

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ПРОБЛЕМА РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ МОНАЦИТА

© 2013 г. Н. С. Виноградова, Ю. В. Щапова, С. Л. Вотяков,  
М. В. Рыжков\*, А. Л. Ивановский\*

Монацит – моноклинный ортофосфат легких РЗЭ (пространственная группа  $P2_1/n$  [19]), концентратор U и Th, минерал-геохронометр, индикатор термодинамических условий образования и преобразования пород, перспективная матрица для иммобилизации радиоактивных отходов (см., например, [23]). Важным свойством монацита является его способность сохранять кристаллическую структуру даже при высоких дозах авторадиационного воздействия (при значительных концентрациях радиоактивных примесей), т.е. метамиктное состояние не характерно для монацита, что существенно отличает его от торита, циркона и других силикатов [14–16, 21, 22]. Следствием сохранения кристаллической структуры в монаците является низкий уровень диффузионной способности катионов и сохранность радиогенного Pb; в результате как изотопные [9], так и микрозондовые химические [1, 2] датировки монацита в большинстве случаев дают конкордантные U–Pb возраста. Выполненные нами химические датировки монацитов из ряда уральских и сибирских объектов в интервале 250–1900 млн. лет, подтвержденные геологическими данными, корректны, несмотря на высокие (до  $28 \cdot 10^{19}$   $\alpha$ -расп./г) значения доз самооблучения образцов. Заметим, что указанные уровни облучения превышают порог полной аморфизации и нарушения замкнутости изотопной системы в цирконе и других силикатах. Имеющиеся в литературе факты нарушения замкнутости U, Th–Pb системы монацита обычно связывают не с диффузионными процессами, а с явлениями растворения-осаждения и рекристаллизации (см., например, [17]).

Физические причины высокой радиационной стойкости монацита в настоящее время до конца не выяснены [12, 15–17, 20]. Ранее [10, 13, 24–26] на примере ряда оксидов были предложены различные критерии радиационной стойкости – структурно-топологический, термодинамический и ионно-ковалентный; для их использования большое значение имеет количественная характеристика электронной структуры и химической связи в соединениях. Монацит значительно менее, чем оксиды и силикаты, исследован с точки зрения влияния его электронного строения на радиационную стойкость. Как и для большинства сложных окси-

дов, для монацита не решены вопросы точной количественной характеристики степени ионности-ковалентности химической связи катион-кислород в разных подрешетках (P–O и Ln–O), роль этих подрешеток в формировании радиационных свойств, причины изменения радиационной стойкости при замене катиона. Для монацита это во многом связано со сложностью моделирования его электронной структуры из-за присутствия в электронной оболочке РЗЭ 4f-электронов с сильной пространственной локализацией и энергией, близкой к энергии 5d-электронов; успешные расчеты соединений РЗЭ возможны с использованием кластерных методов квантовой химии [3, 4, 6].

**Цель работы** – отработка методических вопросов моделирования и на этой основе исследование электронного строения ортофосфатов РЗЭ –  $LnPO_4$  ( $Ln = Ce, Nd, Sm$ ); анализ состояния химической связи и влияния на нее типа РЗЭ; приложение результатов к проблеме радиационной стойкости соединения.

**Методика.** Моделирование выполнено кластерным МО ЛКАО методом дискретного варьирования [7] с обменно-корреляционным потенциалом Гуннарссона-Лундквиста [11]. В качестве базисных использованы орбитали нейтральных атомов O {1s, ... 2p}, P {1s, ... 3p}, Ln {1s, ... 4f, 5d, 6s, 6p}. Эффективные интегральные заряды атомов рассчитывали пространственным интегрированием электронной плотности по методике [4].

Отработка методики проведена на основе пробных расчетов  $CePO_4$ , отличающихся способами задания базисного набора орбиталей атомов и способа присвоения зарядов и конфигураций граничным атомам, а также выбором кластеров для расчетов. Установлено, что использование методики ионного базиса с его оптимизацией [3], примененной нами ранее для циркона [1], не позволяет получить для монацита самосогласованный результат; поэтому расчеты проводились в базисе нейтральных атомов; наилучшая сходимость получена для режима присвоения граничным атомам зарядов и конфигураций атомов центрального полиэдра.

**Расчетные кластеры.** Для выбора минимально достаточного кластера, моделирующего структуру минерала, проведено сопоставление расчетов для 70-атомного  $(Ce_nCe_6P_7O_{56})^{56-}$  (рис. 1) и 137-атомного  $(Ce_nCe_6P_{19}O_{111})^{111-}$  кластеров. Последний пред-

\* ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург

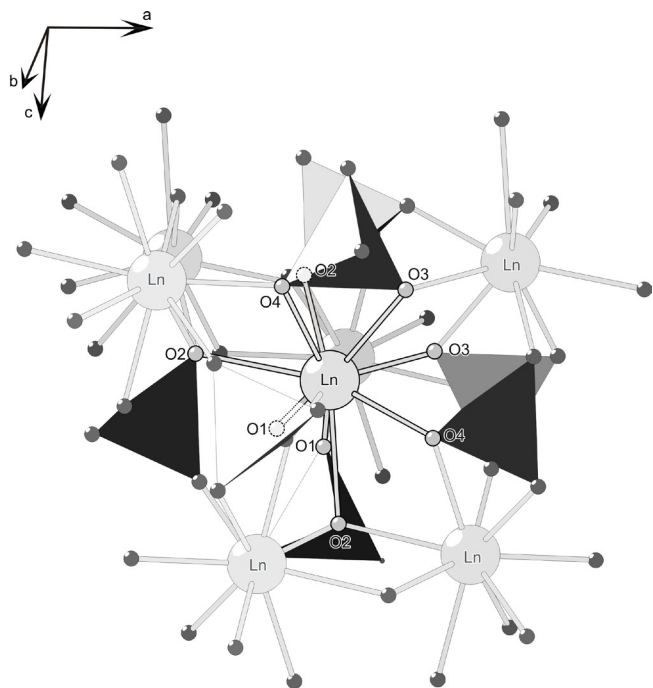


Рис. 1. Расчетный 70-атомный кластер монацита.

$(Ln_nLn_6P_7O_{56})^{56-}$ , Ln = Ce, Nd, Sm. PO<sub>4</sub> изображены в виде тетраэдров, LnO<sub>9</sub> – в виде соединенных между собой атомов (шаров).

ставляет собою “расширенный кластер” [5], состоящий из основной центральной части, являющейся объектом исследования, и атомов еще нескольких координационных сфер, образующих оболочку, атомам которой присваивался потенциал центральных атомов. В кластере  $(Ce_nCe_6P_7O_{56})^{56-}$  заряды и конфигурации граничных атомов O задавались эквивалентными таковым в центральном полиэдре. В обоих кластерах учтены основные особенности структуры ближнего порядка монацита: наличие четырех O1–O4 структурно-неэквивалентных типов кислорода (O1, O3, O4 координированы тремя и O2 – четырьмя катионами); наличие полиэдров CeO<sub>9</sub>, связанных общими ребрами в цепи в направлении оси *b*, в каждом из которых содержится по два атома O1, O3, O4 и по три O2, и изолированных CeO<sub>9</sub>, имеющих общие ребра с полиэдрами соседних цепей; наличие тетраэдров PO<sub>4</sub>, в каждом из которых содержатся атомы O1–O4; наличие связи полиэдра LnO<sub>9</sub> с семью тетраэдрами PO<sub>4</sub>. Расчетные 70- и 137-атомные кластеры различаются количеством (три и пять, соответственно) координационных сфер центрального атома.

Сравнение результатов расчета, проведенных для этих кластеров, показало их близость; незначительные различия спектров связаны с некоторым перераспределением плотности состояний при сохранении энергетического положения основных пиков; эффективные заряды атомов совпадают в пределах 0.05 e; значения ширины 2p-полосы кислоро-

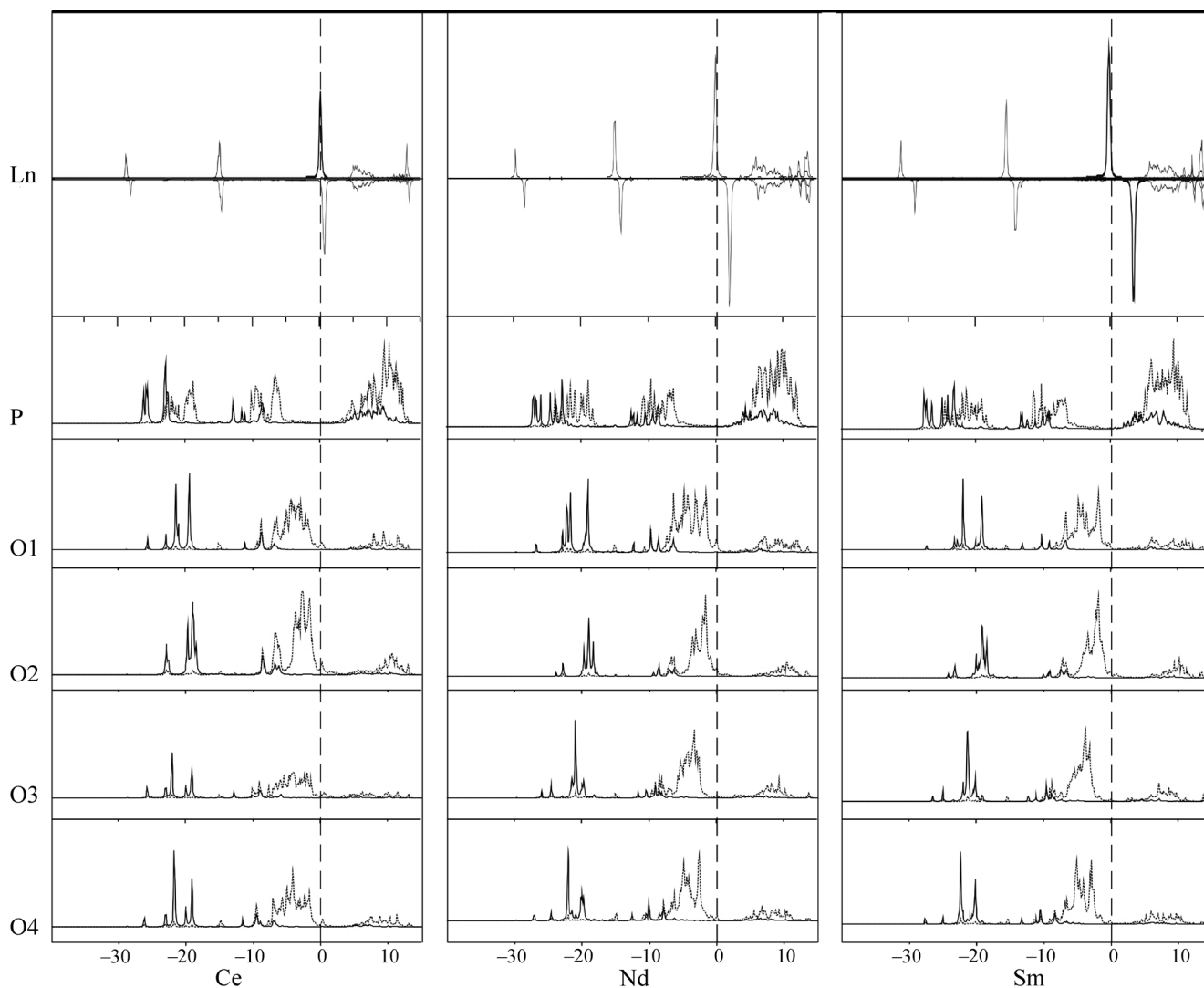
да различаются незначительно (9.8 эВ для 137-атомного и 10.2 эВ для 70-атомного кластеров). В связи с этим, а также исходя из целесообразности минимизации машинного времени, для расчетов NdPO<sub>4</sub> и SmPO<sub>4</sub> использованы 70-атомные кластеры.

**Электронная структура LnPO<sub>4</sub> (Ln = Ce, Nd, Sm).** Спектры парциальной плотности электронных состояний атомов Ln, O центральных полиэдров LnO<sub>9</sub>, в кластерах и атомов P из их первой координационной сферы приведены на рис. 2. Валентная полоса ортофосфатов образована 2s, 2p-состояниями атомов O, как обычно в оксидах. К ним примешиваются P 3s, 3p-орбитали, что отражает эффекты ковалентного связывания атомов P и O и определяет основные закономерности строения валентной полосы. К состояниям кислорода примешиваются также орбитали Ln 5s, 5p, 4f, 6s, 6p. Потолок валентной зоны образован O2p и Ln4f-орбиталями, состояния нижней части зоны проводимости – Ln5d- и P3s, 3p-орбиталями. Спектры плотности электронных состояний неэквивалентных атомов кислорода O1–O4 различны. Так, 2p-состояния атомов O1, O2 существенно перекрываются по энергии с 4f-состояниями атомов Ln; 2p-O1, O4 – с 3p-орбиталями атомов P. Корректность выполненных расчетов продемонстрирована нами ранее на основе сопоставления рассчитанных спектров плотности валентных состояний с экспериментальными рентгенофотоэлектронными спектрами синтетических ортофосфатов и природного монацита [2].

Спектры плотности состояний ортофосфатов закономерно изменяются при замене PЗЭ (см. рис. 2): при переходе от Ce к Nd и Sm глубина залегания занятых 4f-состояний PЗЭ в валентной полосе увеличивается приблизительно на 0.5 эВ; их расщепление по спине растет (0.55 для Ce, 2.81 эВ для Nd, 3.72 эВ для Sm); ширина полосы Ln5d-состояний также увеличивается (4.08 для Ce, 5.26 для Nd, 6.27 эВ для Sm); при этом энергетическая щель O2p – Ln5d уменьшается (5.35 для Ce, 4.81 для Nd, 4.72 эВ для Sm). Нескомпенсированный магнитный момент PЗЭ увеличивается от 0.98 для Ce до 3.47 для Sm и 5.72 эВ для Nd, что свидетельствует об увеличении степени поляризации при росте атомного числа центрального катиона. Нижними вакантными состояниями для всех ортофосфатов являются 4f-орбитали PЗЭ. В основных чертах электронное строение атомов Ce, Sm и Nd в ортофосфатах близко к таковому в оксидах и оксифторидах PЗЭ [3, 6].

Энергетический спектр фосфорно-кислородной подрешетки LnPO<sub>4</sub> изменяется при замене катиона PЗЭ, в частности, ширина полосы 2pO1 составляет 7.31 для CePO<sub>4</sub>, 7.68 для NdPO<sub>4</sub> и 7.97 эВ для SmPO<sub>4</sub>; увеличение ширины данной полосы в ряду Ce→Nd→Sm может быть следствием роста ковалентного смешивания орбиталей P–O1.

Количественной мерой степени ковалентности химической связи является заселенность перекры-



**Рис. 2.** Парциальные спектры плотности электронных состояний атомов Ce, Sm, Nd, P и кислорода O1–O4 по данным расчета кластеров  $(Ln_nLn_6P_7O_{56})^{56-}$ , Ln = Ce (а), Nd (б), Sm (в).

Пунктир – s-состояния (Ln6s, O2s, P3s); сплошная линия – p- и d-состояния (Ln6p, 2p, P3p, Ln5d); жирная сплошная линия – 4f-состояния PЗЭ (положительные значения – спин вверх, отрицательные значения – спин вниз). Вертикальная пунктирная линия – уровень Ферми.

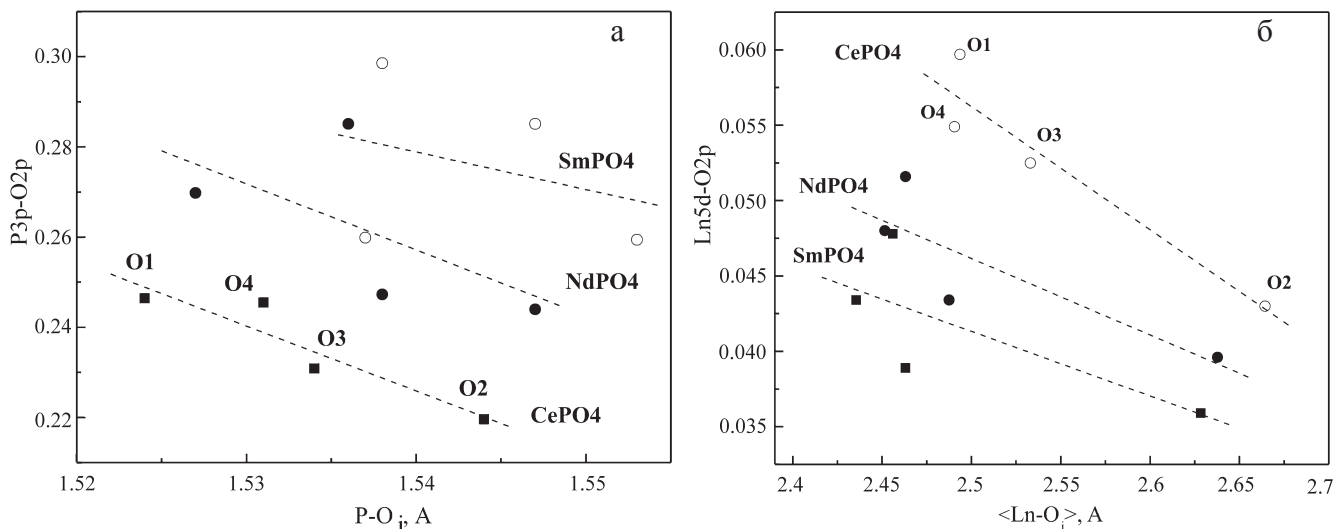
вания орбиталей, формирующих валентную оболочку соединения. В табл. 1 приведены расчетные значения заселенности перекрывания орбиталей PЗЭ и фосфора с 2s-, 2p-орбиталями неэквивалентных атомов кислорода (указаны только орбитали, значения заселенности перекрывания которых превышают 0.01e) и их усредненные значения, характеризующие среднюю степень ковалентности связи в тетраэдрах PO<sub>4</sub> и полиэдрах LnO<sub>9</sub>. Анализ усредненных значений показывает, что наибольший вклад в ковалентную связь P–O дает перекрывание орбиталей P3p–O2p, в связь Ln–O – перекрывание Ln5d–O2p, Ln5d–O2s, Ln6p–O2s. В ряду Ce→Nd→Sm ковалентная составляющая связи Ln–O уменьшается; это согласуется, в частности, с заключением [6] об уменьшении степени участия 4f-состояний в хими-

ческой связи с увеличением атомного номера лантаноида. В отличие от подрешетки PЗЭ, в фосфорно-кислородной подрешетке происходит заметное увеличение ковалентной составляющей связи P–O, что проявляется в росте усредненной по типам кислорода заселенности перекрывания как P3p–O2p, так и P3s–O2p-состояний.

Анализ химической связи катионов с неэквивалентными типами кислорода воспроизводит известную тенденцию уменьшения степени ковалентности связи с увеличением межатомных расстояний; этот эффект проявляется в каждом из ортофосфатов как для связи фосфор-кислород, так и для связи PЗЭ-кислород (рис. 3). В то же время изменения характеристик связи P–O<sub>i</sub> и Ln–O<sub>i</sub> в ряду Ce→Nd→Sm (рост заселенности перекрывания

**Таблица 1.** Нормированные на одну связь заселенности перекрывания орбиталей Ln–O и P–O в LnPO<sub>4</sub> (Ln = Ce, Nd, Sm)

Соединение, катион, орбиталь		Заселенности перекрывания орбиталей Ln–O <sub>i</sub> и P–O <sub>i</sub> и их средние значения для 9 и 4 связей в полиэдрах LnO <sub>9</sub> и PO <sub>4</sub> , e									
		O1		O2		O3		O4		Средние по O <sub>i</sub> в полиэдрах	
		2s	2p	2s	2p	2s	2p	2s	2p	2s	2p
CePO <sub>4</sub>	Ce-5d	0.0262	0.0597	0.0176	0.0430	0.0252	0.0525	0.0258	0.0549	0.0259	0.0515
	Ce-4f	0.0026	0.0149	0.0015	0.0119	0.0018	0.0124	0.0028	0.0147	0.0024	0.0133
	P-3s	-0.0393	0.1248	-0.0382	0.1233	-0.0642	0.1014	-0.0394	0.1301	-0.0453	0.1199
	P-3p	-0.0197	0.2464	-0.0265	0.2196	-0.0333	0.2309	-0.0229	0.2455	-0.0256	0.2356
	Ce-6p	0.0222	0.0089	0.0194	-0.0008	0.0568	0.0114	0.0285	0.0016	0.0335	0.0046
NdPO <sub>4</sub>	Ce-6s	0.0111	0.0133	0.0020	0.0156	0.0196	0.0100	0.0055	0.0121	0.0093	0.0131
	Nd-5d	0.0275	0.0516	0.0196	0.0396	0.0272	0.0434	0.0280	0.0480	0.0280	0.0450
	Nd-4f	0.0012	0.0080	0.0008	0.0071	0.0015	0.0057	0.0016	0.0070	0.0014	0.0070
	P-3s	-0.0456	0.1352	-0.0440	0.1320	-0.0421	0.1337	-0.0480	0.1468	-0.0449	0.1369
	P-3p	-0.0295	0.2698	-0.0358	0.2440	-0.0297	0.2473	-0.0314	0.2851	-0.0316	0.2616
SmPO <sub>4</sub>	Nd-6p	0.0193	-0.0010	0.0226	0.0049	0.0220	-0.0063	0.0255	-0.0041	0.0252	-0.0009
	Nd-6s	0.0103	0.0106	0.0039	0.0144	0.0094	0.0099	0.0050	0.0083	0.0073	0.0112
	Sm-5d	0.0278	0.0478	0.0204	0.0359	0.0279	0.0389	0.0281	0.0434	0.0285	0.0409
	Sm-4f	-0.0003	0.0004	-0.0001	0.0022	0.0001	0.0023	0.0000	0.0019	-0.0001	0.0018
	P-3s	-0.0490	0.1411	-0.0461	0.1377	-0.0438	0.1377	-0.0498	0.1498	-0.0472	0.1416
	P-3p	-0.0358	0.2851	-0.0383	0.2594	-0.0313	0.2599	-0.0350	0.2986	-0.0351	0.2758
	Sm-6p	0.0203	0.0012	0.0224	0.0041	0.0190	-0.0085	0.0256	-0.0066	0.0247	-0.0017
Sm-6s	0.0095	0.0115	0.0049	0.0124	0.0095	0.0088	0.0065	0.0060	0.0080	0.0100	

**Рис. 3.** Значения заселенности перекрывания 2p-орбиталей атомов кислорода O1–O4 с 3p-орбиталями атомов фосфора в зависимости от величины внутритетраэдрических расстояний P–O<sub>i</sub> (а) и с 5d-орбиталями РЗЭ в зависимости от величины средних расстояний <Ln–O<sub>i</sub>> в полиэдрах LnO<sub>9</sub> (б).

Для CePO<sub>4</sub> указаны соответствующие типы неэквивалентных атомов кислорода. Пунктир – линейная аппроксимация данных.

P–O<sub>i</sub> и уменьшение заселенности перекрывания Ln–O<sub>i</sub>) не могут быть объяснены только изменением межатомных расстояний и являются, очевидно, следствием закономерных изменений электронной структуры лантаноида.

Вычисленные значения эффективных зарядов атомов и суммарный заряд формульной единицы представлены в табл. 2. Значения эффективного заряда фосфора несколько уменьшаются при переходе от ортофосфата церия к ортофосфату самария;

этот факт свидетельствует об уменьшении ионной составляющей связи и согласуется с ростом ковалентной составляющей (ростом заселенности перекрывания) связи P–O. Значения эффективных зарядов РЗЭ ряду Ce→Nd→Sm уменьшаются, однако, как показано выше, при этом имеет место также уменьшение степени ковалентности связи Ln–O. Из табл. 2 видно, что в целом соединение становится менее ионным: степень ионности, рассчитанная как отношение суммарного заряда катионов к их сум-



**Таблица 2.** Эффективные заряды атомов, суммарный заряд формульной единицы и степень ионности химической связи в в  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$ )

Соединение	Эффективные заряды атомов, e						Суммарный заряд, e	Степень ионности
	Ln	P	O1	O2	O3	O4		
$\text{CePO}_4$	2.1363	2.6875	-1.2381	-1.1885	-1.2585	-1.1493	0.0106	0.602
$\text{NdPO}_4$	2.0476	2.6824	-1.1733	-1.1831	-1.2234	-1.1652	-0.015	0.591
$\text{SmPO}_4$	1.9566	-2.6793	-1.1449	-1.1385	-1.2018	-1.1679	0.0172	0.579

марному формальному заряду, снижается (табл. 2). Заряды неэквивалентных атомов кислорода несколько различны: для всех ортофосфатов наибольшим зарядом обладают атомы O1, которые, как показано выше, обладают и высокой ковалентной составляющей связи с P и Ln; эти атомы расположены наиболее близко к катионам. Отметим, что значения суммарного заряда формульной единицы  $\text{LnPO}_4$  порядка 0.01–0.02 e свидетельствует о корректности проведенных расчетов.

**Проблема радиационной стойкости монацита.** Большое число публикаций посвящено анализу причин значительных различий радиационных свойств минералов (см., например, обзор [8]). В работе [18] для бинарных соединений были предложены температурный и ионно-ковалентный критерии радиационной аморфизуемости. В их основе лежат эмпирически установленные закономерности снижения радиационной стойкости материала с ростом отношения  $T_c/T_m$  ( $T_c$  – температура отжига треков продуктов распада, т.е. рекристаллизации,  $T_m$  – температура плавления) и с уменьшением ионности химической связи соединения. Данный подход ограничен простыми бинарными соединениям и плохо применим к сложным минералам. В работе [10] предложен структурно-топологический критерий аморфизуемости; его смысл состоит в том, что стабилизация аморфного состояния возможна только в структуре, обладающей достаточной “структурной свободой” для аккомодации аперриодичности; предложен алгоритм расчета зависящего от вида и способа сочленения структурных единиц геометрического параметра “структурной свободы”. Пример выполнения данного критерия – известный факт сохранения кристалличности в плотно упакованных структурах при облучении; структуры с меньшей плотностью упаковки, содержащие направленные связи, легче поддаются аморфизации. Ограничение геометрического подхода состоит в игнорировании эффектов химического состава; известно, что изоструктурные соединения часто сильно различаются по радиационной стойкости. В работе [25] предложен критерий аморфизуемости с позиций стеклообразующей способности материала; в расчете параметра аморфизации использованы как геометрические характеристики структуры, так и заряды и межатомные расстояния катион-кислород и температура фазового перехода. В работах [13, 24] на основе анализа природы химической связи в неметаллах сделано заклю-

чение о том, что эффективность термовосстановления структуры и радиационная стойкость определяются конкуренцией короткодействующих ковалентных и дальнедействующих ионных взаимодействий между атомами; преобладание первых приводит к стабилизации неупорядоченного состояния в цирконе, перовските и др., преобладание вторых – к упорядочению в высоко-ионных соединениях  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$  и др. В работе [24] подчеркивается важная роль сеткообразующей способности катиона в процессе аморфизации; существенно более высокую радиационную стойкость фосфатов по сравнению с силикатами авторы объясняют невозможностью построения в них подобной силикатам трехмерной ковалентной сетки связей за счет наличия “двойной” связи P–O. Влияние природы химической связи на радиационную стойкость в рядах родственных соединений прослежено в работе [13] на примере пирохлора и дефектного флюорита; на основании квантовохимических расчетов авторы связали наблюдаемое снижение критической температуры аморфизации и рост радиационной стойкости в ряду  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  с уменьшением ковалентности связи катиона  $\text{Sn-O} \rightarrow \text{Hf-O} \rightarrow \text{Zr-O}$ ; влияние второго катиона (замена La на Y) оказывается менее значимым. Подчеркивается, что определение ионности/ковалентности связи по разности электроотрицательностей может приводить к неверным результатам; корректная характеристика типа химической связи может быть проведена только на основе экспериментальных или расчетных данных об электронной структуре соединения.

Сохранение кристаллической структуры монацитов при радиационном воздействии связывают [14–16] с процессами термического залечивания повреждений при температурах, более низких по сравнению с таковыми для силикатов: критическая температура аморфизации  $T_c$  (температура, выше которой аморфизация становится невозможной) составляет порядка 180°C для природного монацита и 1065°C для циркона (по данным лабораторного облучения ионами  $\text{Kr}^+$  [16]). Для моноклинных ортофосфатов La, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd температура  $T_c$  варьирует от 60 до 146, 145, 199, 206 и 212°C, соответственно; в то время как для тетрагональных фосфатов Sc, Y, Tb, Tm, Yb и Lu – от 204 до 239, 272, 290, 297 и 304°C, соответственно [14]. Различие температур для разных структур интерпретировано авторами в рамках структурно-топологической модели

радиационной стойкости, при этом причины значительных вариаций  $T_c$  в пределах одного структурного типа не ясны.

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что основным эффектом изменения электронного строения в ряду  $CePO_4 \rightarrow NdPO_4 \rightarrow SmPO_4$  является увеличение степени ковалентности связи P–O с ее уменьшением для Ln–O и общим снижением ионной составляющей химической связи – уменьшением эффективных зарядов как катионов, так и всех типов кислородов. В рамках предположения о том, что радиационная стойкость определяется конкуренцией короткодействующих ковалентных и дальнедействующих ионных взаимодействий [13, 24], для ортофосфатов можно констатировать, что с ростом атомного номера РЗЭ возрастает роль первых и уменьшается роль вторых. Это явление, по-видимому, приводит к наблюдаемому в эксперименте росту  $T_c$  от 60 для  $LaPO_4$  до 199°C для  $SmPO_4$  [14] и снижению радиационной стойкости этих ортофосфатов. Установлено, что возрастание роли ковалентных взаимодействий происходит исключительно за счет фосфорно-кислородной подрешетки, тогда как подрешетка РЗЭ становится менее ковалентно-связанной. Данный результат показывает различную роль Р и РЗЭ-подрешеток в формировании радиационных свойств и свидетельствует о необходимости проведения детальных исследований электронной структуры соединений для предсказания их свойств. В частности, неправомерно рассматривать в ортофосфатах тетраэдры  $PO_4$  в качестве неизменных “строительных единиц”; их электронное строение претерпевает существенные изменения и может приводить к изменению свойств соединений.

**Выводы.** Отработана методика моделирования ортофосфатов РЗЭ (найлены оптимальные параметры расчета и размеры минимально достаточного кластера); проанализированы особенности электронного строения катионов Ce, Nd, Sm; выявлены различия неэквивалентных атомов кислорода в структуре ортофосфатов РЗЭ; в качестве количественных характеристик ковалентности и ионности химической связи использованы заселенности перекрывания валентных орбиталей и эффективные заряды катионов; определены закономерности их изменения при вариациях РЗЭ. Полученные данные сопоставлены с данными по критической температуре аморфизации ортофосфатов; предположено, что причинами снижения радиационной стойкости в ряду  $CePO_4 \rightarrow NdPO_4 \rightarrow SmPO_4$  является увеличение степени ковалентности связи P–O с ее уменьшением для Ln–O и общим снижением ионности связи в соединении.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН № 12-М-235-2063 и при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00035 в Цен-

тре коллективного пользования “Геоаналитик” УрО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вотьяков С.Л., Щанова Ю.В., Хиллер В.В.* Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микронзондового датирования / Под ред. Н.П. Юшкина. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2011. 340 с.
2. *Вотьяков С.Л., Щанова Ю.В., Хиллер В.В. и др.* Спектроскопия и физика монацита: состояние и перспективы использования в решении геохронологических проблем Урала // Литосфера. 2012. № 4. С. 158–172.
3. *Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л.* Квантовая химия твердого тела. М.: Наука, 1984. 304 с.
4. *Рыжков М.В.* Новый метод вычисления эффективных зарядов на атомах в молекулах, кластерах и твердых телах // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39, № 6. С. 1134–1139.
5. *Рыжков М.В., Денисова Т.А., Зубков В.Г., Максимова Л.Г.* Электронное строение и химическая связь в гексацианоферрате свинца // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. С. 1123–1131.
6. *Рыжков М.В., Доценко В.П., Батезат О.Ю. и др.* Электронное строение фторборатов, активированных редкоземельными элементами // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32, № 5. С. 9–16.
7. *Averill F.V., Ellis D.E.* An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations: Applications to  $FeCl_3$  // Chem. Phys. 1977. V. 59. P. 6412–6418.
8. *Ewing R. C., Meldrum A., Wang L. et al.* Radiation Effects in Zircon // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. V. 53. P. 387–425.
9. *Harrison T. M., Catlos E. J., Montel J.* U-Th-Pb Dating of Phosphate Minerals // In: Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2002. V. 48. P. 524–558.
10. *Hobbs L.W.* Topology and geometry in the irradiation-induced amorphization of insulators // Nucl. Instr. Meth. 1994. B91. P. 30–42.
11. *Gunnarsson O., Lundqvist B.I.* Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by the spin-density-functional formalism // Phys. Rev. B. 1976. V. 13, № 10. P. 4274–4298.
12. *Lu F., Shen Y., Sun X. et al.* Size dependence of radiation-induced amorphization and recrystallization of synthetic nanostructured  $CePO_4$  monazite // Acta Materialia. 2013. V. 61. P. 2984–2992.
13. *Lumpkin G.R., Chakoumakos B.C.* Chemistry and radiation effects of thorite-group minerals from the Harding pegmatite, Taos County, New Mexico // American Mineralogist. 1988. V. 73. P. 1405–1419.
14. *Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C.* Displacive radiation effects in the monazite- and zircon-structure orthophosphates // Phys. Rev. B. 1997. V. 56, № 21. P. 13805–13804.
15. *Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C.* A Comparison of Radiation Effects in Crystalline  $ABO_4$ -Type Phosphates and Silicates // Mineralogical Magazine. 2000. V. 64. P. 185–194.
16. *Meldrum A., Boatner L.A., Weber W.J., Ewing R.C.* Ra-

- diation damage in zircon and monazite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. V. 62. P. 2509–2520.
17. *Nasdala L., Ruschel K., Rhede D. et al.* Phase decomposition upon alteration of radiation-damaged monazite-(Ce) from Moss, Ostfold, Norway // *Chimia*. 2010. V. 64, № 10. P. 705–711.
  18. *Naguib H.M., Kelly R.* Criteria for bombardment-induced structural changes in non-metallic solids // *Radiation Effects*. 1975. V. 25. P. 1–12.
  19. *Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N.* Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures // *American Mineralogist*. 1995. V. 80. P. 21–26.
  20. *Schlenz H., Heuser J., Neumann A. et al.* Monazite as a suitable actinide waste form // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2013. V. 228, № 3. P. 113–123.
  21. *Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Deutsch A., Scharer U.* Microstructure of 24–1928 Ma concordant monazites; implications for geochronology and nuclear waste deposits // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68, № 11. P. 2517–2527.
  22. *Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Ingrin J.* Contrasting response of ThSiO<sub>4</sub> and monazite to natural irradiation // *Eur. J. Min.* 2007. V. 19. P. 7–14.
  23. *Spear F.S., Pyle J.M.* Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks // *Rev. Mineral. Geochem.* 2002. V. 48. P. 293–335.
  24. *Trachenko K., Dove M.T., Geisler T. et al.* Radiation damage effects and percolation theory // *J. Phys. Condens. Matter*. 2004. V. 16. P. S2623–S2627.
  25. *Wang S.X., Wang L.M., Ewing R.C., Doremus R.H.* Ion beam-induced amorphization and glass formation in MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. I. Experimental and theoretical basis // *J Non-Cryst Solids*. 1998. V. 238. P. 198–213.
  26. *Wang S.X., Wang L.M., Ewing R.C., Doremus R.H.* Ion beam-induced amorphization and glass formation in MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. II. Empirical model // *J Non-Cryst Solids*. 1998. V. 238. P. 214–224.