., Матяш И.В. и др. Кристаллохимические особенности гидрогроссуляра по данным ЯМР // *Геохимия*. — 1986. — № 9. — С. 1363—1366.

10. Калиниченко А.М., Прошко В.Я., Дерский Л.С. и др. О метамиктности цирконов по данным радиоспектроскопии // Минерал. журн. — 1990. — **12**, № 2. — С. 38—43.
11. Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). — М. : Наука, 1988. — 149 с.
12. Липова И.М. Природа метамиктных цирконов. — М. : Атомиздат, 1972. — 158 с.
13. Макеев А.Ф. Радиационно-химические превращения цирконов и их применение в геохронологии. — Л. : Наука, 1981. — 64 с.
14. Матяш И.В., Брик А.Б., Дерский Л.С. и др. Характеристики авторадиационных дефектов в цирконе по ЭПР порошкообразных образцов // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1990. — № 3. — С. 8—10.
15. Минералы Украины: Крат. справ. / Н.П. Щербак, В.И. Павлишин, А.Л. Литвин и др. — Киев : Наук. думка, 1990. — 408 с.
16. Пономаренко А.Н., Ишутина О.Д., Матяш И.В. Оценка метамиктности и миграции изотопов при датировании цирконов по данным радиоспектроскопии // Методы изотопной геологии: Тез. докл. Всесоюз. шк.-сем., Звенигород, 1987. — М., 1987. — С. 169—170.
17. Пул Ч. Техника ЭПР спектроскопии. — М. : Мир, 1970. — 553 с.
18. Солнцев В.П., Щербакова М.Я., Дворников Э.В. Радикалы SiO_2^- , SiO_3^- , SiO_4^{5-} в структуре ZrSiO_4 по данным электронного парамагнитного резонанса // ЖСХ. — 1974. — **15**, № 2. — С. 217—221.
19. Шпак А.П., Гречанівський О.Є., Литовченко А.С., Саєнко С.Ю. Динаміка формування дефектів та їх анігіляції в структурі циркону за даними комп'ютерного моделювання // Вопросы атомной науки и техники. Сер. "Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение". — 2007. — **90**. — С. 29—32.
20. Шпак А.П., Литовченко А.С., Гречанівський О.Є. та ін. Вплив структурних особливостей шаруватих U, Th-мінералів на їх радіаційну стійкість // Там же. — 2004. — **85**. — С. 75—80.
21. Akhtar M.J., Waseem S. Atomistic simulation studies of zircon // J. Chem. Phys. — 2001. — **274**. — P. 109—120.
22. Allen M.P. Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins. — Jülich: John von Neumann Inst. for Computing, 2004. — P. 1—28.
23. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. — 1993. — **98**. — P. 5648—5652.
24. Becke A.D., Edgecombe K.E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular system // Ibid. — 1990. — **92**. — P. 5397—5403.
25. Devanathan R., Corrales L.R., Weber W.J. et al. Molecular dynamics simulation of disordered zircon // Phys. Rev. B. — 2004. — **69**, No 6. — P. 064115.
26. Devanathan R., Corrales L.R., Weber W.J. et al. Molecular dynamics simulation of defect production in collision cascades in zircon // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. — 2005. — **228**. — P. 299—303.
27. Ewing R.C., Weber W.J., Clinard F.W. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste // Progr. Nucl. Energy. — 1995. — **29**, No 2. — P. 63—127.
28. Gamarnik M.Ya., Brik A.B. On the Mechanism of Crystal Amorphisation Under the Influence of Radioactive Impurities // Phys. Stat. Solidi (a). — 1991. — **126**. — P. 23—27.
29. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. B. — 1964. — **136**. — P. 864—871.
30. Hubin R., Tarte P. Etude infrarouge des orthosilicates et des orthogermanates. IV. Structure scheelite et zircon // Spectrochim. Acta. — 1971. — **27A**, No 5. — P. 683—690.
31. Kubicki J.D., Apitz S.E., Blake G.A. Molecular orbital models of aqueous aluminum-acetate complexes // Geochim et cosmochim. acta. — 1996. — **60**. — P. 4897—4911.
32. Meldrum A., Zinkle S.I., Boatner L.A. Heavy-ion irradiation effects in the ABO_4 orthosilicates: Decomposition, amorphization and recrystallization // Phys. Rev. B. — 1999. — **59**, No 6. — P. 3981—3992.
33. Nasdala L., Wenzel M., Vavra G. et al. Metamictization of natural zircon : accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage // Contribs Mineral. and Petrol. — 2001. — **141**, No 2. — P. 125—144.
34. Nemukhin A.V., Grigorenko B.L., Granovsky A.A. Molecular modelling by using the PC GAMESS program: From diatomic molecules to enzymes // Moscow Univ. Chem. Bull. — 2004. — **45**, No 2. — P. 75—102.
35. Pople J.A., Nesbet R.K. Self-Consistent Orbitals for Radicals // J. Chem. Phys. — 1954. — **22**. — P. 571—572.
36. Sauer J., Ugliengo P., Garrone E., Saunders V.R. Theoretical Study of van der Waals Complexes at Surface Sites in Comparison with the Experiment // Chem. Rev. — 1994. — **94**. — P. 2095.
37. Seitz F. Color Centers in Alkali Halide Crystals II // Revs. Mod. Phys. — 1954. — **26**. — P. 7—94.
38. Silsbee R.N. Electron spin resonance in neutron-irradiated quartz // J. Appl. Phys. — 1961. — **32**. — P. 1459—1462.
39. Todorov I.T., Smith W. DL_POLY_3 : the CCP5 national UK code for molecular-dynamics simulations // Phil. Trans. Roy. Soc. London A. — 2004. — **362**. — P. 1835—1852.
40. Trachenko K.O., Dove M.T., Geisler T. et al. Radiation damage effects and percolation theory // J. Phys. : Condens. Matter. — 2004. — **16**. — P. 2623—2627.
41. Weil J.A. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz // Phys. and Chem. Miner. — 1984. — **10**, No 4. — P. 149—165.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто чинники, які впливають на процеси метаміктного розпаду цирконів. Проаналізовано можливості різних методів, що дозволяють отримувати інформацію про механізми метаміктизації та особливості метаміктного стану цирконів. При цьому основну увагу приділено методам радіоспектроскопії та комп'ютерному моделюванню. Описано модель дискретної аморфізації цирконів. Математичні вирази, що відповідають цій моделі, кількісно описують експериментальну залежність, отриману методом рентгеноструктурного аналізу. За допомогою комп'ютерного моделювання проінтерпретовані параметри, що характеризують процеси метаміктизації цирконів. Показано, що ступінь ковалентності хімічних зв'язків у структурі циркону впливає на його радіаційну стійкість.

SUMMARY. Factors, which take influence on the metamictization of zircon have been described. A scope of methods (mainly radiofrequency spectroscopy methods), which permit obtaining information about the mechanisms of the zircon structure metamictization and about peculiarities of the metamict state have been described. A model of the discrete mechanism of amorphization, which connects the amount of the crystalline phase in zircon with the crystallite size, has been obtained. Computer simulations have been performed using MD simulation method and ab initio quantum-chemical calculations. It is shown that the degree of covalence of the chemical bonding takes influence on the radioactive stability of zircon.