

**РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЕ
ЦИРКОНА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ
И РАМАНОВСКОЙ МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ
И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Щапова Ю.В.*, **Замятин Д.А.***, **Вохмякова В.С.***, **Вотяков С.Л.***,
Нешов Ф.Г.**, **Рябухин О.В.****, **Кружалов А.В.****

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

***Уральский государственный технический университет, Екатеринбург*

Радиационное разупорядочение структуры циркона при альфа-распаде радиоактивных примесей U и Th – важный петрогенетический индикатор; количественные характеристики степени и вида разупорядочения минерала – показатели замкнутости его U-Th-Pb-системы, что крайне важно при геохронологических построениях, для прогнозирования долговременной стабильности цирконовых вейст-форм с высокоактивными радионуклидами, для анализа закономерностей формирования твердых растворов циркона с сосуществующими фазами, для восстановления его термической истории (возраста последней рекристаллизации - «radiation damage age»), для определения фазовой стабильности циркона при высоких давлениях и др.

Цель работы – анализ атомной и электронной структуры различных типов структурных повреждений циркона (точечных вакансионных дефектов кристаллической структуры; аморфизованных областей), их локальная «диагностика» спектроскопическими методами, исследование влияния вида и дозы лабораторного радиационного воздействия.

Образцы и методы исследования. Природные цирконы с различной степенью радиационной метамиктности за счет повреждения структуры альфа-частицами и дочерними ядрами отдачи в процессе распада U и Th; образцы, подвергнутые искусственному облучению высокоэнергетическими ионами гелия и протонами с энергиями 3МэВ флюенсом $3 \cdot 10^{15}$ - $3 \cdot 10^{16}$ ионов/см² (классический циклотрон У-120, физико-технический факультет УГТУ-УПИ). Локальная рамановская спектроскопия (рамановский микросонд Renishaw, возбуждение аргоновым лазером с длиной волны 514 нм, диаметр лазерного луча 1 мкм); рентгеновская эмиссионная микроспектроскопия (электронный микросонд Cameca SX-100, пространственное разрешение 1-3 мкм). Метод неэмпирического квантовохимического моделирования (МО ЛКАО метод Ха-дискретного варьирования) электронной структуры дефектных фрагментов циркона.

Результаты. Исследовано влияние радиационного воздействия на колебательные свойства циркона; степень структурного повреждения оценивалась по положению и ширине полосы рамановского спектра, соответствующей асимметричным валентным колебаниям SiO₄-тетраэдров ($\nu_3(\text{SiO}_4)$). Наблюдались известные из литературы сдвиг в область меньших частот и уширение полосы $\nu_3(\text{SiO}_4)$ с ростом степени неупорядоченности; при этом зафиксировано появление люминесценции, связанной с возбуждением характерных для разупорядоченного циркона центров свечения. Показано, что в случае искусственного облучения спектральные характеристики рамановских спектров зависят от глубины фокусировки детектирующего лазерного луча, что отражает структурную неоднородность поверхностного слоя после ионной бомбардировки. Обнаружено радиационно-индуцированное изменение положения и формы полос в рентгеновских эмиссионных спектрах SiK_β, характеризующих распределение Si3p-электронных состояний в валентной полосе циркона; показана возможность использования спектральных характеристик рентгеновской эмиссионной линии SiK_β для диагностики степени структурного повреждения циркона. Результаты сопоставлены с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и люминесцентной спектроскопии, возбуждаемой синхротронным излучением, а также с результатами компьютерного моделирования электронного строения поврежденного циркона. Радиационно-индуцированное изменение рентгеновских эмиссионных спектров SiK_β приписано трансформации электронной структуры валентной полосы циркона после облучения. На основании расчетов электронной структуры поврежденного циркона высказано предположение о том, что спектральные изменения связаны с формированием высокой плотности кислородно вакансионных дефектов и увеличением ковалентности межатомных связей вблизи кислородных ва-

кансий; эти изменения отражают начальный этап полимеризации структуры циркона с образованием цепочечных фрагментов Si–O–Si, отсутствующих в исходной структуре. Показано, что преимущество предлагаемого использования локальных рентгеновских эмиссионных спектров для диагностики структурного состояния циркона является принципиальная возможность дифференцирования различных структурных типов кислорода в валентной полосе (как связанных с радиационной полимеризацией кремнекислородной сетки, так и обусловленных формированием дефектов высокой плотности, твердых растворов и т.п.), а также возможность проведения такого анализа в едином цикле микронзондовых исследований (например, с определениями состава, с получением катодолюминесцентных изображений).

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН № 23 «Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов», а также в рамках интеграционной программы УрО РАН «Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в фосфатных и силикатных минералах и стеклах», при поддержке грантов РФФИ № 09-05-00513 и 10-05-00326.